

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Т.Н. Замыслова, О.В. Ведищева

**СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ
И СПЕЦВОДООЧИСТКИ НА АЭС»**

Часть II

**МЕТОДЫ ВОДОПОДГОТОВКИ.
ХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НА АЭС**

Учебно-методическое пособие

Севастополь
СевГУ
2020

УДК [628.16:621.311.25] (076.5)
ББК 31.46я73
З-26

Р е ц е н з е н т:

Ю.А. Омельчук - кандидат химических наук, доцент,
директор Института ядерной энергии и промышленности
Севастопольского государственного университета

Замыслова Т.Н.

З-26 Сборник лабораторных работ по дисциплине «Технология водоподготовки и спецводоочистки на АЭС». Ч. 2. Методы водоподготовки. Химический контроль на АЭС: учеб.-метод. пособие / Т.Н. Замыслова, О.В. Ведищева. – Севастополь: СевГУ, 2020. – 54 с.

В сборнике приведены методики выполнения лабораторных работ по дисциплине «Технология водоподготовки и спецводоочистки на АЭС» по разделам «Методы водоподготовки» и «Химический контроль на АЭС».

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению 18.03.01 Химическая технология.

УДК [628.16:621.311.25] (076.5)
ББК 31.46я73

Учебное пособие рассмотрено и утверждено на заседании кафедры «ХиХТ», протокол № 1 от 16 сентября 2019 г.

Рекомендовано к изданию на заседании ученого совета Института ядерной энергии и промышленности, протокол № 3 от 24 октября 2019 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

На АЭС вода используется в качестве сырья для получения пара в парогенераторах, в качестве теплоносителя в контурах, в теплообменниках и тепловых сетях, в качестве охладителя в конденсаторах турбин и других установках. Однако в своем исходном состоянии природная вода не может быть использована из-за наличия разнообразных примесей, которые могут отрицательно повлиять на работу оборудования. В связи с этим природная вода проходит несколько ступеней очистки.

Лабораторные работы по курсу «Технология водоподготовки и спецводоочистки на АЭС» дают возможность разобраться в сущности процессов, происходящих при обработке воды, оценить их эффективность, овладеть основными методиками определения эксплуатационных показателей ее качества, а также методиками проведения входного контроля реагентов и материалов, применяемых при обработке воды.

Перед каждой лабораторной работой необходимо проработать по рекомендуемой литературе теоретические разделы, ознакомиться с целью лабораторной работы, методикой ее проведения, подготовиться к ответам на контрольные вопросы, заполнить журнал по лабораторной работе.

Отчет по выполненной работе оформляется окончательно в лаборатории. Защита отчета проводится не позднее следующего лабораторного занятия. При положительных ответах на контрольные вопросы лабораторная работа подписывается преподавателем и зачитывается.

МЕТОДЫ ВОДОПОДГОТОВКИ

ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДОМ ИЗВЕСТКОВАНИЯ

Лабораторная работа № 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

Известкование применяется для снижения щёлочности (декарбонизации) исходной воды, одновременного уменьшения жёсткости, сухого остатка, удаления грубодисперсных примесей, соединений железа.

При известковании применяется 5 %-ный раствор известкового молока, получаемый растворением негашеной извести в воде. Требования к извести приведены в ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия. Согласно ГОСТ 9179-77 воздушную негашеную известь подразделяют на три сорта с содержанием основного вещества:

- 1 сорт – не менее 90 %;
- 2 сорт – не менее 80 %;
- 3 сорт – не менее 70 %.

Качество извести определяется по ГОСТ 22688-77 Известь строительная. Методы испытаний.

Опыт 1. Определение содержания основного вещества (оксида кальция) в кальциевой извести

Цель работы: освоить методику определения содержания оксида кальция в кальциевой извести методом кислотно-основного титрования по ГОСТ 22688-77.

Реактивы и оборудование:

- 1. Раствор соляной кислоты, 1 н.
- 2. Индикатор – фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор.
- 3. Цилиндр мерный вместимостью 100-200 см³.
- 4. Колба коническая для титрования вместимостью 250 см³.
- 5. Стекланные кипелки.

Ход работы. Навеску извести массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, наливают 150 см³ дистиллированной воды, добавляют 3 – 5 стекланных бус или оплавленных стекланных палочек длиной 5 – 7 мм, закрывают стеклнной воронкой или часовым стеклом и нагревают 5 – 7 мин до температуры кипения. Раствор охлаждают до температуры 20 – 30 °С, промывают стенки колбы и стеклнную воронку (или часовое стекло) кипяченой дистиллированной водой, добавляют 2 – 3 капли 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина и титруют при постоянном взбалтывании 1 н раствором соляной кислоты до полного обесцвечи-

вания раствора. Титрование считают законченным, если в течение 8 мин при периодическом взбалтывании раствор останется бесцветным.

Титрование следует производить медленно, добавляя кислоту по каплям.

Расчеты и обработка результатов. Содержание оксида кальция в процентах для негашеной извести вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot T_{\text{HCl/CaO}} \cdot 100}{m_{\text{навески}}}, \%$$

где: V_{HCl} – объем раствора 1 н соляной кислоты, пошедшей на титрование, см^3 ; $T_{\text{HCl/CaO}}$ – титр 1 н раствора соляной кислоты по оксиду кальция; $m_{\text{навески}}$ – масса навески извести, г.

Отбор пробы извести, экспериментальное определение объема кислоты, пошедшей на титрование, и расчет содержания оксида кальция выполняют 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Определяют сорт извести в соответствии с требованиями ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия.

Опыт 2. Приготовление раствора известкового молока и определение его концентрации

Цель работы: приготовить раствор известкового молока, установить его точную концентрацию методом кислотно-основного титрования.

Реактивы и оборудование:

1. Раствор соляной кислоты, 1 н.
2. Индикатор – фенолфталеин, 1 %-ный спиртовой раствор.
3. Колба мерная вместимостью 100 см^3 .
4. Колба коническая для титрования вместимостью 250 см^3 .
5. Пипетка Мора вместимостью 10 см^3 .

Ход работы. На основании результатов опыта 1 рассчитывают количество CaO , необходимого для приготовления 100 см^3 5 %-ного раствора известкового молока. При расчете плотность воды и 5 %-ного раствора известкового молока принимают равной 1 г/см^3 .

Готовят раствор растворением рассчитанного количества извести в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Растворение ведут осторожно, т.к. процесс сопровождается выделением тепла. Концентрацию приготовленного раствора определяют по следующей методике.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 переносят 10 см^3 известкового молока, разбавляют дистиллированной водой до объема (50 – 60)

см³, добавляют 3 – 5 капель фенолфталеина и титруют 1 н раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора.

Расчеты и обработка результатов. Концентрацию раствора известкового молока вычисляют по формуле:

$$C_{\%} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{н HCl}} \cdot M_{\text{eq CaO}}}{V_{\text{пр}} \cdot 10}, \%$$

где V_{HCl} – объем раствора 1 н соляной кислоты, пошедшей на титрование, см³;

$C_{\text{н HCl}}$ – нормальная концентрация раствора соляной кислоты, моль экв/дм³;

$M_{\text{eq CaO}}$ – эквивалентная масса оксида кальция;

ρ – плотность раствора известкового молока, г/см³;

$V_{\text{пр}}$ – объем пробы, взятый на анализ, см³.

Отбор проб раствора известкового молока, экспериментальное определение объема кислоты, пошедшей на титрование, и расчет концентрации раствора проводят 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. Для чего применяется известкование? Как и где проводится?
2. Где приведены требования к извести?
3. Как определяется сортность извести по содержанию основного вещества?
4. Как проводится определение содержания оксида кальция в кальциевой извести?
5. Как рассчитывается навеска для приготовления 5 %-ного раствора известкового молока?
6. Как проводится определение концентрации известкового молока?
7. Основные положения титриметрического анализа.

ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДОМ КОАГУЛЯЦИИ

Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА В КОАГУЛЯНТЕ

В качестве коагулятов наибольшее распространение получили сульфаты, хлориды алюминия и железа, их смеси в различных соотношениях.

Соли, образованные многозарядными катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, гидролизуются ступенчато с образованием плохо растворимых гидроксидов.

Образовавшиеся в процессе гидролиза коллоидные золи гидроксидов алюминия и железа коагулируют с образованием агрегатов и более или менее крупных хлопьев.

Качество хлорида железа (III) 6-водного определяется по ГОСТ 4147-74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия. Содержание основного вещества должно составлять не менее 95 %.

Цель работы: освоить методику определения содержания хлорида железа (III) 6-водного методом окислительно-восстановительного титрования по ГОСТ 4147-74.

Реактивы и оборудование:

1. Бюретка вместимостью 25 см³.
2. Колба коническая для титрования вместимостью 250 см³.
3. Пипетки вместимостью 10 см³ и 15 см³.
4. Цилиндр вместимостью 50 см³.
5. Вода дистиллированная.
6. Калий йодистый 20 %-ный раствор, свежеприготовленный.
7. Кислота соляная 10 %-ный раствор.
8. Крахмал растворимый 0,5 %-ный раствор.
9. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный, 0,1 моль экв/дм³ (0,1 н раствор).

Ход работы. Около 0,8000 г коагулянта помещают в коническую колбу, растворяют в 50 см³ воды, прибавляют 10 см³ раствора соляной кислоты, 15 см³ раствора йодистого калия, быстро закрывают колбу пробкой, смоченной раствором йодистого калия, перемешивают и оставляют в темном месте на 10 мин. Затем смывают пробку водой, доводят объем раствора водой до 100 см³ и титруют из бюретки выделившийся йод раствором 5-водного серноватистокислого натрия, прибавляя в конце титрования раствор крахмала.

Одновременно титруют контрольный раствор в таких же условиях с такими же количествами применяемых реактивов.

Расчеты и обработка результатов. Содержание 6-водного хлорида железа (III) в препарате в процентах вычисляют по формуле:

$$\omega_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{(V - V_1) \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{m_{\text{навески}}}, \%$$

где V – объем раствора 5-водного серноватистокислого натрия концентрации точно 0,1 моль экв/дм³, см³;

V_1 – объем раствора 5-водного серноватистокислого натрия концентрации точно 0,1 моль экв/дм³, израсходованный на титрование контрольного раствора, см³;

$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ – масса 6-водного хлорида железа (III), соответствующая 1 см³ раствора 5-водного серноватистокислого натрия концентрации точно 0,1 моль экв/дм³, г (титр 5-водного серноватистокислого натрия концентрации точно 0,1 моль экв/дм³ по 6-водному хлориду железа (III));

$m_{\text{навески}}$ – масса навески, г.

Отбор пробы препарата, экспериментальное определение объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, и расчет содержания 6-водного хлорида железа проводят 3 раза. Контрольный опыт выполняют один раз. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. Что такое коагуляция и для чего применяется?
2. Какие реагенты могут применяться в качестве коагулянтов?
3. На чем основано действие коагулянтов?
4. Напишите реакции гидролиза хлорида железа (III).
5. Как проводится определение содержания хлорида железа (III) в препарате?
6. Напишите уравнения протекающих процессов.
7. Основные положения титриметрического анализа.

Лабораторная работа № 3.

ПРОВЕДЕНИЕ ПРОБНОЙ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Обработка воды для дальнейшего использования ее на теплоэнергетических установках начинается с очистки воды от грубодисперсных и кол-

лоидных примесей, которые могут явиться причиной накипи на поверхностях нагрева.

Коагуляция – это процесс, при котором происходит понижение степени дисперсности коллоидных примесей в результате агломерации их частиц с образованием макрофазы. (Или: коагуляция – физико-химический процесс укрупнения коллоидных частиц за счет их слипания под действием молекулярных сил притяжения).

Образующаяся при коагуляции твердая макрофаза называется *коагулятом*, имеет аморфное строение, отличается малой плотностью и механической прочностью.

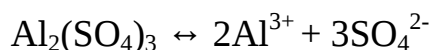
Процесс коагуляции происходит в результате нарушения агрегативной устойчивости коллоидной системы, которая обусловлена тем, что в данном коллоидном растворе все коллоидные частицы имеют одинаковый по знаку электрический заряд. Так как между частицами с одинаковыми по знаку зарядами действуют силы электростатического отталкивания, взаимного соединения частиц не происходит.

Из-за своих малых размеров коллоидная частица в растворе находится в непрерывном движении. Между движущимися заряженными коллоидными частицами (твердой фазой) и раствором возникает электрокинетический потенциал (дзета-потенциал), знак которого зависит от природы вещества, образующего коллоидный раствор. Содержащиеся в природных водах гуминовые кислоты и кремниевая кислота характеризуются отрицательным дзета-потенциалом, т.е. коллоидные частицы этих веществ заряжены отрицательно по отношению к жидкости.

Если к коллоидному раствору с отрицательным дзета-потенциалом добавить другой коллоидный раствор с положительным дзета-потенциалом, то коллоидные частицы лишатся электрических зарядов, а значит, и сил взаимного отталкивания. При этом происходит нейтрализация противоположных зарядов коллоидных частиц, их агломерация и образование частиц больших размеров (мицелл).

Реагенты, добавляемые к воде для осуществления коагуляции, называются коагулянтами.

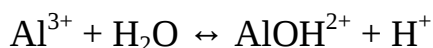
Наибольшее распространение получили $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeSO_4 . Например, при добавлении в воду сульфата алюминия происходит его полная диссоциация:

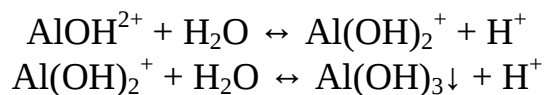


Вода, как известно, частично диссоциирована:



В результате взаимодействия ионов алюминия с водой (ионами OH^-) происходит гидролиз:





и образуется коллоидный раствор, дзета-потенциал которого положителен.

Наличие гидроксида алюминия дополнительно и в большой степени способствует образованию крупных агрегатов (мицелл). На рисунке 1 показан механизм образования таких агрегатов при коагуляции. Частицы гидроксида алюминия 2 сорбируются на поверхности взвешенных в воде частиц 1, одновременно притягивая к себе более мелкие частицы гуминовых веществ 3, и, соединяясь между собой, захватывают воду 4.

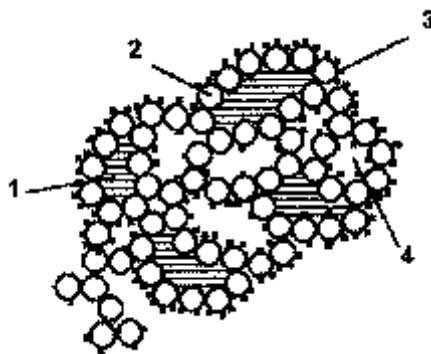


Рисунок 1. Схема образования хлопьев при коагуляции

Процесс гидролиза, как видно из уравнений реакций, сопровождается снижением концентрации OH^- -ионов и повышением концентрации ионов H^+ . Поэтому для достижения полноты гидролиза необходимо восполнять убыль OH^- -ионов, иначе говоря, поддерживать оптимальное значение pH раствора.

На практике при определении режима коагуляции следует решить две задачи:

- 1) определение дозы коагулянта, необходимой для возможно полного снижения коллоидных примесей в обрабатываемой воде;
- 2) установление оптимального значения pH, при котором необходимо проводить процесс коагуляции.

Эти задачи решаются опытным путем – проведением пробной коагуляции.

Цель работы: приобрести навыки обработки воды методом коагуляции, практически освоить методику удаления коллоидных примесей из воды, используемую в теплоэнергетических установках.

Реактивы и оборудование:

1. Раствор кислоты HCl, 0,01 н.
2. Индикаторы: спиртовой раствор фенолфталеина и водный раствор ализаринового красного.

3. Раствор сульфата алюминия, 1 %-ный.
4. Цилиндр мерный вместимостью 500 см³.
5. Колба коническая вместимостью 1000 см³.
6. Электроплитка или электрическая водяная баня.
7. Колба коническая для титрования вместимостью 250 см³.
8. Термометр.
9. Стакан химический вместимостью 200-500 см³, воронка.
10. Пипетка Мора вместимостью 20 см³.

Ход работы.

Проведение коагуляции. Отбирают в стакан 200 см³ обрабатываемой воды, нагревают на водяной бане до температуры 40 ± 1 °С. Затем добавляют в стакан 2 см³ раствора коагулянта (1 %-ный Al₂(SO₄)₃), осторожно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин и оставляют в покое в течение 30 мин при той же температуре. За это время выполняют определение общей щелочности исходной воды.

После обработки воды коагулянтом полученный раствор отфильтровывают, стараясь осторожно сливать в воронку отстоявшуюся в колбе жидкость, и только к концу фильтрования перенести на фильтр коагулят (осадок).

Определяют общую щелочность осветленной воды.

Определение щелочности. Отбирают пипеткой Мора 20 см³ воды и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 250 см³. Добавляют 3-4 капли раствора фенолфталеина и при появлении розового окрашивания титруют раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Отмерив расход кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином (V_{ф/ф}), вводят в ту же колбу 3-4 капли раствора ализаринового красного и продолжают титровать до перехода окраски от фиолетовой к желтой. Вновь отмечают расход кислоты, пошедшей на титрование с ализариновым красным (V_{а/к}).

Титрование ведут при интенсивном перемешивании жидкости, а кислоту прибавляют по каплям.

Расчет общей щелочности ведут по суммарному количеству раствора кислоты, пошедшей на титрование с индикаторами фенолфталеином и ализариновым красным по формуле

$$\text{Щ}_0 = \frac{V_{\text{т}} \cdot C_{\text{н}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}},$$

где Щ₀ – величина общей щелочности в мг-экв/дм³;

V_т = V_{ф/ф} + V_{а/к} – расход кислоты на титрование, см³;

C_н – нормальная концентрация кислоты;

V_{пробы} – объем пробы, взятой на титрование, см³.

Экспериментальное определение объема кислоты, пошедшей на титрование, и расчет общей щелочности проводят 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную погрешность анализа.

Расчеты и обработка результатов. Дозу коагулянта определяют по формуле

$$d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = (\text{Щ}_{\text{исх}} - \text{Щ}_{\text{осв}}) \cdot 113, \text{ мг/дм}^3$$

где $\text{Щ}_{\text{исх}}$ и $\text{Щ}_{\text{осв}}$ – щелочность воды до и после коагуляции, мг-экв/дм³; 113 – эквивалентная масса сульфата алюминия.

Добавку щелочи $\text{Щ}_{\text{д}}$ или кислоты $K_{\text{д}}$, мг-экв/дм³, для поддержания оптимального значения pH определяют по формуле:

$$\text{Щ}_{\text{д}} = \text{Щ}_{\text{min}} - \text{Щ}_{\text{исх}} \quad \text{или} \quad K_{\text{д}} = \text{Щ}_{\text{исх}} - \text{Щ}_{\text{min}}$$

где

$$\text{Щ}_{\text{min}} = \frac{d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{113} + 0,4, \text{ мг-экв/дм}^3$$

Погрешность определения дозы коагулянта, мг/дм³, можно рассчитать по формуле

$$\begin{aligned} \Delta d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} &= \pm \sqrt{\left(\frac{\partial d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{\partial \text{Щ}_{\text{исх}}} \cdot 113 \right)^2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_{\text{исх}}}^2 + \left(\frac{\partial d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{\partial \text{Щ}_{\text{осв}}} \cdot 113 \right)^2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2} = \\ &= \pm 113 \cdot \sqrt{\Delta_{\text{Щ}_{\text{исх}}}^2 + \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2} \end{aligned}$$

Погрешность определения Щ_{min} можно принять, мг-экв/дм³:

$$\Delta \text{Щ}_{\text{min}} = \sqrt{\Delta_{\text{Щ}_{\text{исх}}}^2 + \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2}$$

Погрешность определения добавок щелочи или кислоты в исходную воду при коагуляции, мг-экв/дм³:

$$\Delta \text{Щ}_{\text{д}} (\Delta K_{\text{д}}) = \sqrt{2 \cdot \Delta_{\text{Щ}_{\text{исх}}}^2 + \Delta_{\text{Щ}_{\text{осв}}}^2}$$

Результаты определений сводят в таблицу.

Таблица

Результаты определений при проведении пробной коагуляции

Определяемая величина		Погрешность	
Наименование, обозначение, размерность	Численное значение	Обозначение, размерность	Численное значение
Общая щелочность исходной воды $\text{Щ}_{\text{исх}}$, мг-экв/дм ³		$\Delta \text{Щ}_{\text{исх}}$, мг-экв/дм ³	
Общая щелочность осветленной воды $\text{Щ}_{\text{осв}}$, мг-экв/дм ³		$\Delta \text{Щ}_{\text{осв}}$, мг-экв/дм ³	
Доза коагулянта $d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, мг/дм ³		$\Delta d_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$, мг/дм ³	
Минимальная щелочность Щ_{min} , мг-экв/дм ³		$\Delta \text{Щ}_{\text{min}}$, мг-экв/дм ³	
Добавка щелочи (кислоты) $\text{Щ}_{\text{д}}$ ($\text{К}_{\text{д}}$), мг-экв/дм ³		$\Delta \text{Щ}_{\text{д}}$ ($\Delta \text{К}_{\text{д}}$), мг-экв/дм ³	

Контрольные вопросы

1. Дайте определение коагуляции. Для чего применяют коагуляцию воды? Что такое коагулят?
2. Сущность метода коагуляции.
3. Что такое дзета-потенциал? Какой величиной дзета-потенциала характеризуются коллоидные примеси природных вод?
4. Реакции, протекающие при добавлении в воду коагулянтов.
5. Как изменяется величина щелочности при коагуляции и почему?
6. Какие задачи решаются при проведении пробной коагуляции?
7. Методика проведения пробной коагуляции.
8. Для чего коагуляцию проводят при нагревании воды до 40 °С?
9. Методика определения общей щелочности. Как рассчитывается общая щелочность?
10. Как рассчитывается доза коагулянта, величина добавки щелочи или кислоты?

ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Лабораторная работа № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ

Цель работы: определить тип ионообменной смолы, а также некоторые свойства ионитов, сделать вывод о соответствии ионита требованиям качества по определяемым свойствам.

Опыт 1. Определение типа смолы

Реактивы и оборудование:

1. Стаканы химические.
2. Раствор фенолфталеина.
3. Раствор NaHCO_3 , насыщенный.
4. Раствор метилоранжа.
5. Раствор HCl , 5%-ный.
6. Раствор NaOH , 5%-ный.

Ход работы.

1. Пробу ионита объемом $1-2 \text{ см}^3$ поместить в стакан, добавить 1-2 капли раствора фенолфталеина. Если гранулы ионита при нанесении на них раствора фенолфталеина окрасились в красный цвет, то ионит является анионитом в ОН-форме.

Если при обработке раствором фенолфталеина ионит не дает никакой реакции, продолжить определение по пункту 2.

2. Пробу ионита объемом $1-2 \text{ см}^3$ поместить в стакан, добавить 10 см^3 насыщенного раствора натрия углекислого кислого. Если при обработке ионита раствором натрия углекислого кислого наблюдается выделение большого количества пузырьков углекислого газа, то ионит является катионитом в Н-форме.

Если при обработке раствором натрия углекислого кислого ионит не дает никакой реакции, продолжить определение по пункту 3.

3. Пробу ионита объемом $1-2 \text{ см}^3$ поместить в стакан, добавить 10 см^3 5%-ного раствора соляной кислоты и выдержать при перемешивании в течение 15 минут. Отмыть ионит декантацией обессоленной водой до отсутствия кислой реакции по метиловому оранжевому (при этом промывная вода при добавлении 3 капель метилового оранжевого окрасится в желтый цвет).

Добавить в стакан с ионитом 10 см^3 5%-ного раствора гидроксида натрия, выдержать при перемешивании в течение 15 минут и добавить 3 капли раствора метилового оранжевого. Если раствор имеет кислую реакцию

по метиловому оранжевому (раствор окрасится в оранжевый цвет), анализируемый ионит является катионитом в солевой форме.

Если раствор имеет нейтральную реакцию по метиловому оранжевому, продолжить определение по пункту 4.

4. Пробу ионита объемом 1-2 см³ поместить в стакан, добавить 10 см³ 5%-ного раствора гидроксида натрия и выдержать при перемешивании в течение 15 минут. Отмыть ионит декантацией обессоленной водой до отсутствия щелочной реакции по фенолфталеину (при этом промывная вода при добавлении 3 капель фенолфталеина остается бесцветной). Воду полностью слить и нанести на гранулы ионита 2 капли раствора фенолфталеина. Если гранулы окрасятся в красный цвет, то анализируемый ионит является анионитом в солевой форме.

Опыт 2. Определение удельного объема ионита

Удельный объем ионитов должен составлять 2,0-3,5 см³/г.

Реактивы и оборудование:

1. Стаканы химические, воронка, фильтровальная бумага.
2. Цилиндры мерные, 25-50 см³.
3. Весы технические.

Ход работы. Набухший ионит отфильтровать, промокнуть фильтровальной бумагой.

Для определения удельного объема взять навеску набухшего ионита $5 \pm 0,5$ г. Навеску поместить в мерный цилиндр, залить водой до метки 25 см³, закрыть пробкой и переворачивать цилиндр 3-5 раз на 180°. Затем уплотнить ионит до постоянного объема постукиванием дна цилиндра о твердую поверхность. После уплотнения измерить объем, занимаемый ионитом в цилиндре (V).

Расчеты и обработка результатов. Удельный объем ионита ($V_{уд}$) в см³/г вычислить по формуле

$$V_{уд} = \frac{V \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}$$

где V – объем ионита, см³;

m – масса навески ионита, г;

W – массовая доля влаги в набухшем ионите, %.

Количество параллельных определений – не менее трех. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде $V_{уд} \pm \epsilon_p$.

Опыт 3. Определение массовой доли влаги в ионите

Реактивы и оборудование:

1. Бюксы.
2. Сушильный шкаф
3. Весы аналитические.
4. Эксикатор, заполненный хлористым кальцием.

Ход работы. Пустой бюкс с открытой крышкой помещают в сушильный шкаф и сушат 1 ч в режиме, предусмотренном испытанием, охлаждают в эксикаторе, выдерживая перед взвешиванием не менее 45 мин, и взвешивают, результат взвешивания в граммах записывают до четвертого десятичного знака.

(3,5±0,5) г ионита взвешивают в бюксе, результат взвешивания в граммах записывают до четвертого десятичного знака. Стаканчик с навеской испытуемого ионита помещают в сушильный шкаф и сушат в течение 6 ч с открытой крышкой при (100±5) °С для катионитов и при (80±2) °С для анионитов. Затем стаканчик для взвешивания закрывают и охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием не менее 45 мин, после этого взвешивают.

Последующие взвешивания проводят через каждый час сушки, пока допускаемые расхождения между двумя последовательными взвешиваниями будут менее 0,0005 г для ионитов с массовой долей влаги менее 20 % и 0,002 г для ионитов с массовой долей влаги более 20 %.

Расчеты и обработка результатов. Массовую долю влаги в ионите (W) в % вычисляют по формуле

$$W = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100$$

где m – масса ионита со стаканчиком для взвешивания до высушивания, г;

m_1 – масса ионита со стаканчиком для взвешивания после высушивания, г;

m_2 – масса навески, г.

Количество параллельных определений – не менее трех. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде $W \pm \epsilon_p$.

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе ионного обмена? Что такое иониты?
2. Какие иониты называются макропористыми, гелевыми, изопористыми?
3. Какие обменные группы содержат в своей структуре катиониты и аниониты?

4. Что такое ионообменные смолы ядерного класса?
5. Дайте характеристику показателям качества ионитов (гранулометрический состав, механическая прочность, химическая стойкость, осмотическая стабильность, термическая стойкость, набухаемость и т.д.).
6. Как определяется тип ионита?
7. Что такое удельный объем ионита и как он определяется?
8. Что характеризует массовая доля влаги в ионите?
9. Каким методом определяется массовая доля влаги в ионитах? Приведите методику.
10. При какой температуре определяют массовую долю влаги катионитов и анионитов и почему?

Лабораторная работа № 5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ И ПОЛНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ КАТИОНИТА

Способность ионитов к ионному обмену характеризуется обменной емкостью, т.е. количеством функциональных групп, принимающих участие в обмене, которое выражается в эквивалентных единицах и относится к единице количества ионитов. Обменная емкость может быть определена как в статических, так и в динамических условиях, поэтому существуют понятия статической обменной емкости и динамической обменной емкости.

Цель работы: определить обменную емкость катионита в динамических условиях (ДОЕ и ПДОЕ).

ДОЕ (динамическая обменная емкость) – количество ионов, которое может поглотить ионит до момента появления иона в фильтрате, т.е. это обменная емкость ионита, определяемая по «проскоку» иона (мг-экв/дм³).

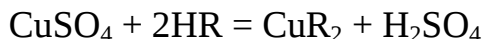
ПДОЕ (полная динамическая обменная емкость) – количество ионов, которое может поглотить ионит до момента полного прекращения извлечения данного иона из раствора, т.е. до момента выравнивания концентрации поглощаемого иона в растворе и фильтрате при пропускании раствора через колонку с ионитом (мг-экв/дм³).

Сущность динамического метода определения обменной емкости заключается в том, что через уплотненный слой ионита, находящегося в колонке, непрерывно пропускают раствор насыщающего иона до установления сорбционного равновесия между исходным раствором и сорбентом. По мере пропускания раствора через колонку в ней образуется сорбционный слой, т.е. в верхней ее части наступает полное насыщение ионита, затем фронт сорбции передвигается вниз по колонке. Когда фронт достигает конца колонки, наступает «проскок» насыщающего иона в фильтрат.

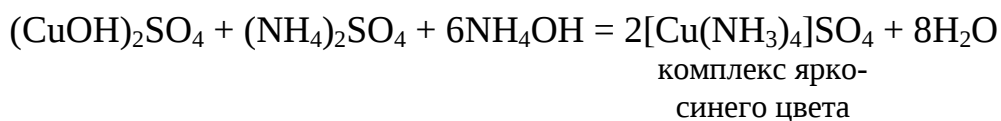
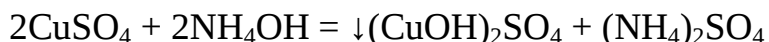
С момента формирования насыщенного слоя сорбция происходит при режиме параллельного переноса фронта сорбции. Дальнейшее пропуска-

ние исходного раствора приводит к тому, что по всей толщине сорбента достигается полная насыщенность, т.е. наступает равновесие. С этого времени концентрация фильтрата становится равной концентрации исходного раствора.

В данной работе в качестве насыщающего иона применяют ион меди (сульфат меди). При этом в колонке протекает реакция ионного обмена:



«Проскок» иона меди в фильтрат определяют с помощью качественной реакции на Cu^{2+} с раствором аммиака. При этом протекает реакция:



Реактивы и оборудование:

1. Сульфат меди, 0,05 н раствор.
2. Иодистый калий KJ, 20 % раствор.
3. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,05 н раствор.
4. Крахмал, 1% раствор.
5. Серная кислота, 2 н раствор.
6. Аммиак конц.
7. Катионообменная смола любой марки.
8. Стеклоаналитическая колонка с краном длиной 20 см³, диаметром 1 – 1,5 см.
9. Штатив химический с лапками.
10. Мерный цилиндр на 25 см³ – 10 шт.
11. Колба коническая для титрования на 250 см³ – 2 шт
12. Бюретка для титрования на 25 см³.
13. Пипетки на 2, 5 и 10 см³.

Ход работы. Колонку заполняют заранее подготовленным катионитом, строго соблюдая требования равномерной и плотной упаковки. Колонку закрепляют в штативе строго вертикально. Поворотом крана устанавливают требуемую скорость истечения (3 - 4 см³/мин). При проведении анализа необходимо следить, чтобы над слоем катионита всегда находился слой жидкости, и чтобы в колонке не образовывались воздушные пузырьки, и катионит не всплывал.

1. Определение объема раствора, пропущенного через ионит до момента проскока. Через колонку непрерывно пропускают раствор сульфата меди, собирая вытекающий из колонки фильтрат в стакан. Периодически отбирают несколько капель фильтрата в капельную пластинку и проводят качественную реакцию на присутствие ионов меди. Появление ярко-синего окрашивания свидетельствует о «проскоке» ионов меди в фильтрат. С помощью мерного цилиндра измеряют объем фильтрата, собранного до «проскока» ионов меди и записывают его ($V_{\text{проскок}}$).

2. Определение объема раствора, пропущенного через ионит до момента выравнивания концентраций. После наступления «проскока» продолжают пропускать раствор сульфата меди, но вытекающий из колонки фильтрат при этом собирают в мерные цилиндры порциями по 25 см³. В каждой порции фильтрата определяют содержание ионов меди методом йодометрического титрования.

Для этого отбирают аликвоту фильтрата (10 см³), переносят в колбу для титрования, добавляют 4 см³ 2 н раствора серной кислоты и 10 см³ 20 %-го раствора йодистого калия. Титруют 0,05 н раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания раствора, затем добавляют 3-4 капли крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания синего раствора. (Если раствор после добавления йодистого калия имеет светло-желтую окраску, то крахмал добавляют сразу).

Пропускание раствора сульфата меди через колонку прекращают после того, как содержание иона меди в фильтрате сравняется с его концентрацией в исходном растворе. Записывают объем раствора, пропущенного через колонку до момента выравнивания концентраций ($V_{\text{полный}}$).

По окончании эксперимента проводят регенерацию катионита, пропуская через колонку 150 см³ 5 %-ного раствора соляной кислоты. Полноту регенерации проверяют качественной реакцией на ионы меди (при отсутствии синего окрашивания пробы фильтрата при добавлении к ней аммиака регенерация считается законченной). После пропуска регенерационного раствора колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата (проверяют добавлением метилоранжа или бромтимолового синего).

Расчеты и обработка результатов.

1. Расчет концентрации ионов меди в фильтрате проводят по формуле

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1000}{V_{\text{аликвоты}}} \text{ мг-экв/дм}^3,$$

где $C_{\text{HNa}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль экв/дм³;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование аликвоты, см³;

$V_{\text{аликвоты}}$ – объем пробы, взятой для анализа, см³;

1000 – коэффициент для пересчета результата в мг-экв/дм³.

2. По результатам анализа строят выходную хроматограмму (график в координатах: $C - f(V_{\text{раствора}})$), откладывая по оси абсцисс объем фильтрата (в миллилитрах), а по оси ординат – концентрацию ионов меди в порциях фильтрата (в мг-экв/дм³).

3. Рассчитывают ДОЕ и ПДОЕ по формулам

$$\text{ДОЕ} = \frac{C \cdot V_{\text{проскок}}}{V_{\text{ионита}}}$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{C \cdot V_{\text{полный}}}{V_{\text{ионита}}},$$

где C – концентрация ионов (катионов для катионита, анионов для анионита) в пропускаемом растворе, мг-экв/дм³;

$V_{\text{проскок}}$ – количество воды, пропущенной через фильтр до проскока поглощаемого иона, дм³;

$V_{\text{полный}}$ – количество воды, пропущенной через фильтр до момента выравнивания концентраций, дм³;

$V_{\text{ионита}}$ – объем ионита, дм³.

Объем ионита рассчитывают по формуле

$$V_{\text{ионита}} = \pi \cdot r^2 \cdot h,$$

где: r – радиус колонки, дм;

h – высота слоя ионита, дм.

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе ионного обмена? Что такое иониты?
2. Какие иониты называются макропористыми, гелевыми, изопористыми?
3. Какие обменные группы содержат в своей структуре катиониты и аниониты?
4. Что такое ионообменные смолы ядерного класса?
5. Дайте характеристику показателям качества ионитов (гранулометрический состав, механическая прочность, химическая стойкость, осмотическая стабильность, термическая стойкость, набухаемость).
6. Почему высоких температурах ухудшаются ионообменные свойства ионитов? С образованием каких веществ происходит разрушение катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8 при высоких температурах?
7. Сорбционная способность ионитов характеризуется коэффициентом распределения K . Что это такое?
8. Что такое ПОЕ ионитов?
9. Дайте определение ДОЕ. В каких единицах выражается ДОЕ? Как рассчитывается ДОЕ ионита?
10. Дайте определение ПДОЕ. В каких единицах выражается ПДОЕ? Как рассчитывается ПДОЕ ионита?
11. Какой обменной емкости принимается равной рабочая обменная емкость и почему?
12. Какие факторы влияют на обменную емкость ионита?
13. Чем производится регенерация катионитов и анионитов?
14. Почему над слоем ионита в колонке всегда должен находиться слой жидкости?
15. Приведите расчет для приготовления 0,05 н раствора сульфата меди.
16. Напишите реакцию, протекающую в колонке между катионитом и пропускаемым через него раствором.

17. Когда наступает «проскок» ионов в фильтрат? Как проверяется «проскок» ионов меди в фильтрат? Напишите реакцию.

18. До какого момента пропускают раствор сульфата меди через колонку после наступления «проскока»? Чем этот момент характеризуется?

19. Каким методом определяют содержание меди в фильтрате? Напишите уравнения протекающих реакций, используя метод ионно-электронного баланса. Назовите титрант, индикатор. Какую роль выполняет 2 н серная кислота? По какому принципу действует индикатор? Почему крахмал добавляют в конце титрования?

20. Чем регенерируют катионит после проведения эксперимента? Приведите расчет для приготовления регенерационного раствора.

Лабораторная работа № 6.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ВОДЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЕЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Цель работы: оценить качество воды по показателям мутности, содержания хлорид-ионов и жесткости на различных ступенях ее очистки.

Лабораторная работа проводится с помощью установки для изучения процесса очистки воды.

Установка (рис. 2) представляет собой лабораторный стол (5) с модулем очистки воды, состоящим из многоступенчатого фильтра с системой обратного осмоса (1) и набором соединительных труб, шлангов и запорной арматуры, и модулем управления (3), контролирующим давление в фильтре на всех ступенях очистки воды и работу насоса.

Описание оборудования



Рисунок 2. Состав оборудования

1 – блок фильтров; 2 – проботборные краны; 3 – модуль управления;
4 – емкости для исходной и чистой воды; 5 – стол

Многоступенчатый фильтр с системой обратного осмоса



Рисунок 3. Многоступенчатый фильтр

1-я ступень – механическая фильтрация. Происходит очистка воды от грязи, взвешенных частиц и нерастворимых примесей.

2-я ступень – умягчение воды. Происходит удаление из воды избыточных солей жесткости на ионообменной смоле пищевого класса. Гарантирует отсутствие осадков и накипи на нагревательных приборах.

3-я ступень – кондиционирование воды. Происходит удаление: твердых частиц, хлора, хлорорганических соединений, бензола, фенола, органических соединений, нефтепродуктов, пестицидов, железа, меди, марганца, ртути, ионов тяжелых металлов, мутности, цветности, неприятных привкусов и запахов.

Затем вода поступает в установку обратного осмоса (рисунок 4).

Действие установки обратного осмоса, предназначенной для очистки жидкости, основано на медленном пропускании жидкости под давлением через специальную мембрану, способную задерживать все частицы, кроме молекул воды.

Установка работает следующим образом: по сигналу реле низкого давления (2) происходит включение электромагнитного клапана (3) на входе в установку (1) и насоса высокого давления (4), далее вода подается на насос высокого давления, который увеличивает начальное давление воды до рабочего и подает воду на обратноосмотическую мембрану, через мембрану вода фильтруется, при этом происходит разделение потоков на чистую воду (пермеат) и грязную воду (концентрат), чистая вода подается на выход (8), а концентрат сливается через дренажный клапан (7).



Рисунок 4. Установка обратного осмоса:

1 – подключение исходной воды; 2 – реле низкого давления; 3 – электромонтажный клапан; 4 – насос высокого давления; 5 – реле высокого давления; 6 – корпус мембраны обратного осмоса; 7 – выход осмотического концентрата; 8 – выход чистой воды

Проботборные краны



Рисунок 5. Проботборные краны

Качество фильтрации воды можно оценить, взяв пробы на разных ступенях очистки. Для этого достаточно повернуть кран на 90° против часов стрелки и подставить емкость для отбора проб.

Модуль управления



Рисунок 6. Модуль управления

Блок управления питанием стенда предназначен для питания всего стенда. Выключатель «ВКЛ.» позволяет включить/выключить стенд. При включении оборудования индикатор «СЕТЬ» светится. Кнопка (грибок) «СТОП» предназначена для аварийного выключения стенда и используется только в случае возникновения аварийной ситуации.

Блок управления насосами предназначен для включения и выключения насоса М1 (дренажного насоса). При включении насосов загорается индикатор. Давление воды на различных ступенях фильтра отображается на соответствующих им индикаторах.

Дренажный насос



Рисунок 7. Дренажный насос WWQ NSD 800

Дренажный насос для чистой воды WWQ NSD 800 с производительностью 100 л/мин подходит для откачивания воды из различных емкостей.

Поплавок обеспечивает автоматический контроль уровня воды. Корпус изготовлен из нержавеющей стали и пластика.

Ход работы. После включения установки в сеть и начала ее работы через 1-2 мин. отбирают пробы воды в емкости объемом 200 см^3 во всех точках:

- исходная вода,
- после механической очистки,
- после умягчителя,
- после кондиционера,
- после предфильтра,
- пермеат;

В каждой из обобранных проб определяют:

- мутность,
- содержание хлорид-ионов,
- жесткость,
- содержание ионов кальция и магния.
-

Определение мутности

Реактивы и оборудование:

1. Цифровая лаборатория Releop с датчиком мутности раствора.
2. Емкость для отбора пробы объемом 200 см^3 .

Краткие теоретические сведения. Важным показателем качества воды, используемой практически для любых целей, является наличие механических примесей – взвешенных веществ, твердых частиц ила, глины и других мелких частиц. Взвешенные в воде твердые частицы нарушают прохождение света через образец воды и обуславливают ее мутность. Мутность можно рассматривать как характеристику относительной прозрачности воды. Измерение мутности – это не прямое определение количества взвеси в жидкости, а измерение величины рассеяния света взвешенными частицами.

Таким образом, мутность – результат взаимодействия между светом и взвешенными в воде частицами. Проходящий через абсолютно истую жидкость луч света остается практически неизменным, хотя, даже в абсолютно чистой воде молекулы вызывают рассеяние света на некоторый, очень малый, угол. В результате ни один раствор не обладает нулевой мутностью. Если в образце присутствуют взвешенные твердые частицы, то результат взаимодействия образца с проходящим светом зависит от размера, формы и состава частиц, а также от длины волны падающего света.

Результат измерения мутности выражают в мг/дм^3 при использовании основной стандартной суспензии каолина или в ЕМ/дм^3 (единицы мутно-

сти на дм^3) при использовании основной стандартной суспензии формазина. Последнюю единицу измерения называют также Единица Мутности по Формазину (ЕМФ) или в западной терминологии FTU (Formazine Turbidity Unit).

$$1 \text{ FTU} = 1 \text{ ЕМФ} = 1 \text{ ЕМ/дм}^3$$

В соответствии со стандартом ISQ 7027, единицей измерения мутности является FNU (Formazine Nephelometric Unit). Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) использует единицу измерения мутности NTU (Nephelometric Turbidity Unit), т.е. нефелометрическая единица мутности.

Соотношение между основными единицами измерения мутности:

$$1 \text{ FTU (ЕМФ)} = 1 \text{ FNU} = 1 \text{ NTU}$$

Порядок определения мутности



Рисунок 8. Датчик мутности раствора

Датчик определяет мутность раствора в инфракрасном диапазоне света на основании измерения интенсивности светового потока, рассеянного частицами, взвешенными в контролируемом растворе.

1. Отбирают пробу анализируемой воды.
2. Подключают датчик мутности (рис. 8) к компьютеру.
3. Запускают программу измерений Releon Lite и нажимают кнопку «Пуск».
4. Переливают часть исследуемой воды в кювету и помещают ее в датчик мутности. В течение нескольких минут наблюдают изменение показаний датчика. Наблюдения продолжают до тех пор, пока показания датчика не установятся на определенном значении или будут изменяться незначительно. Нажимают кнопку «Пауза». Записывают значение мутности в таблицу.

Определение концентрации хлорид-ионов

Реактивы и оборудование:

1. Цифровая лаборатория Releon с датчиком концентрации ионов, электрод на хлорид-ионы, электрод сравнения.

2. Штатив лабораторный с держателем.
3. Стакан химический емкостью 100 см³.
4. Емкость для отбора пробы объемом 100 см³.
5. Бумага фильтровальная.

Краткие теоретические сведения. Высокая растворимость хлоридов объясняет широкое их распространение во всех природных водах. Хлориды в воде могут быть минерального и органического происхождения и встречаться в форме солей – NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂. В южных регионах повышенное содержание хлоридов в воде обычно связано с засоленностью грунтов, богатых хлористыми соединениями. Такая вода не представляет опасности в санитарном отношении. Хлориды органического происхождения образуются при разложении органических веществ.

При централизованном и нецентрализованном водоснабжении содержание хлоридов в воде составляет до 350 мг/дм³. В проточных водоемах концентрация хлоридов обычно невелика (20-30 мг/ дм³). Незагрязненные грунтовые воды в местах с несолончаковой почвой обычно содержат до 30-50 мг/дм³ хлор-иона. В водах, фильтрующихся через солончаковую почву, в 1 дм³ могут быть сотни и даже тысячи миллиграммов хлоридов. Вода, содержащая хлориды в концентрации более 350 мг/дм³, имеет солоноватый привкус. При концентрации хлоридов 500-1000 мг/дм³ вода неблагоприятно влияет на желудочную секрецию. Содержание хлоридов является показателем загрязнения подземных и поверхностных водоисточников и сточных вод.

Количественное определение хлорид-ионов может быть выполнено гравиметрическим, объемным (титриметрическим) и физико-химическими методами, в частности, методом прямой потенциометрии и ион-селективным электродом на хлорид-ионы.

Для пересчета концентрации хлорид-ионов из моль/дм³ в мг/дм³ используют формулу:

$$C_{Cl^-} \text{ (мг/дм}^3\text{)} = C_{M(Cl^-)} \cdot M_{Cl^-}/1000$$

Порядок определения концентрации хлорид-ионов



Рисунок 9. Датчик концентрации ионов

Датчик измеряет концентрацию ионов в растворе в зависимости от подключенного к нему ионселективного электрода.

1. Электрод на хлорид-ионы и электрод сравнения предварительно готовят к работе.
2. Закрепляют электроды в лапке штатива.
3. Подключают датчик электродов (рис. 9) к компьютеру, закрепляют датчик в лапке штатива.
4. Запускают программу измерений Releon Lite и нажимают кнопку «Пуск».
5. Отбирают пробу анализируемой воды.
6. В химический стакан помещают 50 см³ отобранной пробы, опускают в раствор электроды, избегая касаний мембраной стенок стакана.
7. После установления показаний (несколько минут) нажимают кнопку «Пауза» и останавливают считывание данных.
8. Записывают значение концентрации хлорид-ионов в таблицу 2. Проводят расчет содержания хлорид-ионов в мг/дм³ и также заносят в таблицу.
9. Вынимают из стакана электроды, ополаскивают их дистиллированной водой, осторожно осушают фильтровальной бумагой.

Определение общей жесткости, содержания ионов кальция и магния

Реактивы и оборудование:

1. Трилон Б, 0,05 н раствор.
2. Аммиачный буферный раствор, pH = 9-10.
3. Натрия гидроксид, 2 н раствор.
4. Индикаторы: эриохром черный Т, мурексид.
5. Колбы конические для титрования вместимостью 250 см³.
6. Пипетки мерные на 50 см³.
7. Пипетки градуированные.
8. Бюретки.

Определение общей жесткости. Отбирают мерной пипеткой 50 см³ исследуемой пробы и переносят в коническую колбу для титрования. Добавляют туда же 5 см³ аммиачного буферного раствора (для создания pH = 9 – 10) и сухой эриохром черный Т (на кончике шпателя). Титруют окрашенный в вишневый цвет раствор 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски в синюю.

Экспериментальное определение объема трилона Б, пошедшего на титрование ($V_{\text{Тр.Б}}^{\text{общ}}$), проводят 3 раза.

Определение содержания кальция. Отбирают мерной пипеткой 50 см³

исследуемой пробы и переносят в коническую колбу для титрования. Добавляют 2 см³ 2 н раствора NaOH и несколько кристаллов мурексида. Окрашенный в розовый цвет раствор титруют 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски раствора в сине-фиолетовую.

Экспериментальное определение объема трилона Б, пошедшего на титрование ($V_{\text{Тр.Б}}^{\text{Ca}}$), проводят 3 раза.

Результаты титрований при определении общей жесткости в каждом исследуемом образце заносят в таблицу.

Расчеты и обработка результатов.

Общую жесткость воды рассчитывают по формуле

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{V_{\text{Тр.Б}}^{\text{общ}} \cdot C_{\text{нТр.Б}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}}, \text{ мг-экв/дм}^3$$

где $V_{\text{Тр.Б}}^{\text{общ}}$ – объем раствора трилона Б, затраченного на титрование пробы, см³;

$C_{\text{нТр.Б}}$ – нормальность раствора трилона Б, моль экв/дм³;

$V_{\text{пробы}}$ – объем воды, взятой для анализа, см³.

Содержание ионов кальция в воде рассчитывают по формуле

$$P_{\text{Ca}} = \frac{V_{\text{Тр.Б}}^{\text{Ca}} \cdot C_{\text{нТр.Б}} \cdot \text{Э}_{\text{Ca}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}}, \text{ мг/дм}^3$$

где $V_{\text{Тр.Б}}^{\text{Ca}}$ – объем раствора трилона Б, затраченного на титрование пробы, см³;

$C_{\text{нТр.Б}}$ – нормальность раствора трилона Б, моль экв/дм³;

$V_{\text{пробы}}$ – объем воды, взятой для анализа, см³;

Э_{Ca} – эквивалент кальция.

Содержание ионов магния в воде рассчитывают по формуле

$$P_{\text{Mg}} = \frac{(V_{\text{тр.Б}}^{\text{общ}} - V_{\text{тр.Б}}^{\text{Ca}}) \cdot C_{\text{нТр.Б}} \cdot \text{Э}_{\text{Mg}} \cdot 1000}{V_{\text{пробы}}}, \text{ мг/дм}^3$$

где $V_{\text{тр.Б}}^{\text{общ}}$ – объем трилона Б, затраченного на титрование при определении общей жесткости, см³;

$V_{\text{тр.Б}}^{\text{Ca}}$ – объем трилона Б, затраченного на титрование при определении содержания кальция, см³;

$C_{\text{нТр.Б}}$ – нормальность раствора трилона Б, моль экв/дм³;

Э_{Mg} – эквивалент магния.

Расчет каждой величины проводят 3 раза. Затем проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Результаты расчета жесткости, содержания ионов кальция и магния вносят в таблицу.

Результаты всех определений сводят в таблицу, делают вывод об эффективности методов очистки воды для удаления различных примесей.

Контрольные вопросы

1. Опишите состав и принцип действия установки для изучения процессов очистки воды.
2. Что такое мутность? Назовите единицы измерения мутности. На чем основано ее определение? Опишите методику выполнения измерений мутности.
3. Какими методами можно определить содержание хлорид-ионов в воде? Каким методом проводится определение в данной работе? В каких единицах выражается содержание хлорид-ионов? Опишите методику выполнения измерений хлорид-ионов.
4. Чем обусловлена жесткость воды? Какие виды жесткости вам известны? В каких единицах измеряется жесткость?
5. На чем основано определение временной жесткости воды? Опишите методику определения, приведите реакцию титрования.
6. Каким методом определяется общая жесткость, содержание ионов кальция в воде? Опишите методики определения, приведите реакции титрования.
7. Как рассчитываются временная, постоянная и общая жесткости, содержание ионов кальция и магния?

ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

ВХОДНОЙ КОНТРОЛЬ РЕАГЕНТОВ

Лабораторная работа № 7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ СТАТИЧЕСКОЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ИОНИТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ФИЛЬТРАТА

При входном контроле ионитов на АЭС определяется ряд показателей их качества, к которым относятся ПСОЕ и окисляемость фильтрата.

Таблица 1

Показатели качества гранулированных катионитов (входной контроль)

Показатель	Основные системы I контура	Основные системы II контура	Вспомогательные системы
1 Гранулометрический состав:			
1.1 Размер зерен (частиц), мм	0,400-1,250	0,315-1,250	0,315-1,250
1.2 Доля рабочей фракции, %, не менее	96	96	90
2 Полная статическая обменная емкость, мг-экв/см ³	1,80	1,80	1,65
3 Массовая концентрация иона хлора, мг/см ³ , не более (для ионитов ядерного класса)	0,0015	---	---
4 Окисляемость фильтрата в пересчете на кислород, мг/г, не более	0,5	0,5	0,5
5.Осмотическая стабильность, %, не менее	96	94	85

Таблица 2

Показатели качества гранулированных анионитов (входной контроль)

Показатель	Основные системы I контура	Основные системы II контура	Вспомогательные системы
1 Гранулометрический состав:			
1.1 Размер зерен (частиц), мм	0,400-1,250	0,315-1,250	0,315-1,250
1.2 Доля рабочей фракции, %, не менее	95	94	92
2 Полная статическая обменная емкость, мг-экв/см ³	1,20	1,10	1,10
3 Массовая концентрация иона хлора, мг/см ³ , не более (для ионитов ядерного класса)	0,117	---	---
4 Окисляемость фильтрата в пересчете на кислород, мг/г, не более	0,7	0,55	0,55
5.Осмотическая стабильность, %, не менее	91	92	85

Способность ионитов к ионному обмену характеризуется обменной емкостью, т.е. количеством функциональных групп, принимающих участие в обмене, которое выражается в эквивалентных единицах и относится к единице количества ионитов. Обменная емкость может быть определена как в статических, так и в динамических условиях, поэтому существуют понятия статической обменной емкости и динамической обменной емкости.

СОЕ или РСОЕ (равновесная статическая обменная емкость) – количество ионов, которое может поглотить ионит в условиях установившегося равновесия, т.е. когда раствор и ионит находятся в контакте в статических условиях достаточное время для установления равновесия (мг-экв/г или мг-экв/см³). Определяется выдерживанием точно отмеренного количества ионита в 0,1 н растворе соляной кислоты (для анионитов) или едкого натра (для катионитов) с дальнейшим титрованием раствора.

ПСОЕ (полная статическая обменная емкость) определяется аналогично СОЕ, но при этом должен происходить не только обмен противоионами между раствором и ионитом, но и образование труднодиссоциирующего соединения.

Окисляемость фильтрата характеризует чистоту ионита, а именно наличие в нем органики, способной окисляться перманганатом калия в кислой среде.

Цель работы: определить полную обменную емкость катионита в статических условиях (ПСОЕ), равновесную обменную емкость катионита в статических условиях (РСОЕ), а также величину окисляемости фильтрата в пересчете на кислород.

Определение полной статической обменной емкости

Реактивы и оборудование:

1. Вода дистиллированная или деминерализованная.
2. Бромтимоловый синий (индикатор).
3. Кислота соляная, х.ч., раствор концентрации $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н}$.
4. Натрия гидроокись, х.ч., раствор концентрации $C(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ н}$.
5. Бюретки вместимостью 25 см³, с ценой деления не более 0,1 см³.
6. Колбы вместимостью 250 см³.
7. Пипетки вместимостью 10 и 100 см³.
8. Химические стаканы.
9. Стаканчик для взвешивания.
10. Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с погрешностью $\pm 0,0001 \text{ г}$.

Ход работы. Из межгранульного пространства фильтрованием удаляют избыток воды до свободного отделения зерен ионита друг от друга.

Пробу ионита массой $(2,0 \pm 0,2) \text{ г}$ взвешивают (результат взвешивания

записывают с точностью до четвертого десятичного знака), помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 см³ и приливают пипеткой 100 см³ 0,1 н раствора гидроксида натрия (для катионита) или 100 см³ 0,1 н раствора соляной кислоты (для анионита).

По окончании времени взаимодействия (через 2 часа) раствор сливают в сухой стакан. Из раствора отбирают аликвоту 10 см³ и титруют 0,1 н раствором соляной кислоты с индикатором бромтимоловый синий до перехода окраски из синей в желтую (для катионита) или 0,1 н раствором гидроксида натрия с индикатором бромтимоловый синий до перехода окраски из желтой в синюю (для анионита). Титрование повторяют 3 раза, принимая за результат среднее значение.

По окончании эксперимента проводят регенерацию ионита, предварительно поместив его в колонку. Для регенерации катионита через колонку пропускают 50 см³ 5%-ного раствора соляной кислоты, для регенерации анионита – 50 см³ 5%-ного раствора гидроксида натрия. После пропуска регенерационного раствора колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата (проверяют добавлением метилоранжа или бромтимолового синего).

Расчеты и обработка результатов.

Полную статическую обменную емкость ионита (ПСОЕ) в мг-экв/г вычисляют по формуле

$$\text{ПСОЕ} = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot C \cdot 100}{m(100 - W)}$$

Полную статическую обменную емкость ионита (ПСОЕ) в мг-экв/см³ вычисляют по формуле

$$\text{ПСОЕ} = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot C \cdot 100}{m(100 - W)V_{\text{уд}}}$$

Равновесную статическую обменную емкость ионита (РСОЕ) в мг-экв/г вычисляют по формуле

$$\text{РСОЕ} = \frac{K \cdot V_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}$$

Равновесную статическую обменную емкость ионита (РСОЕ) в мг-экв/см³ вычисляют по формуле

$$\text{РСОЕ} = \frac{K \cdot V_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot 100}{m \cdot (100 - W) \cdot V_{\text{уд}}}$$

где V – объем рабочего раствора гидроксида натрия или соляной кислоты, см³;
K – коэффициент, равный отношению объема рабочего раствора к объ-

ему раствора, взятому на титрование ($K = 100/10 = 10$);

V_1 – объем раствора, израсходованного на титрование пробы раствора после взаимодействия с ионитом, см^3 ;

m – масса ионита, г;

W – массовая доля влаги, % (54% для КУ-2-8; 43% для АВ-17-8);

$V_{\text{уд}}$ – удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$ (2,8 $\text{см}^3/\text{г}$ для КУ-2-8; 3,0 $\text{см}^3/\text{г}$ для АВ-17-8);

C – заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования;

K_1 и K_2 – коэффициенты поправки соответственно рабочего раствора и раствора для титрования.

Определение окисляемости фильтрата в пересчете на кислород

Реактивы и оборудование:

1. Калий марганцовокислый, раствор концентрации $C(\text{KMnO}_4) = 0,01$ н; 1 см^3 этого раствора соответствует 0,08 мг кислорода.

2. Вода дистиллированная или деминерализованная.

3. Вода дистиллированная подкисленная; готовят следующим образом: к 1 дм^3 дистиллированной воды добавляют 100 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:3, смесь кипятят 10 мин, затем прибавляют раствор марганцовокислого калия до устойчивой слабо-розовой окраски.

4. Кислота серная, х.ч., разбавленная 1:3 дистиллированной водой; в приготовленный раствор добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой розовой окраски.

5. Кислота щавелевая, х.ч. или ч.д.а., раствор концентрации $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ н, допускается использовать стандарт-титр (фиксанал).

6. Бумага индикаторная.

7. Колбы мерные вместимостью 250, 1000 см^3 .

8. Колбы конические вместимостью 250 см^3 .

9. Цилиндры вместимостью 100 см^3 .

10. Бюретка вместимостью 25 см^3 .

11. Пипетки вместимостью 5, 10, 25 см^3 .

Ход работы. 25 см^3 фильтрата, полученного при определении полной статической обменной емкости, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и добавляют 75 см^3 подкисленной дистиллированной воды. Содержимое колбы при необходимости нейтрализуют раствором серной кислоты до $\text{pH} < 3$ (по индикаторной бумаге). Затем прибавляют еще 5 см^3 раствора серной кислоты и 10 см^3 раствора марганцовокислого калия.

Колбу помещают на электроплитку с асбестовой сеткой, и раствор кипятят в течение 10 минут. После этого в колбу прибавляют 10 см^3 раствора щавелевой кислоты, и обесцветившийся раствор титруют раствором марганцовокислого калия до появления устойчивой слабо-розовой окраски. Если раствор при кипячении обесцветился, определение повторяют, взяв 15 или 20 см^3 раствора марганцовокислого калия и такое же количество раствора щавелевой кислоты.

Проведение контрольного опыта:

а) для катионитов контрольный опыт проводят с 25 см³ раствора гидроокиси натрия в тех же условиях и с теми же количествами реактивов;

б) для анионитов контрольный опыт проводят следующим образом: 100 см³ дистиллированной воды помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и добавляют 5 см³ раствора серной кислоты до pH < 3 (по индикаторной бумаге). Затем прибавляют 10 см³ раствора марганцевокислого калия. Далее продолжают аналогично основному опыту.

Расчеты и обработка результатов.

Окисляемость фильтрата в пересчете на кислород в мг/г вычисляют по формуле

$$O_{\text{ок}} = \frac{K \cdot (V - V_1) \cdot 0,08 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}$$

где V – объем раствора марганцевокислого калия концентрации точно C(KMnO₄) = 0,01 н, израсходованный на титрование пробы, см³;

V₁ – объем раствора марганцевокислого калия концентрации точно C(KMnO₄) = 0,01 н, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

K – коэффициент пересчета на общий объем фильтрата, равный отношению объема взятого для определения полной статической обменной емкости рабочего раствора гидроокиси натрия к объему пробы фильтрата, взятого для определения окисляемости;

0,08 – количество кислорода, соответствующее 1 см³ точно 0,01 н раствора марганцевокислого калия, мг;

m – масса ионита, израсходованная для определения полной статической обменной емкости, г;

W – массовая доля влаги в катионите, %.

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе ионного обмена? Что такое иониты?
2. Какие иониты называются макропористыми, гелевыми, изопористыми?
3. Какие обменные группы содержат в своей структуре катиониты и аниониты?
4. Что такое ионообменные смолы ядерного класса?
5. Дайте характеристику показателям качества ионитов (гранулометрический состав, механическая прочность, химическая стойкость, осмотическая стабильность, термическая стойкость, набухаемость).
6. Перечислите показатели качества ионитов, определяемые при входном контроле на АЭС.
7. Почему высоких температурах ухудшаются ионообменные свойства ионитов? С образованием каких веществ происходит разрушение катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8 при высоких температурах?

8. Сорбционная способность ионитов характеризуется коэффициентом распределения K . Что это такое?
9. Что такое ПОЕ ионитов?
10. Дайте определение ПСОЕ. В каких единицах выражается ПСОЕ? Как рассчитывается ПСОЕ ионита?
11. Дайте определение РСОЕ. В каких единицах выражается РСОЕ? Как рассчитывается РСОЕ ионита?
12. Какой обменной емкости принимается равной рабочая обменная емкость и почему?
13. Какие факторы влияют на обменную емкость ионита?
14. Чем производится регенерация катионитов и анионитов?
15. Как определяются ПСОЕ и РСОЕ? Какие процессы протекают в колбе?
16. Что характеризует величина окисляемости фильтрата?
17. Как определяется окисляемость фильтрата? Напишите уравнения всех протекающих реакций. Для окислительно-восстановительных реакций приведите ионно-электронный баланс.
18. Как рассчитывается окисляемость?
19. Сделайте вывод о соответствии исследуемого ионита нормам качества.
20. Чем регенерируют ионит после проведения эксперимента?

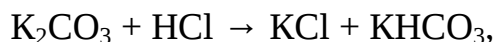
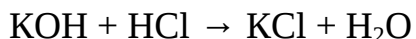
Лабораторная работа № 8. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ КАЛИЯ ГИДРООКИСИ**

Контроль качества всех реагентов, используемых для корректировки водно-химического режима, для обработки воды перед ее использованием в качестве теплоносителя, а также для других целей, является неотъемлемой частью химического контроля на АЭС.

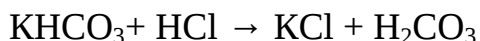
Настоящая методика составлена в соответствии с требованиями ГОСТ 24363-80 п. 4.4 «Калия гидроокись» и распространяется на определение массовой доли калия гидроокиси при проведении входного контроля. Параллельно определяется массовая доля K_2CO_3 .

Согласно требованиям нормативного документа по ВХР первого контура массовая доля КОН в реактиве должна составлять не менее 85 %, массовая доля K_2CO_3 не нормируется.

Определение массовой доли КОН и K_2CO_3 проводится методом кислотно-основного титрования с применением двух индикаторов: фенолфталеина и метилового оранжевого. С фенолфталеином оттитровывается КОН и K_2CO_3 по первой ступени:



а с метиловым оранжевым – K_2CO_3 по второй ступени:



Цель работы: определить массовую долю КОН в реактиве, а также массовую долю K_2CO_3 , сделать вывод о пригодности данного реагента для корректировки водно-химического режима первого контура.

Реактивы и оборудование:

1. Растворы соляной кислоты (HCl) 0,1 н и 1 н.
2. Раствор метилового оранжевого 0,5 %.
3. Раствор фенолфталеина 1 %.
4. Химически обессоленная вода (ХОВ), не содержащая углекислоты (предварительно прокипяченная в течение 30 мин. и охлажденная).
5. Колбы для титрования, бюретка, пипетка на 25 см³, мерные колбы на 50 и 250 см³, весы, стаканчик для взвешивания.

Ход работы.

Приготовление анализируемого раствора. Из полученного для анализа препарата быстро отобрать в стаканчик для взвешивания 10,00 г пробы. Навеску поместить в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворить в ХОВ, не содержащей углекислоты, остудить и довести объем колбы до метки той же ХОВ.

Проведение ориентировочного определения объема. 25 см³ полученного раствора пипеткой перенести в коническую колбу вместимостью 250 см³, долить ХОВ, добавить 3 капли фенолфталеина и оттитровать раствором 1 н HCl до обесцвечивания.

Проведение точного определения объема. В коническую колбу вместимостью 250 см³ внести пипеткой 25 см³ анализируемого раствора, долить ХОВ, добавить 3 капли фенолфталеина и оттитровать раствором 1 н HCl, но в объеме на 0,5-1 см³ меньшем, чем при ориентировочном определении. Затем дотитровать раствором 0,1 н HCl до обесцвечивания (обязательно замерить объемы 1 н и 0,1 н HCl, пошедших на титрование с фенолфталеином ($V_{1\text{н HCl}}^{\text{ф/ф}}$ и $V_{0,1\text{н HCl}}^{\text{ф/ф}}$)); добавить 3 капли метилового оранжевого и титровать дальше раствором 0,1 н HCl до перехода желтой окраски раствора в оранжевую (замерить объем 0,1 н HCl, пошедшего на титрование с метиловым оранжевым ($V_{0,1\text{н HCl}}^{\text{м/о}}$)). Точное определение объема провести три раза.

Расчеты и обработка результатов.

Массовую долю калия гидроокиси (W_{KOH}) в процентах вычисляют по формуле

$$W_{\text{KOH}} = \frac{(2V_1 - V_2) \cdot 10 \cdot 0,05611 \cdot 100}{m}, \%$$

Массовую долю калия углекислого ($W_{K_2CO_3}$) в процентах вычисляют по формуле

$$W_{K_2CO_3} = \frac{2(V_2 - V_1) \cdot 10 \cdot 0,06911 \cdot 100}{m}, \%$$

где V_1 – объем 1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование раствора по фенолфталеину, $см^3$, рассчитывается по формуле

$$V_1 = V_{1н\ HCl}^{ф/ф} + \frac{V_{0,1н\ HCl}^{ф/ф}}{10}$$

V_2 – суммарный объем 1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование раствора по фенолфталеину и метиловому оранжевому, $см^3$, рассчитывается по формуле

$$V_2 = V_1 + \frac{V_{0,1н\ HCl}^{м/о}}{10}$$

m – масса навески препарата, г;

0,05611 – $T_{HCl/KOH}$ (титр HCl по определяемому веществу KOH) – масса калия гидроокиси, соответствующая 1 $см^3$ 1 н раствора HCl, г;

0,06911 – T_{HCl/K_2CO_3} (титр HCl по определяемому веществу K_2CO_3) – масса калия углекислого, соответствующая 1 $см^3$ 1 н раствора HCl, г;

10 – коэффициент пересчета на общий объем раствора.

Рассчитывают массовые доли калия гидроокиси и калия углекислого 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение титриметрическому методу анализа. В чем заключается его сущность?
2. Что такое точка эквивалентности, как она определяется?
3. По какому принципу классифицируют методы титрования? Приведите эту классификацию.
4. Какие виды титрования по способу выполнения различают? Дайте им характеристику.
5. Что такое индикаторы? Какие индикаторы применяются при кислотно-основном титровании? Принцип их действия.
6. Сформулируйте закон, который лежит в основе расчетов в титриметрическом методе анализа.
7. Что такое нормальная концентрация?
8. Каким методом проводится определение массовой доли KOH и K_2CO_3 ?
9. Для чего при определении применяются два индикатора?
10. Как рассчитываются массовые доли KOH и K_2CO_3 ? Поясните все входящие в расчетные формулы величины?
11. Что такое титр по определяемому веществу?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РАБОЧИХ СРЕД

Лабораторная работа № 9.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА С 1, 10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Железо попадает в контурные воды АЭС вследствие коррозии оборудования, а также с подпиточными водами. Массовая концентрация железа в водах первого и второго контуров в технологическом режиме нормируется в соответствии с СОУ-Н ЯЭК 1.013:2008 «Теплоноситель первого контура ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Технические требования и способы обеспечения качества» и СОУ-Н ЯЭК 1.028:2010 «Водно-химический режим второго контура атомных электростанций с реакторами типа ВВЭР. Технические требования к качеству рабочей среды второго контура».

Измерение массовой концентрации железа выполняют фотометрическим методом, основанным на измерении оптической плотности растворов окрашенного в оранжевый цвет комплекса ионов железа (II) с 1,10-фенантролином. Для перевода всего железа в пробе в двухвалентное состояние используют восстановитель – аскорбиновую кислоту или гидроксиламин солянокислый. Интенсивность окрашивания комплекса пропорциональна массовой концентрации ионов железа и измеряется на фотоэлектроколориметре. Окраска комплекса не зависит от pH растворов в интервале pH 2,0 - 9,0 и устойчива длительное время. Максимум светопоглощения комплекса находится при длине волны $\lambda = 512$ нм. Максимальное окрашивание пробы наблюдается через 10 минут.

Ионы меди, кобальта, хрома, цинка, никеля мешают определению, если присутствуют в концентрациях, в 10 раз превышающих концентрацию ионов железа в подготовленной пробе. Борная кислота мешает измерению массовой концентрации железа при содержании более 0,8 г в пробе.

I. Определение железа с 1, 10-фенантролином с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя

Реактивы и оборудование:

1. Раствор ионов железа массовой концентрации 1,0 мг/дм³.
2. Аскорбиновая кислота, 5 %-ный раствор.
3. Соляная кислота, конц.
4. Индикатор пентаметоксикрасный, 0,1 %-ный раствор.
5. Аммиак, 25 %-ный раствор.
6. 1,10-фенантролин, 0,25 %-ный раствор.
7. Колбы мерные 50 см³.
8. Пипетки мерные.
9. КФК.

Выполнение работы. Работу начинают с построения градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 25 см³ помещают 0,0 (холостая проба); 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,5; 10,0 см³ раствора ионов железа массовой концентрации 1,0 мг/дм³, что соответствует содержанию 0,0 (холостая проба); 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,5; 10,0 мкг ионов железа. В каждую колбу добавляют 5 см³ обессоленной воды, 1,0 см³ раствора аскорбиновой кислоты массовой доли 5 %, 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), 3-5 капель раствора пентаметоксикрасного массовой доли 0,1 % (раствор окрашивается в сиренево-красный цвет), вводят по каплям раствор аммиака массовой доли 25 % до полного обесцвечивания индикатора. Через 1-2 минуты добавляют 2,0 см³ раствора 1,10-фенантролина массовой доли 0,25 %, доводят до метки обессоленной водой и тщательно перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность градуировочных растворов относительно холостого раствора (не содержащего ионов железа) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны $\lambda = 500 + 10 \text{ нм}$ по отношению к раствору сравнения. По полученным данным рассчитывают уравнение регрессии, используя МНК и оценивая значимость коэффициента a , и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу ионов железа в растворе, а по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Анализ контрольного раствора. Полученный контрольный раствор в мерной колбе на 25 см³ обрабатывают аналогично стандартным растворам (добавляют 5 см³ обессоленной воды, 1,0 см³ раствора аскорбиновой кислоты массовой доли 5 %, 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), 3-5 капель раствора пентаметоксикрасного массовой доли 0,1 % (раствор окрашивается в сиренево-красный цвет), вводят по каплям раствор аммиака массовой доли 25 % до полного обесцвечивания индикатора. Через 1-2 минуты добавляют 2,0 см³ раствора 1,10-фенантролина массовой доли 0,25 %, доводят до метки обессоленной водой и тщательно перемешивают) и через 10 минут определяют оптическую плотность.

Определение содержания железа производят по ранее определенной градуировочной зависимости.

Расчеты и обработка результатов. Рассчитывают концентрацию железа в анализируемом растворе в мкг/дм³ по формуле

$$C_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{гп}} \cdot 1000}{V}$$

где $m_{\text{гп}}$ – масса ионов железа, найденная по соответствующей градуировочной характеристике или рассчитанная по уравнению регрессии, мкг;

V – аликвотный объем анализируемой пробы, используемый для измерения, см³;

1000 – коэффициент пересчета массовой концентрации железа на 1 дм³.

Измерение оптической плотности, определение содержания железа по градуировочной зависимости и расчет концентрации железа в мкг/дм^3 проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{\text{Fe}} \pm \varepsilon_P$.

II. Определение железа с 1, 10-фенантролином с использованием гидроксилamina солянокислого в качестве восстановителя

Реактивы и оборудование:

1. Раствор ионов железа массовой концентрации $1,0 \text{ мг/дм}^3$.
2. Гидроксилamin солянокислый, 10 %-ный раствор.
3. Соляная кислота, конц.
4. Индикаторная бумага «конго».
5. Аммиак, 25 %-ный раствор.
6. 1,10-фенантролин, 0,25 %-ный раствор.
7. Колбы мерные 50 см^3 .
8. Пипетки мерные.
9. Фотоэлектроколориметр КФК-2 или КФК-3, укомплектованный кюветами с рабочей длиной 50 мм .

Выполнение работы. Работу начинают с построения градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 25 см^3 помещают 0,0 (холостая проба); 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,5; $10,0 \text{ см}^3$ раствора ионов железа массовой концентрации $1,0 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует содержанию 0,0 (холостая проба); 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,5; $10,0 \text{ мкг}$ ионов железа. В каждую колбу добавляют 5 см^3 обессоленной воды, $1,0 \text{ см}^3$ раствора гидроксилamina солянокислого массовой доли 10 %, 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), опускают кусочек индикаторной бумаги "конго", и раствором аммиака массовой доли 25 % нейтрализуют раствор до изменения цвета индикаторной бумаги на розовый. Через 1-2 минуты добавляют $2,0 \text{ см}^3$ раствора 1,10-фенантролина массовой доли 0,25 %, доводят до метки обессоленной водой и тщательно перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность градуировочных растворов относительно холостого раствора (не содержащего ионов железа) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны $\lambda = 500 + 10 \text{ нм}$ по отношению к раствору сравнения. По полученным данным рассчитывают уравнение регрессии, используя МНК и оценивая значимость коэффициента a , и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу ионов железа в растворе, а по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Анализ контрольного раствора. Полученный контрольный раствор в мерной колбе на 25 см^3 обрабатывают аналогично стандартным растворам (добавляют 5 см^3 обессоленной воды, $1,0 \text{ см}^3$ раствора гидроксилamina со-

лянокислого массовой доли 10 %, 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), опускают кусочек индикаторной бумаги "конго", и раствором аммиака массовой доли 25 % нейтрализуют раствор до изменения цвета индикаторной бумаги на розовый. Через 1-2 минуты добавляют $2,0 \text{ см}^3$ раствора 1,10-фенантролина массовой доли 0,25 %, доводят до метки обессоленной водой и тщательно перемешивают) и через 10 минут определяют оптическую плотность.

Определение содержания железа производят по ранее определенной градуировочной зависимости.

Расчеты и обработка результатов. Рассчитывают концентрацию железа в анализируемом растворе в мкг/дм^3 по формуле

$$C_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{гг}} \cdot 1000}{V}$$

где $m_{\text{гг}}$ – масса ионов железа, найденная по соответствующей градуировочной характеристике или рассчитанная по уравнению регрессии, мкг ;

V – аликвотный объем анализируемой пробы, используемый для измерения, см^3 ;

1000 – коэффициент пересчета массовой концентрации железа на 1 дм^3 .

Измерение оптической плотности, определение содержания железа по градуировочной зависимости и расчет концентрации железа в мкг/дм^3 проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{\text{Fe}} \pm \varepsilon_P$.

Контрольные вопросы

1. К какой группе методов анализа относится фотометрический метод?
2. На чем основан фотометрический метод анализа? Какие методы относятся к фотометрическим, и чем они отличаются друг от друга?
3. С помощью каких приборов проводится фотометрический анализ, и какая величина определяется экспериментально?
4. Каким законом описывается зависимость оптической плотности раствора от концентрации вещества? Сформулируйте этот закон и приведите его графическое выражение.
5. Как выбирается длина волны для проведения фотометрического анализа?
6. Назовите основные узлы приборов для проведения фотометрического анализа. Каково их назначение?
7. Как проводится определение оптической плотности на приборах КФК и ФЭК?
8. Какие способы измерения концентрации вещества применяются в фотометрическом анализе?
9. На чем основан фотометрический метод определения железа?
10. При какой длине волны наблюдается максимум поглощения комплекса железа с 1,10-фенантролином?
11. Какие компоненты и в каких количествах мешают определению железа по данной методике?

12. Для чего в данной методике необходим индикатор пентаметоксикрасный или индикаторная бумага «конго»?
13. Для чего в данной методике необходима аскорбиновая кислота или гидроксид аммония солянокислый?
14. В каких координатах строится градуировочный график?
15. Как рассчитывается концентрация анализируемого раствора железа?

Лабораторная работа № 10.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МОРФОЛИНА С РЕАКТИВОМ ФОЛИНА

Цель работы: освоить методику определения массовой концентрации морфолина фотометрическим методом; определить содержание морфолина в контрольном растворе.

Морфолин применяется на АЭС в качестве корректирующей добавки во втором контуре. Добавление морфолина в количестве 2 – 5 мг/дм³ приводит к повышению и выравниванию pH в рабочих средах второго контура до нормируемых значений ($9,0 \pm 0,2$), снижению уровня эрозионно-коррозионного износа оборудования.

Метод измерения массовой концентрации морфолина основывается на взаимодействии морфолина с реактивом Фолина в щелочной среде при pH = ($11,5 \pm 0,5$) с образованием комплексного соединения, окрашенного в желто-оранжевый цвет.

Фотометрическим методом измеряют оптическую плотность окрашенного раствора. Оптимальным для измерения оптической плотности является $\lambda = 490$ нм.

Сложность выполнения измерения массовой концентрации морфолина заключается в том, что на стабильность образованного комплекса значительно влияет ряд факторов: температура, время выдержки для образования комплекса, уровень освещения. Поэтому для получения достоверных результатов при выполнении измерений массовой концентрации морфолина, не допускается отклонение от следующих условий:

- температура исследуемых проб должна быть в пределах (25 ± 5)°C;
- четкое соблюдение времени образования комплекса – выдержка пробы после ввода реактивов в течение 15 – 30 минут в темном месте.

Реактивы и оборудование:

1. Вода дистиллированная.
2. Натрия гидроокись, раствор концентрации $C_M(\text{NaOH}) = 1$ М.
3. Конические колбы вместимостью 250 см³.
4. Раствор морфолина с массовой концентрацией 50 мг/дм³.
5. Реактив Фолина, 0,3%-ный раствор натриевой соли 1,2-нафтохинон-4-сульфонокислоты.
6. Бумага индикаторная.

7. Мерные колбы вместимостью 100 см³.
8. Пипетки вместимостью 1, 2 и 10 см³.
9. Фотоэлектроколориметр КФК-2 или КФК-3, укомплектованный кюветами с рабочей длиной 30 мм.

Ход работы. В ряд мерных колб вместимостью 100 см³ вводят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см³ стандартного раствора морфолина с массовой концентрацией 50 мг/дм³, что соответствует концентрациям 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мг/дм³. Доводят колбы водой до метки и тщательно перемешивают. Полученные растворы переносят в конические колбы вместимостью 250 см³, добавляют 1 см³ 1 М раствора гидроксида натрия, проверяя при этом величину рН с помощью индикаторной бумаги, перемешивают и прибавляют 2 см³ реактива Фолина. Еще раз тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 30 минут. Одновременно готовят раствор сравнения таким же способом, как и градуировочные растворы, но без добавления стандартного раствора морфолина (100 см³ дистиллированной воды помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 1 см³ 1 М раствора гидроксида натрия, проверяя при этом величину рН с помощью индикаторной бумаги, перемешивают и прибавляют 2 см³ реактива Фолина). По истечении 30 минут измеряют оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм в кювете 30 мм по отношению к раствору сравнения. По полученным данным рассчитывают уравнение регрессии, используя МНК и оценивая значимость коэффициента a , и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию морфолина в растворе, а по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Анализ контрольного раствора. Полученный в мерной колбе вместимостью 100 см³ аликвотный объем анализируемого раствора доводят до метки дистиллированной водой и затем обрабатывают его так же, как и стандартные растворы (переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 1 см³ 1 М раствора гидроксида натрия, перемешивают, прибавляют 2 см³ реактива Фолина, еще раз тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 30 минут). Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 490$ нм в кювете 30 мм по отношению к раствору сравнения.

Определение концентрации морфолина производят по ранее определенной градуировочной зависимости.

Расчеты и обработка результатов. Концентрацию морфолина в анализируемом растворе в мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$C_{\text{МРФ}} = \frac{C_{\text{ГР}} \cdot 100}{V}$$

где $C_{\text{ГР}}$ – массовая концентрация морфолина, найденная по соответствующей градуировочной характеристике или рассчитанная по уравнению регрессии, мг/дм³;

V – аликвотный объем анализируемой пробы, используемый для измерения, см³;

100 – коэффициент пересчета массовой концентрации морфолина на 1 дм³.

Измерение оптической плотности, определение концентрации морфолина по градуировочной зависимости и расчет содержания морфолина в мг/дм³ проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{\text{МРФ}} \pm \epsilon_P$.

Контрольные вопросы

1. К какой группе методов анализа относится фотометрический метод?
2. На чем основан фотометрический метод анализа? Какие методы относятся к фотометрическим, и чем они отличаются друг от друга?
3. С помощью каких приборов проводится фотометрический анализ, и какая величина определяется экспериментально?
4. Каким законом описывается зависимость оптической плотности раствора от концентрации вещества? Сформулируйте этот закон и приведите его графическое выражение.
5. Как выбирается длина волны для проведения фотометрического анализа?
6. Назовите основные узлы приборов для проведения фотометрического анализа. Каково их назначение?
7. Как проводится определение оптической плотности на приборах КФК и ФЭК?
8. Какие способы измерения концентрации вещества применяются в фотометрическом анализе?
9. На чем основан метод фотометрического определения морфолина?
10. Какие условия должны быть выполнены для получения стабильного комплекса?
11. При какой длине волны проводится измерение оптической плотности при определении морфолина с реактивом Фолина?
12. Каким способом определяется концентрация в данной методике?
13. Как готовят стандартные растворы для определения морфолина?
14. Какой раствор используется в качестве раствора сравнения?

Лабораторная работа № 11.

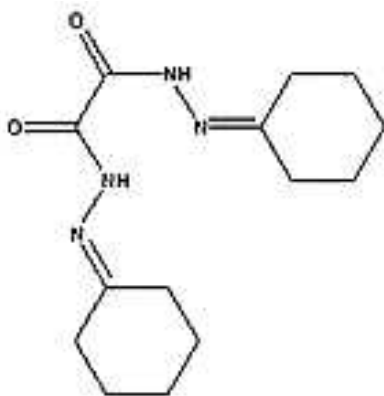
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КУПРИЗОНА

Медь является продуктом коррозии теплоэнергетического оборудования и как в растворенном виде, так и в диспергированном (в виде металлической меди и оксидных соединений), входит в состав технологических вод первого и второго контуров.

Массовая концентрация соединений меди (в пересчете на ион меди) в водах первого и второго контуров в технологическом режиме нормируется в соответствии с СОУ-Н ЯЭК 1.013:2008 «Теплоноситель первого контура ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Технические требо-

вания и способы обеспечения качества» и СОУ-Н ЯЕК 1.028:2010 «Водно-химический режим второго контура атомных электростанций с реакторами типа ВВЭР. Технические требования к качеству рабочей среды второго контура».

Измерение массовой концентрации меди в водах первого и второго контуров выполняют фотометрическим методом, основанным на образовании растворимого в воде и окрашенного в голубой цвет комплекса при взаимодействии ионов меди с бис-(циклогексанон)-оксалилдигидразоном (купризоном) в щелочной среде ($\text{pH} = 8,0 - 12,0$).



Купризон (бис-(циклогексанон)-оксалилдигидразон)

Интенсивность окраски комплекса пропорциональна концентрации ионов меди в анализируемом растворе и измеряется с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны $\lambda = 590 \pm 10$ нм.

Максимальная окраска голубого комплекса наблюдается через 15 минут и устойчива длительное время.

Мешающие влияния. На результат измерения массовой концентрации меди не оказывают влияния ионы цинка, кобальта, циркония, хрома при концентрации их в пробе до 20 мкг/см^3 , ионы никеля – до 40 мкг/см^3 , ионы железа (III) – до 100 мкг/см^3 . Борная кислота мешает измерению массовой концентрации меди в концентрациях, превышающих 0,8 г в пробе.

Реактивы и оборудование.

1. Рабочий стандартный раствор ионов меди массовой концентрации 1 мг/дм^3 (готовится из ДСЗУ на ион меди).
2. Аммиак водный концентрированный.
3. Аммоний лимоннокислый двузамещенный, 10 %-ный раствор.
4. Бис-(циклогексанон)-оксалилдигидразон (купризон), водно-спиртовой раствор (1:1) массовой доли 0,1 %.
5. Колбы мерные вместимостью 25 см^3 .
6. Фотоэлектроколориметр КФК-2 или КФК-3, укомплектованный кюветами с рабочей длиной 50 мм.

Ход работы. В мерные колбы вместимостью 25 см³ помещают 0,0 (холостая проба); 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10 см³ рабочего стандартного раствора с массовой концентрацией ионов меди 1,0 мг/дм³, что соответствует содержанию меди в фотометрируемых растворах 0,0(холостая проба); 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг ионов меди. В каждую колбу добавляют 1,5 см³ раствора аммония лимоннокислого массовой доли 10 %, 0,5 см³ раствора аммиака массовой доли 25 %, 1,5 см³ раствора купризна массовой доли 0,1 %, доводят до метки обессоленной водой и тщательно перемешивают. Через 15 минут измеряют оптические плотности градуировочных растворов относительно холостого раствора (не содержащего ионов меди) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны $\lambda = 590 \pm 10$ нм.

По полученным данным рассчитывают уравнение регрессии, используя МНК и оценивая значимость коэффициента a , и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу ионов меди в растворе, а по оси ординат – соответствующее значение оптической плотности.

Анализ контрольного раствора. Полученный в мерной колбе на 25 см³ анализируемый раствор обрабатывают аналогично стандартным растворам (добавляют 1,5 см³ раствора аммония лимоннокислого массовой доли 10 %, 0,5 см³ раствора аммиака массовой доли 25 %, 1,5 см³ раствора купризна массовой доли 0,1 %, доводят до метки обессоленной водой, тщательно перемешивают) и через 15 минут измеряют его оптическую плотность.

Определение содержания меди производят по ранее определенной градуировочной зависимости.

Расчеты и обработка результатов. Массовую концентрацию меди (C) в анализируемом растворе, мкг/дм³ рассчитывают по формуле

$$C_{Cu} = \frac{m_{гр} \cdot 1000}{V}$$

где $m_{гр}$ – содержание ионов меди, найденное по соответствующему уравнению регрессии, мкг;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³;

1000 – коэффициент пересчета массовой концентрации меди на 1 дм³.

Измерение оптической плотности, определение содержания меди по градуировочной зависимости и расчет концентрации меди в мкг/дм³ проводят 3 раза. Проводят статистическую обработку результатов, определяют доверительный интервал при $P = 0,95$ и относительную ошибку анализа. Результаты представляют в виде: $\bar{C}_{Cu} \pm \varepsilon_p$.

Контрольные вопросы

1. К какой группе методов анализа относится фотометрический метод?
2. На чем основан фотометрический метод анализа? Какие методы относятся к фотометрическим, и чем они отличаются друг от друга?

3. С помощью каких приборов проводится фотометрический анализ, и какая величина определяется экспериментально?

4. Каким законом описывается зависимость оптической плотности раствора от концентрации вещества? Сформулируйте этот закон и приведите его графическое выражение.

5. Как выбирается длина волны для проведения фотометрического анализа?

6. Назовите основные узлы приборов для проведения фотометрического анализа. Каково их назначение?

7. Как проводится определение оптической плотности на приборах КФК и ФЭК?

8. Какие способы измерения концентрации вещества применяются в фотометрическом анализе?

9. На чем основан метод фотометрический определения меди?

10. Почему измерение оптической плотности проводят через 15 минут после приготовления растворов?

11. При какой длине волны проводится измерение оптической плотности при определении меди с купризоном?

12. Каким способом определяется концентрация в данной методике?

13. Как готовят стандартные растворы для определения меди?

14. Какой раствор используется в качестве раствора сравнения?

15. Какие компоненты и в каких количествах мешают определению?

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Построение градуировочного графика с использованием метода наименьших квадратов

В физико-химических методах анализа для определения концентрации часто используют *градуировочный график*. Существенные затруднения при построении градуировочного графика возникают, когда графическая обработка данных становится ненадежной из-за значительного разброса результатов. Построение графика «на глаз» может в таких случаях привести к увеличению погрешности анализа. Для получения корректных результатов следует использовать *метод наименьших квадратов (МНК)*, сущность которого заключается в следующем.

В общем виде зависимость аналитического сигнала Y от концентрации (*уравнение связи*) имеет вид:

$$Y = a + bC, \quad (1)$$

где a и b – постоянные.

Вместо C в уравнении связи может фигурировать $\lg C$.

В уравнении связи многих методов (адсорбционная спектроскопия, полярография и т.д.) постоянная a настолько мала, что может быть приравнена нулю, тогда уравнение (1) упрощается:

$$Y = b'C, \quad (2)$$

Коэффициенты a и b находят по экспериментальным значениям Y у стандартных образцов (растворов).

Расчет коэффициентов a и b проводят по формулам (3) и (4):

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^2 \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} - \sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}}}{n \sum_{i=1}^n C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2} \quad (3)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} - \sum_{i=1}^n C_i \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}}{n \sum_{i=1}^n C_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n C_i \right)^2} \quad (4)$$

где C_i – концентрация i -того стандартного раствора;

$Y_{i \text{ эксп}}$ – измеренное значение аналитического сигнала для i -го стандартного раствора

Коэффициент b' вычисляют по формуле

$$b' = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}}}{\sum_{i=1}^n C_i^2} . \quad (5)$$

Итак, при построении градуировочного графика с использованием метода наименьших квадратов придерживаются следующей методики.

1. Экспериментальные и расчетные данные представляют в виде таблицы 1:

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные для оценки оптимальных параметров по методу наименьших квадратов

Номер анализа	C_i	C_i^2	$Y_{i \text{ эксп}}$	$C_i Y_{i \text{ эксп}}$
1 n				
	$\sum_{i=1}^n C_i =$	$\sum_{i=1}^n C_i^2 =$	$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} =$	$\sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} =$

2. Рассчитав все величины, определяют коэффициенты a , b и b' .

3. Осуществляют проверку константы a по следующей схеме.

3.1. Составляют таблицу необходимых для вычислений данных.

Таблица 2. Данные для проверки значимости коэффициента a

Номер анализа	C_i	C_i^2	$Y_{i \text{ эксп}}$	$Y_{i \text{ эксп}}^2$	$C_i Y_{i \text{ эксп}}$
1 2 n					
	$\sum_{i=1}^n C_i =$	$\sum_{i=1}^n C_i^2 =$	$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} =$	$\sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}^2 =$	$\sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} =$

3.2. Вычисляют сумму квадратов SQ и SQ' соответственно со степенями свободы $f = n - 2$ и $f = n - 1$ по формулам (6) и (7):

$$SQ = \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}^2 - a \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}} - b \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} \quad (6)$$

$$SQ' = \sum_{i=1}^n Y_{i \text{ эксп}}^2 - b' \sum_{i=1}^n C_i Y_{i \text{ эксп}} \quad (7)$$

При этом всегда $SQ' > SQ$.

3.3. Затем находят соотношение:

$$F = \frac{(SQ' - SQ)}{s_{YC}^2} \quad (8)$$

где s_{YC}^2 – дисперсия, характеризующая рассеяние результатов относительно прямой, вычисляется по формуле (9):

$$s_{YC}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_{i\text{эксп}}^2 - a \sum_{i=1}^n Y_{i\text{эксп}} - b \sum_{i=1}^n C_i Y_{i\text{эксп}}}{(n-2)} \quad (9)$$

3.4. Сравнивают значения F и $F(\bar{P}, f_1 = n - 1, f_2 = n - 2)$ (таблица 3).

Если $F < F(\bar{P}, f_1, f_2)$, то имеются основания для перехода к уравнению $Y = b'C$.

Таблица 3. Значения F-распределения в зависимости от числа степеней свободы f_1 и f_2 для $\bar{P} = 0,95$

f_2	f_1									
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
1	161	200	216	225	230,16	234	239	242	244	248
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,33	19,33	19,37	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86	2,79	2,65
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76	2,69	2,54
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,67	2,60	2,46
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,53	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,48	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49	2,42	2,28
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45	2,38	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41	2,34	2,19
19	4,40	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38	2,31	2,15
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,28	2,12

4. По полученной зависимости ($Y = a + bC$ или $Y = b'C$) рассчитывают значения $Y_{i\text{расч}}$. Результаты расчета заносят в таблицу 4:

Таблица 4. Расчетные данные для построения градуировочного графика

Номер анализа	C_i	$Y_{i \text{ расч}}$
1		
2		
....		
n		

5. По данным таблицы строят градуировочный график, содержание вещества определяют либо по графику, либо по градуировочной зависимости.

2. Статистическая обработка результатов анализа

Обработку результатов проводят по следующему алгоритму.

1. Определяют среднее арифметическое значение $\bar{C}$ из n определений:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (10)$$

2. Находят дисперсию S^2 и стандартное отклонение S, характеризующие рассеяние отдельных измеренных значений или результатов относительно среднего $\bar{X}$.

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (11)$$

3. Находят стандартное отклонение среднего результата:

$$S_{\bar{C}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

4. Вычисляют доверительный интервал, внутри которого с заданной доверительной вероятностью P лежит истинное значение определяемой величины:

$$\varepsilon_P = t_{P,f} \cdot S_{\bar{C}}, \quad (13)$$

где $t_{P,f}$ – коэффициент Стьюдента при заданной доверительной вероятности и числе степеней свободы $f = n - 1$ (таблица 5).

Таблица 5. Коэффициенты нормированных отклонений (коэффициенты Стьюдента) при доверительной вероятности $P = 0,95$

Число степеней свободы f	$t_{P,f}$	Число степеней свободы f	$t_{P,f}$
1	12,706	6	2,447
2	4,303	7	2,365
3	3,182	8	2,306
4	2,776	9	2,262
5	2,571	10	2,228

5. Рассчитывают относительную ошибку анализа Δ :

$$\Delta = \frac{\varepsilon_P \cdot 100}{\bar{X}}, \% \quad (14)$$

Результаты расчетов заносят в таблицу 6.

Таблица 6. Данные расчетов при статистической обработке результатов анализа

Опыт	C_i	$\bar{C}$	$C_i - \bar{C}$	$(C_i - \bar{C})^2$	S	$S_{\bar{X}}$	ε_P	Δ
1								
2								
...								
n								
	$\sum_{i=1}^n C_i =$			$\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{X})^2 =$				

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
МЕТОДЫ ВОДОПОДГОТОВКИ	
ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДОМ ИЗВЕСТКОВАНИЯ	4
Лабораторная работа № 1. Определение концентрации известкового молока	4
ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДОМ КОАГУЛЯЦИИ	7
Лабораторная работа № 2. Определение содержания хлорида железа в коагулянте	7
Работа № 3. Проведение пробной коагуляции природной воды	8
ОБРАБОТКА ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА	14
Лабораторная работа № 4. Определение некоторых физико-механических свойств ионитов	14
Лабораторная работа № 5. Определение динамической обменной емкости и полной динамической обменной емкости катионита	17
Лабораторная работа № 6. Изучение изменения состава воды при обработке ее различными методами	21
ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ	
ВХОДНОЙ КОНТРОЛЬ РЕАГЕНТОВ	31
Лабораторная работа № 7. Определение полной статической обменной емкости ионитов. Определение окисляемости фильтрата	31
Лабораторная работа № 8. Определение массовой доли калия гидроокиси	36
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РАБОЧИХ СРЕД	39
Лабораторная работа № 9. Фотоколориметрическое определение массовой концентрации железа с 1, 10-фенантролином	39
Лабораторная работа № 10. Фотометрическое определение массовой концентрации морфолина с реактивом Фолина	43
Лабораторная работа № 11. Фотометрическое определение массовой концентрации меди с применением купризона	45
ПРИЛОЖЕНИЯ	49
1. Построение градуировочного графика с использованием метода наименьших квадратов	49
2. Статистическая обработка результатов анализа	52

Учебное издание

Замыслова Т.Н.
Ведищева О.В.

**СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ
И СПЕЦВОДООЧИСТКИ НА АЭС»**

Часть II

**МЕТОДЫ ВОДОПОДГОТОВКИ.
ХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ НА АЭС**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Изд. № 297/19. Объем 3,5 п..л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»