

Л.Н. Морозов, Н.Н. Смирнов

**Аналитический контроль
в технологии неорганических веществ**

Лабораторный практикум

Иваново
2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Л.Н.Морозов, Н.Н.Смирнов

**Аналитический контроль
в технологии неорганических веществ**

Лабораторный практикум

Иваново 2019

УДК 661:543.2 (07)

Морозов, Л.Н.

Аналитический контроль в технологии неорганических веществ: Лабораторный практикум/ Л.Н.Морозов, Н.Н. Смирнов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2019.–105 с.

В пособие включены материалы, необходимые для изучения дисциплины и выполнения лабораторного практикума по курсу “Химическая технология неорганических веществ”. Даётся вводный теоретический материал, методы анализа сырья и продуктов основной химии, порядок выполнения лабораторных работ и оценки погрешности анализа. Изложены правила безопасной работы в лаборатории, предлагаются контрольные вопросы для самопроверки и рекомендована литература для подготовки к коллоквиуму.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлению 18.03.01 «Химическая технология», профили: «Химическая технология неорганических веществ» и «Технология переработки природного газа».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра химических технологий Череповецкого государственного университета; доктор технических наук С.П.Кочетков (Коломенский институт (филиал) Московского политехнического университета)

©Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., 2019

©ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет, 2019

Оглавление

Введение	4
1. Порядок прохождения лабораторного практикума	4
2. Правила и приёмы безопасной работы в лаборатории	5
3. Пояснения к расчётам результатов анализа	8
4. Погрешности аналитических измерений	10
5. Описание к лабораторным работам	21
5.1. Анализ аммиачной селитры	21
5.2. Анализ технического карбамида	28
5.3. Анализ кальцинированной соды	35
5.4. Анализ серного колчедана	40
5.5. Анализ серной кислоты	44
5.6. Анализ калиевого хромпика	49
5.7. Анализ смесей минеральных кислот	54
5.8. Анализ минеральных солей меди	61
5.9. Анализ аммиачно-карбонатных растворов меди, цинка и никеля	66
5.10. Анализ фосфатного сырья	75
5.11. Анализ двойного суперфосфата	83
5.12. Хроматографический анализ газовых смесей	89
Приложение	95
1. Погрешность измерения объёма лабораторной посуды	95
2. Токсикологическая характеристика применяемых веществ, их воздействие на организм, первая помощь, средства индивидуальной защиты	99
3. Требования пожарной безопасности	102

Введение

Контроль технологических процессов является неотъемлемой частью любого промышленного химического производства. Он включает непрерывный автоматический контроль с помощью соответствующих измерительных приборов и аналитический контроль, который предполагает периодический отбор проб технологических потоков и определение их состава. Аналитический контроль необходим при определении состава сырья, продуктов и полупродуктов производства. Как правило он является достаточно сложным, а методы анализа довольно длительными и трудоёмкими. При этом, наряду с традиционными химическими методиками анализа веществ, широко применяются различные физические и физико-химические методы, требующие достаточно сложной техники. При больших объёмах выпуска продукции современными производствами относительно небольшая неточность измерения приводит к значительному абсолютному недоучёту целевых продуктов и росту расходных коэффициентов по сырью и энергии и в конечном итоге к экономическим потерям. Точность анализа определяется как квалификацией лаборанта, так и собственно применяемой методикой анализа, выбор и разработка которой в существенной степени лежит на инженерном персонале данного цеха. Поэтому целью настоящего лабораторного практикума является не только освоение студентами методик анализа сырья и продуктов основной химии, но и умение сделать квалифицированную оценку степени достоверности получаемых результатов.

1. Порядок прохождения лабораторного практикума

1. Перед прохождением лабораторного практикума студент должен пройти инструктаж по охране труда в учебной лаборатории кафедры технологии неорганических веществ, о чем делается запись в учетном журнале техники безопасности.

2. Перед началом каждой работы необходимо ознакомиться с порядком ее выполнения согласно настоящим методическим указаниям и получить задание у преподавателя по конкретным условиям проведения анализа.

3. Перед выполнением экспериментальной части работы необходимо уведомить об этом учебного лаборанта, получить у него необходимые препараты и посуду.

4. По окончании экспериментальной работы необходимо провести предварительные оценочные расчёты, обсудить с преподавателем результаты анализов и приступить к оформлению отчета.

5. После составления отчета проводится собеседование с преподавателем, ведущим лабораторный практикум, и уровень усвоения материала студентом, а также качество оформления отчета, оцениваются в рамках рейтинга текущей успеваемости.

Отчет о выполненной работе должен включать следующие разделы:

- постановка цели данной работы;
- краткое описание промышленного способа получения целевого продукта;
- описание методики анализа, химические реакции, лежащие в основе данного метода, основные расчетные формулы и последовательность операций, применяемых при обработке первичных данных;
- пример обсчета экспериментальных данных и сводные таблицы результатов опытов;
- расчет статистической погрешности эксперимента и неопределенности результата данной методики анализа;
- выводы, которые кратко отражают конкретные результаты работы и их техническую трактовку;
- ответ на контрольный вопрос, согласно заданию преподавателя;
- список использованной литературы.

2. Правила и приемы безопасной работы в лаборатории

Вредные и опасные факторы

При выполнении лабораторной работы студенты могут подвергаться воздействию вредных и опасных факторов:

- возможность отравления вредными веществами, воздействия на организм газов, жидкостей и твердых веществ в виде пыли;
- возможность поражения электрическим током при обслуживании электрооборудования;
- вероятность термических ожогов тела при работе с высокотемпературной электропечью и с газовыми горелками.

Общие требования безопасности

Студенты допускаются к выполнению лабораторных работ после прохождения инструктажа по ОТ и ПБ с оформлением в журнале инструктажа. Инструктаж проводит преподаватель, ведущий занятие.

При выполнении опасных работ с химическими веществами студенты должны пользоваться индивидуальными средствами защиты (СИЗ) глаз, органов дыхания, кожных покровов.

Все работы с применением и выделением токсичных, плохо пахнущих химических веществ должны выполняться в вытяжных шкафах.

В лаборатории запрещается находиться без халата, курить, хранить пищевые продукты и принимать пищу, запрещается присутствие посторонних лиц.

Для оказания первой помощи в помещении учебной лаборатории должна находиться аптечка с необходимыми медикаментами и нейтрализующими растворами, постоянно обновляемыми в установленные сроки.

В случае травмирования необходимо уведомить преподавателя, ведущего занятия, и заведующего кафедрой.

Организация безопасного проведения лабораторного практикума возлагается на заведующего кафедрой, преподавателя, ведущего занятия.

За несоблюдение правил техники безопасности студент, преподаватель и заведующий кафедрой несут административную ответственность.

Требования безопасности перед началом работы

Перед началом работы:

-проверить наличие и исправность СИЗ, первичных средств пожаротушения;

-проверить работу вентиляции, которая должна быть включена за 30 минут до работы;

-проверить правильность надписей на банках с реактивами;

-проверить исправность установки, электрооборудования, правильность заземления электроприборов, целостность изоляции;

-при работе с газовыми горелками проверить целостность газопроводящих шлангов и наличие закрепляющих хомутов;

-проверить правильность установки мешалки в реакторе, она должна находиться строго в вертикальном положении и не касаться стенок и дна реактора;

-проверить наличие дезактивирующих и нейтрализующих веществ в аптечке.

Требования безопасности во время работы

Во время работы:

- при взятии и взвешивании навесок пользоваться шпателем;
- реактивы наливать в перчатках и под тягой;
- запрещается набирать кислоты, щелочи и другие вредные вещества в пипетки ртом, нужно применять резиновую грушу;
- при приготовлении растворов кислот их необходимо приливать в воду тонкой струйкой при непосредственном перемешивании;
- следить за правильностью работы электрооборудования: токопроводящие провода не должны касаться горячих, влажных поверхностей, не должны попадать реактивы на изолирующие провода;
- следить за скоростью вращения мешалки в реакторе, регулируя ее при помощи ЛАТРа;
- пламя горелок не должно заливаться реактивами, должно гореть без отрыва и проскоков;
- тигли и лодочки с образцами после прокаливания в высокотемпературной печи, выгружают в рукавицах с помощью щипцов с термоизолирующими ручками в эксикатор или асбестовую сетку;
- контролировать проходимость выхлопной линии, обеспечивающей выброс газов за пределы лаборатории при выполнении задачи «Хроматографический анализ газовых смесей»;
- при переносе сосудов с горячей жидкостью пользоваться полотенцем, переносимую стеклянную посуду запрещается нагревать на открытом огне без асбестовой сетки;
- носимый сосуд держать обеими руками: одной за дно, другой за горловину;
- при смешивании или разбавлении веществ, с выделением тепла, нужно пользоваться фарфоровой посудой или посудой из термостойкого стекла.

Требования безопасности в аварийной ситуации

В аварийной обстановке:

- при разливе кислоты или щелочи нужно оградить место разлива, надеть резиновые перчатки и приступить к ликвидации аварии. Кислоту засыпают песком, затем песок убирают и проводят нейтрализацию раствором соды. После этого место пролива промывают водой и вытирают досуха. Пролитые растворы щелочей засыпают песком или древесными опилками. После удаления последних облитое место обрабатывают слабым раствором уксусной кислоты, промывают водой, вытирают досуха;

- при бое стеклянной посуды осколки стекла собирают на совок веником или щеткой;

-при проливе ЛВЖ и ГЖ необходимо выключить все источники открытого огня, обеспечить проветривание помещения, используя СИЗ, место пролива засыпать песком, загрязненный песок собрать деревянной лопаткой или совком и вынести из помещения;

-при горении, искрении, повреждении изоляции, отсутствии электрического тока в приборах отключить электроэнергию в системе;

-при утечке газа необходимо отключить газ, проветрить помещение, не включать и не выключать электроприборы.

Во всех авариях немедленно поставить в известность преподавателя, ведущего занятия, зав. лабораторией и заведующего кафедрой.

Требования безопасности по окончании работы

По окончании работы:

- выключить электрические приборы, вынуть вилки из розеток;
- перекрыть воду;
- выключить газовые горелки и перекрыть кран на системе;
- вымыть химическую посуду, просушить и убрать в места хранения;
- проверить надписи на банках с реактивами, банки с реактивами поставить в места хранения;
- вымыть, вычистить, просушить и убрать в места хранения СИЗ;
- выполнить правила личной гигиены;
- сдать рабочее место учебно-вспомогательному персоналу.

3. Пояснения к расчётам результатов анализа

В технической литературе состав веществ часто пересчитывают на относительно устойчивые оксиды элементов, из которых эти вещества состоят. Это делается для некоторой унификации соединений одного класса и удобства сравнения различных веществ по содержанию целевого компонента. Поскольку в целом молекула вещества электронейтральна, количества эквивалентов основных и кислотных оксидов должны быть равными. Пересчёт составов производится в соответствии с мольным соотношением элементов в веществе и их молярными массами.

Например, азотная кислота HNO_3 представляется как $0,5N_2O_5 \cdot 0,5H_2O$,

серная кислота H_2SO_4 как $SO_3 \cdot H_2O$,

гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ представляется как $0,5Al_2O_3 \cdot 1,5H_2O$,

гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$ как $5CaO \cdot 1,5P_2O_5 \cdot 0,5H_2O$,
фторапатит, $Ca_5(PO_4)_3F$, как $4,5CaO \cdot 1,5P_2O_5 \cdot 0,5CaF_2$.

Для фторапатита стехиометрическое (формульное) массовое содержание P_2O_5 рассчитывается по формуле:

$$X_{P_2O_5}^{стех} = \frac{100 \cdot 1,5 \cdot 142}{504} = 42,26 \text{ мас.}\%$$

где 142 и 504 – молярные массы P_2O_5 и фторапатита, г/моль;

для кальция стехиометрическое (формульное) массовое содержание CaO рассчитывается подобным образом:

$$X_{CaO}^{стех} = \frac{100 \cdot 5 \cdot 56}{504} = 55,55 \text{ мас.}\%$$

где 56 и 504 – молярные массы CaO и фторапатита, г/моль.

Если приводится содержание в препарате (например, 39,0 мас.%), то эту величину легко пересчитать на содержание собственно апатита таким же образом:

$$X_{анат} = \frac{39,0 \cdot 504}{142 \cdot 1,5} = 92,28 \text{ мас.}\%$$

При расчете составов анализируемых веществ и растворов следует представлять химические реакции, на которых основывается данный метод анализа, и на этой основе рассчитать молярную массу эквивалента определяемого вещества, которая входит в расчётную формулу.

Следует помнить, что **эквивалентом** называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления-восстановления – одному переходящему электрону. **Молярной массой эквивалента вещества** называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества (*по старой терминологии* это грамм-эквивалент вещества).

При расчетах можно пользоваться как молярной концентрацией раствора, так и молярной концентрацией эквивалента (*по старой терминологии* это нормальность раствора), а также титром или условным титром раствора.

Условным титром рабочего раствора (титранта) называют количество определяемого вещества (г) эквивалентного 1 мл титранта. Например, в записи $-T_{KMnO_4/CaO}$, титрантом является раствор перманганата марганца, а определяемым веществом оксид кальция.

Рабочие растворы для объёмного анализа готовят на некоторые целочисленные концентрации рабочего вещества, например 1 моль/л, 0,5 моль/л и т.п. – они называются **базовыми** концентрациями. Однако приготовление растворов связано с некой погрешностью, поэтому после проверки посредством стандартных методик вводят поправочный коэффициент, позволяющий выразить точную концентрацию титранта как, моль/л:

$$C_m = C_m^{\circ} \cdot k,$$

где C_m , C_m° – рабочая и базовая концентрации раствора, моль/л;
 k – поправочный коэффициент.

Значение поправочного коэффициента также определяется с некоторой погрешностью, которая рассчитывается и приводится для расчета погрешности измерения. Поэтому абсолютная погрешность измерения концентрации титранта определится как, моль/л:

$$\Delta C_m = C_m \cdot \Delta k,$$

где Δk – погрешность поправочного коэффициента.

4. Погрешности аналитических измерений

При проведении химических (аналитических) измерений с помощью измерительных инструментов, приборов, устройств получают результаты, которые приобретают определенную ценность и достоверность только в том случае, если указаны погрешности и вычислены неопределенности полученных результатов, отвечающие заданной доверительной вероятности. Абсолютно точных измерений не существует. Результат измерения зависит от свойств измеряемой системы, методики измерения, квалификации оператора, внешних условий и ряда других факторов. Так, если измерять одну и ту же величину несколько раз одним способом и в одинаковых условиях, то, как правило, при достаточной разрешающей способности измерительной системы эти показания всякий раз будут разными. Показания рассматривают как мгновенные реализации соответствующей случайной величины. Разброс показаний позволяет судить о качестве проведенного измерения. Их средняя величина должна обеспечить значение оценки истинного значения величины, которая в общем случае будет более достоверной, чем отдельное показание. Разброс показаний и их число дают некоторую информацию в отношении среднего значения как оценки истинного значения величины, однако эта информация в большинстве случаев не будет достаточной. Измерительная система может давать показания, которые рассеяны не вокруг истинного значения величины, а вокруг некоторого другого, смещенного значения. Разницу между смещенным значени-

ем и истинным значением величины иногда называют значением систематической погрешности. В большинстве случаев систематическая погрешность – это составляющая погрешности, которая остается постоянной или зависит определенным образом от какой-то другой величины.

Методические погрешности вызываются недостатками применяемого метода измерений, несовершенством теории физического явления и неточностью расчетной формулы, используемой для нахождения измеряемой величины. Сюда же можно отнести погрешности, связанные с неполным учетом условий опыта. Методические погрешности можно уменьшать путем совершенствования метода измерений, а также введения уточнений в расчетную формулу.

Понятие погрешности измерений как разности между результатом измерений и истинным (действительным) значением измеряемой величины используется для описания точности измерений.

Можно выделить три типа погрешностей:

- случайные;
- систематические;
- промахи.

Случайные погрешности вызываются действием большого числа факторов, причем действие этих факторов на каждое измерение различно и не может быть заранее учтено. Если производят многократное измерение одной и той же величины, то очень часто результаты отдельных замеров располагаются симметрично около измеряемого значения. Погрешности обоих знаков в большинстве случаев встречаются в практике одинаково часто.

Систематические погрешности вызываются действием таких факторов, которые смещают центр тяжести распределения замеров в ту или иную сторону. Систематические погрешности повторяются при всех измерениях. Для исключения систематических погрешностей часто приходится делать дополнительные измерения или опыты, использовать поправки, определяемые путем расчетов.

Промахи – вызываются грубыми ошибками экспериментатора или неисправностями приборов.

Анализ случайных погрешностей, а также вычисление неопределенностей измерений производят с использованием статистических закономерностей, основанных на теории вероятности. Результат каждого отдельного замера рассматривают величиной случайной, поскольку при повторении замера будет получен новый результат, который будет несколько отличаться от предыду-

щего. Численная мера объективной возможности получения случайной величины называется **вероятностью**.

Очевидно, достоверность результата произведенных измерений будет тем большей, чем меньше погрешность измерений. Вследствие этого, наряду со значением измеренной величины, необходимо указать погрешность её определения. Например, результат измерения некоторой концентрации с учётом погрешности следует записать в виде: $X=(21,35\pm 0,01)\%$. Знак (\pm) показывает, что истинное значение величины может быть большим или меньшим полученного в результате измерения на величину погрешности (0,01%), а сама величина ΔX называется абсолютной погрешностью измерений. Для более полной характеристики измерений, наряду с абсолютной погрешностью, вводится относительная погрешность:

$$\varepsilon = \Delta X/X.$$

Относительная погрешность, определяющая качество измерения, показывает, какую часть измеряемой величины составляет абсолютная погрешность.

На практике часто истинное значение неизвестно, поэтому приходится использовать вместо него арифметическое среднее из нескольких измерений, при этом сама абсолютная погрешность также становится приближенным числом. Для уменьшения величины случайной погрешности увеличивают количество опытов и в качестве результата используют среднее значение. При этом происходит частичная компенсация случайных отклонений результатов измерений как в сторону завышения, так и занижения. Расчет случайных погрешностей производится методами теории вероятностей и математической статистики и определяется выбором вида функции распределения случайных величин.

В аналитической химии число параллельных определений обычно невелико и совокупность полученных результатов называют **выборочной совокупностью** (или случайной выборкой), а среднее значение результатов случайной выборки – **выборочным средним**, в отличие от генерального среднего, определённого по совокупности всех мыслимых при данных условиях измерений. Разность между отдельным результатом анализа и средним значением называется **случайным отклонением**:

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}.$$

Рассеивание случайной величины относительно среднего значения характеризуется выборочной дисперсией измерений, S^2 :

$$S^2 = \frac{1}{f} \cdot \sum_i (X_i - \bar{X})^2 = \frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n-1}, \quad (4.1)$$

где $f = n-1$ – число степеней свободы, определяемое как число независимых измерений за вычетом одной связи между ними, обусловленной вычислением среднего значения:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}.$$

При очень большом числе измерений величина S^2 стремится к некоторому постоянному значению σ^2 , которое называют дисперсией измерений. Чтобы пользоваться величиной, имеющей одинаковую размерность с измеряемым параметром, используют **стандартное (среднее квадратичное) отклонение**:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}. \quad (4.2)$$

Средняя квадратичная погрешность среднего результата определяется как:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}. \quad (4.3)$$

Свойства случайных погрешностей описывается функцией нормального распределения (уравнение Гаусса):

$$\psi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.4)$$

где $\psi(x)$ – плотность вероятности;
 x – значение случайной величины;
 μ – генеральное среднее (математическое ожидание);
 σ^2 – дисперсия случайной величины.

Интеграл $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$ показывает вероятность $\{P\}$ появления результата x_i в области значений $(x \pm k\sigma)$. Эту величину вероятности называют **доверительной вероятностью** (статистическая надежность) в интервале значений от $(x-k\sigma)$ до $(x+k\sigma)$. В рамках уравнения Гаусса доверительная вероятность получения результата в диапазоне $(\mu-\sigma)$ до $(\mu+\sigma)$ составляет 68,3%, а внутри диапазона от $(\mu-2\sigma)$ до $(\mu+2\sigma)$ будет находиться 95% всех значений измеряемой величины.

При обработке данных с небольшим числом измерений используется математический аппарат статистики малых выборок (распределение Стьюдента, или t -распределение), в котором предусматривается большая вероятность появления больших погрешностей, а вероятность малых – меньшая, чем в аппарате нормального распределения. При малых значениях числа степеней свободы f разница между нормальным и t -распределением весьма существенна, при $f \rightarrow \infty$ t -распределение переходит в нормальное, практически эта разница становится малозаметной уже при $f \geq 20$ (табл.4.1). Заданная величина доверительной вероятности реализуется в интервале:

$$x \pm t_{pt} \cdot S_x$$

где t_{pt} – коэффициент Стьюдента, устанавливающий разницу между нормальным и t -распределениями при данном P зависящий от числа степеней свободы f .

Вероятную погрешность среднего арифметического рассчитывают по формулам:

$$\sigma = t_{pt} \cdot S_x, \quad (S_x = S/\sqrt{n}), \quad (4.5)$$

то есть при заданной доверительной вероятности P и числе степеней свободы f истинное содержание (генеральное среднее) находится в интервале:

$$x \pm \sigma \equiv x \pm t_{pt} \cdot S/\sqrt{n}. \quad (4.6)$$

Доверительный интервал результата анализа обычно вычисляют для доверительной вероятности $P=95\%$.

Таблица 4.1

Значения коэффициентов Стьюдента ($t_{p,f}$)

f	Величина доверительной вероятности (P)		
	0,75	0,95	0,99
1	2,41	12,71	63,66
3	1,42	3,18	5,84
5	1,30	2,57	4,03
10	1,22	2,23	3,17
20	1,18	2,09	2,85

Измерения могут быть **прямыми**, при которых значения физической величины находят непосредственным отсчетом по шкале измерительного прибора и **косвенными**, при которых значение физической величины находят на основании известной зависимости между этой величиной и величинами, измеряемыми непосредственно.

При проведении химических анализов искомую величину вычисляют после ряда предварительных измерений и подготовительных операций (отбор пробы, взвешивание, разбавление, смешение), от которых зависит погрешность результата. Так, например, при определении концентрации вещества обычно измеряют массу навески образца, объем раствора, пошедшего на титрование, а саму концентрацию находят путём вычисления по некоторой формуле.

При разработке методики анализа важно оценить вклад прямых измерений и подготовительных операций на погрешность конечного результата. Кроме того, на погрешность измерения большое значение оказывает не только класс точности аналитического оборудования и посуды, но и оптимальное сочетание количества анализируемого вещества с объемами аналитической используемой посуды и концентрацией титранта.

В вышеприведённом описании погрешность измерения оценивалась по серии параллельных опытов, т.е. на основе некоторой статистической обработки результатов, поэтому её можно интерпретировать как **статистическую погрешность измерения** искомой величины.

Наряду с погрешностью, в технической литературе используется термин неопределенность измерений. **Неопределенность измерений** понимают, как неполное знание значения измеряемой величины и для количественного выражения этой неполноты вводят распределение вероятностей возможных (обоснованно приписанных) значений измеряемой величины. То есть, неопределенность также количественно характеризует точность результата измерений.

Последовательность действий при вычислении неопределенности измерений включает в себя: анализ уравнения измерений, выявление всех источников погрешности (неопределенности) измерений и их количественную оценку, введение поправок на систематические погрешности, которые можно исключить. Поэтому будем называть её как **неопределённость методики измерения** данной величины.

Расчет погрешностей измерений

Погрешности прямых измерений. Прямые измерения – измерения, производимые непосредственно по показаниям измерительных приборов. Точность измерения физических величин определяется, в первую очередь, точностью прибора, выбранного для измерений. Выбор прибора является очень важным этапом подготовки к измерениям. Прежде чем приступить к измерениям, необходимо предварительно определить пределы точности данных приборов и инструментов (инструментальные погрешности).

Инструментальная погрешность приборов для измерения линейных размеров указана на самом приборе в виде абсолютной погрешности или в виде цены деления. Если на приборе не указан ни класс точности, ни абсолютная погрешность, то она принимается равной половине цены наименьшего деления. Для приборов с цифровым отсчетом измеряемых величин метод вычисления погрешности приводится в паспортных данных прибора. Если эти данные отсутствуют, то в качестве абсолютной погрешности принимается значение, равное половине последнего цифрового разряда индикатора.

За погрешность табличной величины обычно принимают единицу в цифре последнего разряда этой величины.

В ряде лабораторных работ концентрация вещества определяется **колориметрическим методом**. Для этого предварительно строится калибровочный график в координатах «концентрация раствора-оптическая плотность», по которому определяется концентрация вещества в разбавленном растворе с соответствующими реактивами. Построение калибровочного графика также связано с некоторыми неточностями, обусловленными погрешностями приготовления калибровочных растворов и электронной схемой фотоколориметра. В настоящем пособии погрешность определения концентрации в разбавленном растворе рассчитывается с помощью калибровочного графика как среднее квадратичное (стандартное) отклонение экспериментально определённой оптической плотности раствора от расчётной оптической плотности по линейной зависимости «концентрация-оптическая плотность» $\{C_{\text{кал}} = K \cdot A\}$.

$\Delta C_{\text{кал}} = K \cdot \Delta A$ (для фосфорсодержащих растворов 0,035 мг $P_2O_5/100$ мл)
где K – калибровочный коэффициент фотоколориметра, мг $P_2O_5/100$ мл;

$$\Delta A = \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - A_{\text{расч.}i})^2}{n-1}} - \text{стандартное отклонение результатов измерения оптической плотности растворов при калибровке на всём диапазоне калибровоч-}$$

ных концентраций.

Погрешность (неопределённость) косвенного измерения рассчитывают как сумму частных дифференциалов прямых измерений по следующей формуле:

$$\Delta X_m = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial \chi_i} \Delta \chi_i\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial X}{\partial \chi_1} \Delta \chi_1\right)^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial \chi_2} \Delta \chi_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial X}{\partial \chi_n} \Delta \chi_n\right)^2}, \quad (4.7)$$

где $\frac{\partial X}{\partial \chi_i}$ – частная производная функции X (косвенное измерение по аргументу χ_i (прямое измерение), т.е. производная функции, взятая при условии что все остальные переменные принимаются постоянными; $\Delta \chi_i$ – погрешность соответствующего прямого измерения.

Таким образом, величина вклада в погрешность косвенного метода измерения, обусловленная погрешностью прямого измерения, определяется произведением погрешности собственно прямого измерения и производной функции по данному элементу. Вклад отдельного элемента формулы погрешности метода косвенного измерения искомой величины можно оценить как долю каждого элемента к сумме всех элементов формулы 4.7, %:

$$\delta = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial \chi_i} \Delta \chi_i\right)^2}{\sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial \chi_i} \Delta \chi_i\right)^2} 100. \quad (4.8)$$

Если разброс значений величины X , полученных по серии параллельных измерений, превышает погрешность (неопределённость) методики косвенного измерения, то количество измерений увеличивают до тех пор, пока они не окажутся величинами одного порядка.

Совокупная погрешность. Совокупную погрешность (случайную плюс систематическую) вычисляют в следующей последовательности:

1. Находят среднее значение искомой величины, \bar{X} .
2. Оценивают погрешность среднеквадратичного отклонения, S_x .
3. По заданному значению доверительной вероятности p и числу измерений n находят случайную абсолютную погрешность:

$$\Delta X_c = t_{n,p} \cdot S_x.$$

4. Полученное значение ΔX_c сравнивается с абсолютной погрешностью данной методики ΔX_m и, если они различаются на порядок и более, то берется наибольшее из них. Если они сравнимы по величине, то полную погрешность ΔX вычисляют как корень квадратный из суммы квадратов этих погрешностей.

$$\Delta X = \sqrt{(\Delta X_m)^2 + (\Delta X_c)^2}. \quad (4.9)$$

Пример расчета погрешности косвенного измерения

Концентрацию аммонийного азота в удобрении (X_N) после проведения химического анализа, основанного на титровании раствором щелочи кислого раствора, вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_N = \frac{V_{щ} \cdot C_{NaOH} \cdot k_{щ} \cdot 14,0}{1000 \cdot m} 100,$$

где $V_{щ}$, C_{NaOH} , $k_{щ}$ – объем, мл, базовая концентрация, моль/л и поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование анализируемого раствора; 14,0 – молярная масса эквивалента азота в данной реакции, г/моль; m – масса навески анализируемого вещества, г.

Так как содержание аммонийного азота находят на основании зависимости ряда величин, полученных прямыми измерениями (m , $V_{щ}$, C_{NaOH}), то искомое значение концентрации этого вещества является измерением косвенным. Концентрацию раствора NaOH с учетом поправочного коэффициента определим как $C_{щ} = C_{NaOH} \cdot k_{щ}$.

Погрешность величин прямых измерений (ΔV , ΔC , Δm) определяется качеством используемой посуды и аналитического оборудования, (приложение, табл.1-5). Выражаем значения частных производных концентрации (X_N) от величин, получаемых при прямых измерениях (производные степенной функции):

$$\frac{\partial X_N}{\partial V_{щ}} = \frac{C_{щ} \cdot 14,0}{1000 \cdot m} 100,$$

$$\frac{\partial X_N}{\partial C_{щ}} = \frac{V_{щ} \cdot 14,0}{1000 \cdot m} 100,$$

$$\frac{\partial X_N}{\partial m} = -\frac{V_{щ} \cdot C_{щ} \cdot 14,0}{1000 \cdot m^2} 100.$$

Погрешность данного метода определения содержания аммонийного азота определится как, мас. %:

$$\Delta X_N = \sqrt{\left(\frac{\partial X_N}{\partial V_{щ}} \cdot \Delta V_{щ}\right)^2 + \left(\frac{\partial X_N}{\partial C_{щ}} \cdot \Delta C_{щ}\right)^2 + \left(\frac{\partial X_N}{\partial m} \cdot \Delta m\right)^2},$$

Результаты численного расчета погрешности сводим в табл.4.2.

Таблица4.2

Расчёт погрешности (неопределённости) метода определения аммонийного азота в азотном удобрении

№ П/ П	Элемент расчёт- ной фор- мулы	Значение прямого измере- ния	Погреш- ность прямого измерения	Формула частной производ- ной	Численное значение производ- ной	Вклад по- грешности элемента формулы
1						
2						
3						

Качество разбавления. Очень часто содержание элемента определяют не в исходном крепком растворе, а после его существенного разбавления. Эта операция вносит дополнительный вклад в погрешность косвенного измерения. Величина дополнительной погрешности зависит от качества посуды и объёмов разбавления. Приведём пример влияния способа разбавления исходного раствора на точность определения концентрации искомого элемента.

Для проведения анализа необходимо разбавить раствор соли с концентрацией $C_0=1,0$ г/л в 100 раз, то есть до концентрации $C=10$ мг/л. Обосновать сочетание аналитической посуды, обеспечивающее минимальную погрешность разбавления.

Рассмотрим три варианта разбавления:

- объем аликвоты $V_{\text{пипетки}} = (0,5 \pm 0,01)$ мл разбавляют в мерной колбе $V_{\text{колбы}} = (50 \pm 0,12)$ мл, концентрация соли в разбавленном растворе $C = (10,0 \pm 0,2)$ мг/л;

- объем аликвоты $V_{\text{пипетки}} = (10 \pm 0,04)$ мл разбавляют в мерной колбе $V_{\text{колбы}} = (1000 \pm 0,8)$ мл, концентрация соли в разбавленном растворе $C = (10,00 \pm 0,04)$ мг/л;

- 2-х ступенчатое разбавление. Объем 1 аликвоты $V_{\text{пипетки}1} = (50 \pm 0,04)$ мл разбавляют в мерной колбе $V_{\text{колбы}1} = (500 \pm 0,8)$ мл. Объем 2 аликвоты $V_{\text{пипетки}2} = (50 \pm 0,04)$ мл разбавляют в мерной колбе $V_{\text{колбы}2} = (500 \pm 0,8)$ мл;

концентрация соли в разбавленном растворе $C = (10,0 \pm 0,1)$ мг/л.

Расчет концентрации при 1 ступенчатом разбавлении:

$$C = C_o \cdot \frac{V_n}{V_K}$$

Расчет концентрации при 2 ступенчатом разбавлении:

$$C = C_o \cdot \frac{V_{n1}}{V_{K1}} \frac{V_{n2}}{V_{K2}}$$

Определяем частные производные концентрации $C(V_K, V_n)$ от величин объемов колб и пипеток V_K, V_n и рассчитываем абсолютную погрешность метода по формуле суммы частных дифференциалов прямых измерений (4.7). Результаты расчётов данных вариантов разбавления сведены в табл.4.3.

Таблица 4.3

Расчёт погрешности способа разбавления раствора

($C_0=1$ г/л \rightarrow $C=10$ мг/л)

№ п/п	Вариант разбавления раствора	Погрешность прямого измерения, мл	Выражение частной производной	Численное значение производной	Вклад погрешности прямого измерения объёма пипетки, %	Абсолютная погрешность метода разбавления, мг/л
1	$V_{п}=0,5$ мл	$\Delta V_{п}=0,01$	$\frac{\partial C}{\partial V_n} = C_0 \frac{1}{V_K}$	$2 \cdot 10^{-2}$	98,6	0,201
	$V_K=50$ мл	$\Delta V_K=0,12$	$\frac{\partial C}{\partial V_K} = -C_0 \frac{V_n}{V_K^2}$	$-2 \cdot 10^{-4}$		
2	$V_{п}=10$ мл	$\Delta V_{п}=0,04$	$\frac{\partial C}{\partial V_n} = C_0 \frac{1}{V_K}$	$1 \cdot 10^{-3}$	96,1	0,041
	$V_K=1000$ мл	$\Delta V_K=0,80$	$\frac{\partial C}{\partial V_K} = -C_0 \frac{V_n}{V_K^2}$	$-1 \cdot 10^{-5}$		
3а	$V_{п}=50$ мл	$\Delta V_{п}=0,04$	$\frac{\partial C}{\partial V_{n1}} = C_0 \frac{V_{n2}}{V_{K1} V_{K2}}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10,0	0,025
	$V_K=500$ мл	$\Delta V_K=0,80$	$\frac{\partial C}{\partial V_{K1}} = -C_0 \frac{V_{n1} V_{n2}}{V_{K1}^2 V_{K2}}$	$-2 \cdot 10^{-5}$		
б	$V_{п}=50$ мл		$\frac{\partial C}{\partial V_{n2}} = C_0 \frac{V_{n1}}{V_{K1} V_{K2}}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10,0	
	$V_K=500$ мл		$\frac{\partial C}{\partial V_{K2}} = -C_0 \frac{V_{n1} V_{n2}}{V_{K1} V_{K2}^2}$	$-2 \cdot 10^{-5}$		

Погрешность используемой лабораторной посуды вносит существенный вклад в общую погрешность косвенного измерения, поэтому правильное сочетание объёмов разбавления позволяет снизить погрешность методики измерения на порядок.

Представление результатов анализа по серии параллельных измерений

1. Вычисляем стандартное (среднее квадратичное) отклонение по результатам параллельных определений искомой величины, X :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} .$$

2. Вычисляем среднюю квадратичную погрешность среднего результата:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} .$$

3. Выбираем значение коэффициента Стьюдента $\{t_{pt}\}$, зависящее от числа измерений и заданной доверительной вероятности результата (табл.4.1).

4. Истинная величина искомой величины (генеральное среднее) находится в интервале:

$$X \equiv \bar{X} \pm t_{pt} \cdot S_x .$$

5. Описание к лабораторным работам

5.1. Анализ аммиачной селитры

Цель работы: ознакомление и практическое освоение метода технического анализа аммиачной селитры. При выполнении работы в исследуемом образце определяется содержание аммонийного и нитратного азота и оценивается погрешность анализа.

Введение

В чистом виде аммиачная селитра NH_4NO_3 представляет собой белое кристаллическое вещество ($t_{пл}=169,6$ °C), содержащее 35 мас.% азота. Аммиачная селитра может кристаллизоваться в разных формах (модификациях) при одинаковом химическом составе. Это явление носит название полиморфизма.

Она может существовать в 5 кристаллических стабильных модификациях (табл.5.1).Переход кристаллов аммиачной селитры из одной формы в другую выражается в изменении огранки, плотности кристаллов и сопровождается тепловым эффектом. На температуру фазовых переходов сильное влияние оказывает влажность среды и наличие небольших добавок модифицирующих веществ.

Таблица 5.1

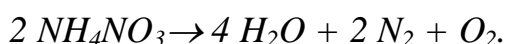
Кристаллические модификации аммиачной селитры
и температурные диапазоны их устойчивости

Кристаллическая модификация (сингония)	Температурный диапазон устойчивости модификаций, °С	Теплота превращения, кДж/моль
Кубическая (I)	169,6 ~ 125,8	5,85
Тетрагональная (II)	125,9 ~ 84,1	4,43
Ромбическая или моноклинная (III)	84,1 ~ 32,3	1,35
Ромбическая (IV)	32,3 ~ (-17,0)	1,70
Тетрагональная (V)	(-17,0) ~ (-50,0)	1,86

Применение аммиачной селитры

Аммиачная селитра в больших объемах используется в качестве минерального удобрения, так как она содержит аммонийную и нитратную формы азота. Аммонийный азот, непосредственно участвующий в синтезе белка, быстро усваивается в период роста растений, нитратный азот усваивается медленней и действует в течение более длительного времени. Внесение аммиачной селитры положительно сказывается на повышении урожайности почти всех сельскохозяйственных культур.

Аммиачная селитра используется как компонент взрывчатых веществ. Взрывной распад аммиачной селитры описывается реакцией диспропорционирования:



Из аммиачной селитры получают также закись азота, используемую в медицинской практике. В этом случае разложение нитрата аммония проводят по реакции:



Технические требования к аммиачной селитре

Аммиачная селитра, выпускаемая промышленностью, должна быть изготовлена в соответствии с требованиями ГОСТа, согласно которому предусматривается выпуск аммиачной селитры двух марок (табл.5.2):

Таблица 5.2

Технические требования к аммиачной селитре

Наименование показателя	Норма для марки	
	А	Б
	1	2
1. Внешний вид	Гранулированный продукт без посторонних механических примесей	
2.Суммарная доля нитратного и аммиачного азота в пересчете на NH_4NO_3 в сухом веществе не менее -азот в сухом веществе, мас.%, н/м	98,0 Не нормируется	Не нормируется 34,0
3.Массовая доля влаги, % не более -методом сушки -методом Фишера	0,3 0,6	0,3 0,6
4.Массовая доля добавок в пересчете на сухое вещество -нитратов магния и кальция в пересчете на CaO , %; -или фосфатов в пересчете на (применительно к добавке РАП), %; -или сульфата аммония, %; -или сульфата аммония в сумме с фосфатом, % -или сульфата аммония в сумме с нитратом кальция в пересчете на CaO , %	0,2 – 0,5 0,5 – 1,2 0,3 – 0,7 0,4 – 0,6 0,6 – 1,2	Не нормируется Не нормируется Не нормируется Не нормируется Не нормируется
5. рН 10 % водного раствора, не менее	5,0	5,0

1	2	3
6. Массовая доля веществ, не растворимых в 10 % растворе азотной кислоты, % не более	0,2	Не нормируется
7. Рассыпчатость, % не более	100	100
8. Гранулометрический состав: -массовая доля гранул от 1 до 4 мм, % не менее в том числе: -гранул от 2 до 3 мм, % не менее; -массовая доля гранул менее 1 мм, % не более; -массовая доля гранул от 1 до 3 мм, не менее; -остаток на сите	Не нормируется 4 93 Отсутствует	95 50 4 Не нормируется Отсутствует
9. Статистическая прочность гранул на раздавливание, н/гранулу (г/гранулу) не менее	5 (500)	5 (500)

- марка А – селитра для промышленных целей;
- марка Б – гранулированная селитра для сельского хозяйства.

Гранулированная аммиачная селитра для сельского хозяйства выпускается с применением минеральных добавок (доломит, апатитовый концентрат, фосфатные и сульфатные соли), а также поверхностно-активных веществ (жирные кислоты и амины жирных кислот). Сложные составы минеральных удобрений регламентируются соответствующими техническими условиями.

Методики анализа

Определение аммонийного азота формальдегидным методом

При взаимодействии формальдегида с солями аммония образуется гексаметилентетраамин и выделяется азотная кислота:



Выделившуюся кислоту оттитровывают раствором едкого натра (индикатор – фенолфталеин), по объему которого рассчитывают содержание аммонийного азота.

В этой связи в реактивах недопустимо присутствие кислот и соединений, реагирующих с образовавшейся кислотой, например, карбонатов. В первом случае получились бы завышенные результаты, во втором – заниженные. Поэтому растворы солей и формальдегида предварительно нейтрализуют раствором щелочи с индикатором фенолфталеином.

Перед проведением анализа селитры 25 мл раствора формалина помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 3 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски, сохраняющейся в течение 0,5–1 минуты. Затем в этот раствор вносят точную навеску (0,5–1 г) аммиачной селитры, через 1–2 минуты добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски, сохраняющейся в течение 0,5–1 минуты.

Содержание аммонийного азота вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_1 = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{щ}} \cdot k_{\text{щ}} \cdot 14,0}{1000 \cdot m} 100, \quad (5.1)$$

где V_{NaOH} , $C_{\text{щ}}$, $k_{\text{щ}}$ – объем, базовая концентрация и поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия, мл, моль/л ;
 $14,0$ – молярная масса эквивалента азота в данной реакции, г/моль;
 m – масса навески аммиачной селитры, г.

Определение нитратного азота

Сущность метода заключается в восстановлении нитратного азота раствором закисного серноокислого железа в кислой среде в присутствии молибденовоокислого аммония, в качестве катализатора, с последующим титрованием избытка железа (II) раствором перманганата калия:



Навеску аммиачной селитры ~1 г взвешивают на аналитических весах и помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляют 150 мл дистиллированной воды, взбалтывают до растворения и доводят раствор до метки. Отбирают 10 мл полученного раствора в коническую колбу на 250 мл, добавляют 10 мл 0,2М раствора железа (II) серноокислого, 3 мл раствора молибденовоокислого аммония и 20 мл раствора серной кислоты (1:1), добавляют ~1 г NaHCO_3 и закрывают колбу стеклом. После выделения CO_2 раствор нагревают и кипятят в течение 3 минут до появления желто-оранжевой окраски. Колбу быстро

охлаждают, обмывают стенки дистиллированной водой и титруют избыток железа 0,02М раствором $KMnO_4$.

В тех же условиях проводят холостой опыт (без анализируемой пробы). Содержание нитратного азота вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{KMnO_4} \cdot k_{Mn} \cdot 4,669 \cdot 250}{1000 \cdot m \cdot V_a} 100, \quad (5.2)$$

где V_1, V_2 – объемы раствора перманганата калия, израсходованные на титрование холостой пробы и анализируемого раствора, мл;

V_a – аликвотный объем раствора для анализа, мл;

C_{KMnO_4}, k_{Mn} – базовая концентрация и поправочный коэффициент раствора перманганата калия, г-экв/л (0,1 н.);

4,669 – молярная масса эквивалента азота в данной реакции, г/моль;

m – масса навески, г.

После расчета результатов анализа и оценки его погрешности необходимо сравнить концентрации аммонийного и нитратного азота. Если источником азота является только аммиачная селитра – концентрации должны быть равными (в пределах точности анализа). В противном случае полученную разницу концентраций следует пересчитать на аммонийную или нитратную соли, которые добавляют в продукт в качестве модифицирующих добавок (обычно, это сульфат аммония или нитрат магния).

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем средние значения содержания аммонийного и нитратного азота в препарате, мас. %.

2. Считаем отклонения определенных концентраций от их средних значений отдельно для аммонийного и нитратного азота, мас. %.

3. Вычисляем общее стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемых величин, мас. %.

4. Сопоставляем разницу содержаний аммонийного и нитратного азота, а также отличие от стехиометрической (формульной) концентрации, с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается отдельно для формул вычисления аммонийного (5.1) и нитратного (5.2) азота.

1. Для метода определения аммонийного азота в качестве результатов прямого измерения берём:

- объём щелочи на титрование, мл;

- концентрацию щелочи, моль/л;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания аммонийного азота (три величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

2. При расчёте погрешности методики определения нитратного азота в качестве результатов прямых измерений берём:

- объём перманганата калия на титрование холостой пробы, мл;
- объём перманганата калия на титрование рабочей пробы, мл;
- концентрацию перманганата калия, г-экв/л;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты рабочей пробы, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания нитратного азота (шесть величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

Результаты расчётов занести в таблицу (табл.4.2).

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Представьте блок-схему производства гранулированной аммиачной селитры и опишите основные стадии ее получения.
2. Охарактеризуйте технические требования, предъявляемые к аммиачной селитре, выпускаемой промышленностью. Чем определяется марка аммиачной селитры?
3. Объясните, с какой целью проводится модифицирование аммиачной селитры и в чем состоит физическая сущность данной операции?
4. Объясните, чем обусловлены взрывоопасные свойства аммиачной селитры и какие меры необходимо принимать, чтобы не допустить взрывоопасной ситуации?
5. Опишите конструкцию нейтрализатора азотной кислоты аммиаком. Каким образом в процессе используется тепло химической реакции.

6. Проведите анализ возможности уменьшения погрешности (неопределенности) применяемого в работе метода определения содержания аммонийного и нитратного азота. Какие параметры прямого измерения можно изменить для повышения точности данной методики анализа?

Библиографический список

1. ГОСТ 2-85. Селитра аммиачная: Госстандарт СССР, 1985.–17 с.
2. Технология аммиачной селитры/под ред. В.М.Олевского.–М.: Химия, 1978. –312 с.
3. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности/М.Е.Иванов [и др.].–М.:Химия, 1990. –288 с.

5.2. Анализ технического карбамида

Цель работы: ознакомление и практическое освоение методов аналитического контроля карбамида. При выполнении работы в исследуемом образце определяется содержание усвояемого амидного азота и биурета и оценивается погрешность анализа.

Введение

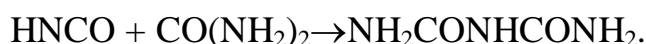
Свойства карбамида

Карбамид, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ –диамид угольной кислоты в чистом виде представляет собой бесцветные кристаллы, имеющие форму иглообразных ромбических призм. В чистом карбамиде содержится ~46,6 мас.% азота.

Сухой карбамид при нагревании выше температуры плавления разлагается. Вначале карбамид изомеризуется в цианат аммония, который диссоциирует на циановую кислоту и аммиак:

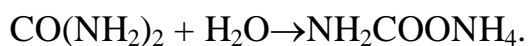


Циановая кислота, взаимодействуя с карбамидом, образует биурет:

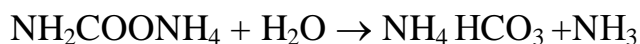


При более высокой температуре циановая кислота полимеризуется в циануровую кислоту $(\text{HNCO})_3$, которая образует с аммиаком амиды и имиды циануровой кислоты. В избытке аммиака карбамид разлагается в меньшей степени. Добавление некоторых минеральных солей приводит к существенной стабилизации карбамида.

При нагревании водных растворов карбамида выше 80 °С в результате гидратации карбамид гидролизуется с образованием карбамата аммония:



Карбамат аммония (соль карбаминовой кислоты –NH₄COOH) плавится при температуре ~150 °С. В воде карбамат аммония гидролизуется с образованием карбонатных солей аммония:



Степень гидролиза карбамата аммония значительно понижается в присутствии аммиака.

Применение карбамида

Карбамид является концентрированным азотным удобрением. Он имеет ряд преимуществ перед аммиачной селитрой – не взрывоопасен, менее гигроскопичен и, следовательно, в меньшей степени слеживается. Попадая в почву, карбамид под действием влаги быстро превращается в карбонат аммония, который дальше нитрифицируется. Поэтому на кислых почвах карбамид вначале оказывает нейтрализующее действие, а затем начинает действовать аналогично аммиачной селитре, т.е. подкисляет почву.

В растениеводстве он применяется как для внесения в почву, так и при внекорневой подкормке растений. В животноводстве карбамид иногда применяют в качестве добавки к корму, содержащему мало белков и много углеводов, т.к. микроорганизмы превращают амидный азот карбамида в белковые соединения.

В промышленности карбамид применяют в производстве карбамид-формальдегидных смол, пластических масс, клеев, фармацевтических препаратов, для парафинизации смазочных масел и пр.

В биурете азот находится в неусвояемой для растений форме, поэтому при использовании в сельском хозяйстве качество продукта ухудшается. Если карбамид используется для получения полимерных материалов, наличие биурета изменяет физико-химические свойства полимера. В этой связи, содержание биурета в товарном карбамиде жестко нормируется.

Биурет в большей мере образуется при дистилляции плава синтеза и упаривании растворов карбамида, т.е. технологических операциях, проводимых при достаточно высоких температурах и низких, по сравнению с синтезом, концентрациях аммиака в смеси.

Технические требования к карбамиду

1. Карбамид, выпускаемый промышленностью, должен быть изготовлен в соответствии с требованиями ГОСТ 2081-92 по технологическому регламенту в установленном порядке.

2. ГОСТ 2081-92 предусматривает выпуск карбамида двух марок А и Б:

А – для промышленности и животноводства, Б – для сельского хозяйства и розничной торговли.

3. Допускается обработка карбамида марки Б кондиционирующими добавками, в качестве которых могут быть использованы карбамидно-формальдегидная смола, сульфат аммония или другие соединения, обеспечивающие сохранность товарных свойств продукта при транспортировке и хранении.

4. По физико-химическим свойствам карбамид должен соответствовать нормам, приведенным в табл.5.3.

Таблица 5.3

Техническая характеристика карбамида

Наименование показателя	Нормы для марок и сортов		
	2		3
1	Марка А		Марка Б
	Высшая категория качества	Первая категория качества	Высшая категория качества
1. Внешний вид	Белые кристаллы или гранулы	Белые или слабо окрашенные кристаллы	Белые или слабо окрашенные гранулы
2. Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, % не менее	46,3	46,2	46,0
3. Массовая доля биурета, % не более	0,6	0,9	0,9
4. Массовая доля свободного аммиака, % не более:			
-для кристаллического карбамида;	0,01	0,01	Не нормир.
-для гранулированного карбамида	0,02	0,03	Не нормир.
5. Массовая доля сульфатов в пересчете на SO_4^{2-} , % не более	0,005	0,01	Не нормир.

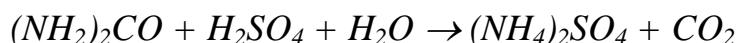
Окончание табл. 5.3

1	2	3	4
6. Массовая доля нерастворимых веществ в воде, % не более	0,005	0,01	Не нормир.
7. Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , % не более	0,0005	0,001	Не нормир.
8. Массовая доля воды, % не более:			
-методом высушивания;	0,2	0,3	0,25
-методом Фишера	0,6	0,6	0,6
9. Гранулометрический состав			
массовая доля гранул размером:			
от 1 до 4 мм, % не менее;	Не нормир.	Не нормир.	94
-от 2 до 3 мм, % не менее;	Не нормир.	Не нормир.	50
-менее 1 мм, % не более;	Не нормир.	Не нормир.	5
-остаток на сите 5 мм	Не нормир..	Не нормир.	Отсутствие
10. Статистическая прочность гранул н/гранул (г/гранул), не менее	Не нормир.	Не нормир.	5 (500)

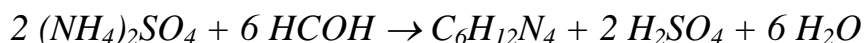
Методики анализа

Определение содержания усвояемого азота

Наиболее распространенным методом определения содержания азота в аммонийных солях является формальдегидный. Для этого соль диаминогольной кислоты вначале переводят в аммонийную соль:



Избыток кислоты нейтрализуют раствором гидроксида натрия в присутствии метилового красного. Далее при взаимодействии формальдегида с солью аммония образуется гексаметилен тетраамин и выделяется серная кислота:



Выделившуюся кислоту оттитровывают раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора (pH~9,6). Химизм процесса указывает на недопустимость содержания в реагентах кислот или соединений, реагирующих с образующейся кислотой. Во избежание этого применяют растворы соли

и формальдегида предварительно нейтрализованные раствором щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого или фенолфталеина.

Навеску исследуемого карбамида (~1 г) взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки. Аликвотный объем раствора (10–20 мл) помещают в коническую колбу из тугоплавкого стекла, прибавляют ~1 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы перемешивают и осторожно нагревают до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем нагрев увеличивают и кипятят до полного выделения отдельных пузырьков углекислого газа и появления паров серной кислоты, нагревают еще 10 минут и охлаждают колбу. После охлаждения к раствору добавляют 50 мл дистиллированной воды и 1–2 капли индикатора метилового красного. Полученный раствор нейтрализуют 1М раствором гидроксида натрия до перехода розовой окраски в желтую.

К нейтрализованному раствору добавляют 5 мл 25 % раствора формалина, 5 капель смешанного индикатора и через 1–2 минуты титруют выделившуюся кислоту 0,5М раствором гидроксида натрия до появления малиновой окраски, исчезающей в течение 1–1,5 минут.

Раствор после добавления формалина приобретает розовую окраску, по мере титрования окраска переходит вначале в желтый, а затем в малиновый цвет, что указывает на конец титрования.

Содержание азота вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_N = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{щ} \cdot k_{щ} \cdot 14,0 \cdot 100}{1000 \cdot V_{ал} \cdot m} 100, (5.3)$$

где V_{NaOH} , $C_{щ}$, $k_{щ}$ – объем, концентрация и поправочный коэффициент гидроксида натрия, израсходованного на титрование, мл, моль/л;
 $14,0$ – молярная масса эквивалента азота в данной реакции, г/моль;
 $V_{ал}$ – аликвотный объем раствора для анализа, мл;
 m – масса навески препарата, г.

Определение содержания биурета в карбамиде

Содержание биурета в препарате определяется колориметрическим методом. Для этого предварительно готовят смешанный раствор, содержащий сульфат меди и виннокислый натрий (или калий), с которыми биурет образует комплексное соединение синего цвета. Интенсивность окрашивания раствора определяется содержанием биурета, количественно определяемого с помощью фотоколориметра.

Основной раствор биурета для построения калибровочного графика готовят растворением чистого биурета в воде так, чтобы концентрация его со-

ставляла 0,5 г/л. Нейтральность раствора контролируют по индикаторной бумаге и доводят до нормы (рН~7) с помощью сильной кислоты или щелочи. Смешанный раствор готовят непосредственно перед проведением анализа так, чтобы концентрация сернокислой меди составляла ~5 г/л, а виннокислого натрия ~15 г/л.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы объемом 50 мл вносят 0, 1, 2, 3, 4 и 5 мл основного раствора, 15 мл смешанного раствора, 10 мл 0,1 М раствора щелочи и доводят дистиллированной водой до метки. Через 10 минут измеряют оптическую плотность раствора в колбах при длине волны 550 нм и строят калибровочный график в координатах «концентрация биурета – оптическая плотность». Концентрации биурета в мерных колбах составят от 0,01 до 0,05 г/л.

Величина оптической плотности раствора карбамида, содержащего биурет, должна попадать в диапазон калибровочного графика, что достигается соответствующим разбавлением исходного раствора. Аликвотный объем базового раствора (карбамид с примесью биурета) из мерной колбы на 100 мл ($V_{a2}=10$ мл) внести в мерную колбу на 50 мл, сюда же добавить 15 мл смешанного раствора, 10 мл 0,1 М раствора щелочи и довести дистиллированной водой до метки. В тех же условиях проводится холостой опыт, т.е. таким же образом готовится раствор с реактивами не содержащий карбамид, относительно которого определяется оптическая плотность. По величине оптической плотности определить концентрацию биурета в растворе, а затем пересчитать ее на содержание биурета в препарате по формуле, мас. %:

$$X_{\sigma} = \frac{C_{\sigma} \cdot 50 \cdot 100}{1000 \cdot V_{a2} \cdot m} 100, \quad (5.4)$$

где C_{σ} – концентрация биурета в растворе по калибровочному графику, г/л;

V_{a2} – аликвотный объем раствора карбамида для анализа, мл;

m – масса навески препарата для анализа, г.

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем среднее значение содержания амидного азота в препарате, мас. %.

2. Считаём отклонения определенных концентраций от их среднего значения, мас. %.

3. Вычисляем общее стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемой величины, мас. %.

4. Сопоставляем отличие результата анализа от стехиометрической (формульной) концентрации азота с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается отдельно для формул вычисления амидного азота (5.3) и биурета (5.4).

1. Для метода определения амидного азота в качестве результатов прямого измерения берём:

- объём щелочи на титрование, мл;
- концентрацию щелочи, моль/л;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания амидного азота (пять величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

2. При расчёте погрешности методики определения биурета в качестве результатов прямых измерений берём:

- концентрацию биурета в колбе с реактивами для ФЭКа, моль/л;
- объём мерной колбы с реактивами для ФЭКа, мл;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты, мл
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания биурета (пять величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов.

Результаты расчётов занести в табл. 4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Опишите основные стадии промышленного производства карбамида и приведите условия и основные параметры их проведения.

2. Объясните технические требования, предъявляемые к карбамиду, выпускаемому промышленностью. В чем состоит цель модифицирования гранулированного продукта.
3. Приведите химические реакции, условия их проведения и объясните конструкции основных аппаратов производства карбамида:
 - колонн синтеза,
 - колонн дистилляции,
 - выпарных аппаратов,
 - грануляционных башен.
4. Проведите анализ возможности уменьшения погрешности (неопределенности) применяемого в работе метода определения содержания карбамида. Какие параметры прямого измерения можно изменить для повышения точности данной методики анализа?

Библиографический список

1. Технология связанного азота/В.И.Атрощенко [и др.]; под ред. В.И.Атрощенко. – Киев: Вища шк., 1985. –327 с.
2. Справочник азотчика.Т.2/ под ред. Е.Я.Мельникова. –М.: Химия, 1987.–464 с.
3. Кучерявый, В.И. Синтез и применение карбамида/В.И.Кучерявый, В.В. Лебедев.–Л.: Химия, 1970. –448 с.
4. Горловский, Д.М. Технология карбамида/ Д.М. Горловский, Л.Н. Альтшулер, В.И. Кучерявый. – Л.: Химия, 1981. –320 с.

5.3. Анализ кальцинированной соды

Цель работы: практическое ознакомление с методом технического анализа кальцинированной соды и оценка погрешности измерения.

Введение

Получение кальцинированной соды

Получение кальцинированной соды (основное вещество $-Na_2CO_3$) в настоящее время является мощным и крупнотоннажным производством основной химической промышленности. Она широко используется в химической, стекольной, пищевой промышленности, цветной металлургии и целом ряде

Таблица 5.4

Технические требования к кальцинированной соде

Наименование показателей	Высшая категория качества	Первая категория качества ОКЛ 21311 0100	
		1 сорт	2 сорт
Внешний вид	Гранулы белого цвета	Мелкокристаллический порошок белого цвета	
Содержание Na_2CO_3 , мас.%, н/м	99,4	99,2	99,0
Потери массы при прокаливании 300 °С, мас.%, н/б	0,7	0,8	1,5
Содержание хлоридов в пересчете на NaCl , мас.%, н/б	0,2	0,5	0,8
Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 , мас.%, н/б	0,003	0,003	0,008
Содержание веществ нерастворимых в воде, мас.%, н/б	0,04	0,04	0,08
Содержание сульфатов в пересчете на Na_2SO_4 , мас.%, н/б	0,04	0,05	Не нормир.

других отраслей народного хозяйства. Наряду с кальцинированной (прокаленной) содой, в промышленных масштабах производится еще ряд карбонатных солей натрия (латинское наименование натрия –sodium) – гидрокарбонат (бикарбонат) натрия – NaHCO_3 , полуторная сода (трона) – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, каустическая сода (едкий натр) – NaOH и др.

В разных регионах и странах промышленное производство соды организовано на основе нескольких способов, основными из которых являются:

- добыча и очистка самородной соды;
- переработка нефелиновых руд (алюмосиликаты натрия и калия);
- переработка поваренной соли по аммиачному способу Сольве.

В этой связи содержание примесей в товарном продукте в значительной степени определяется способом его получения.

В настоящей работе анализируется кальцинированная сода, полученная по аммиачному способу Сольве, в основе которого лежат следующие химические реакции:



Основными побочными продуктами являются $NaCl$ (в результате попадания хлора из сырьевого рассола) и $NaHCO_3$ (как результат неполного разложения бикарбоната натрия при кальцинации).

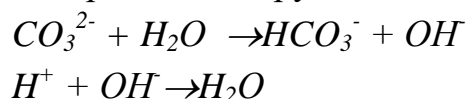
Согласно ГОСТ 5100-85 качество кальцинированной соды должно отвечать следующим требованиям (табл.5.4).

Методики анализа

Определение содержания карбонатов

Химический анализ продукта на содержание целевого вещества основан на реакции нейтрализации содового раствора соляной (или серной) кислотой. Навеску кальцинированной соды берут на аналитических весах с точностью до 0,0001г, помещают в коническую колбу для титрования, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и титруют в две ступени:

1) с индикатором фенолфталеином (рН~8,5) до обесцвечивания. При этом оттитровывается карбонатная группа:



Содержание Na_2CO_3 в препарате рассчитывают по формуле, мас. %:

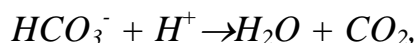
$$X_{Na_2CO_3} = \frac{V_{HCl} \cdot C_k \cdot k_k \cdot 106,0}{1000 \cdot m} 100, \quad (5.5)$$

где $V(HCl)_l$, C_k , k_k – объем, концентрация и поправочный коэффициент кислоты, мл, моль/л,

106,0 – молярная масса эквивалента Na_2CO_3 в данной реакции, г/моль;

m – навеска соды, г.

2) с индикатором метиловым красным (или метиловым оранжевым. рН~4) из желтого до розовой окраски. При этом оттитровывается бикарбонат-ион:



а количество бикарбоната натрия в анализируемой соде определится по разности объемов на второе и первое титрование, мас. %:

$$X_{NaHCO_3} = \frac{(V_{2к} - V_{1к}) \cdot C_{HCl} \cdot k_k \cdot 84,0}{1000 \cdot m} 100, \quad (5.6)$$

где $V_{2к}$ – объем кислоты, израсходованный на второе титрование, мл; 84,0 – молярная масса эквивалента $NaHCO_3$ в данной реакции, г/моль.

Общая щелочность продукта в пересчете на Na_2CO_3 определится как, мас. %:

$$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{общ}} = \frac{(V_{1к} + V_{2к}) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot k_{к} \cdot 53}{1000 \cdot m} 100,$$

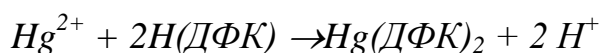
где 53 – молярная масса эквивалента Na_2CO_3 в данной реакции, г/моль.

Определение содержания хлористого натрия

Метод основан на реакции:



Избыток ртути при рН среды 1,5–2,0 образует с дифенилкарбазидом окрашенный комплекс:



Около 1 г Na_2CO_3 взвешивают с точностью до 0,0001 г, помещают в коническую колбу для титрования и растворяют в 50 мл дистиллированной воды. К раствору добавляют 5 капель смешанного индикатора на хлорид-ион, цвет становится малиновым. Затем раствор нейтрализуют 2н. раствором HNO_3 до желтой окраски. После этого добавляют еще 5 капель 2н. азотной кислоты и титруют 0,05М раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до бледно-сиреневой окраски.

Содержание NaCl в препарате рассчитывают по формуле, мас. %:

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{2 \cdot V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot C_{\text{Hg}} \cdot k_{\text{Hg}} \cdot 58,5}{1000 \cdot m} 100, \quad (5.7)$$

где $V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$, C_{Hg} , k_{Hg} – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мл, моль/л; 58,5 – молярная масса хлорида натрия, г/моль.

Результаты анализа, выполненные с параллельными пробами препарата, нужно свести в табл.5.5 и оценить погрешность измерений.

Таблица 5.5

Результаты анализа препарата кальцинированной соды

Анализ	V_1 , мл	V_2 , мл	$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, %	X_{NaHCO_3} , %	$X_{\text{общ}}$, %	X_{NaCl} , %

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем средние значения содержания карбоната, гидрокарбоната и хлорида натрия в препарате, мас. %.

2. Считаем отклонения определенных концентраций от их средних значений отдельно для содержания карбоната, гидрокарбоната и хлорида натрия, мас. %.

3. Вычисляем общее стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемых величин, мас. %.

4. Сопоставляем отклонение значения суммы средних концентраций определенных солей от 100,0 мас. % с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается отдельно для формул вычисления карбоната натрия (5.5) и хлорида натрия (5.7).

1. Для метода определения карбоната натрия в качестве результатов прямого измерения берём:

- объём кислоты на титрование, мл;
- концентрацию кислоты, моль/л;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания карбоната натрия (три величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

2. При расчёте погрешности методики определения хлорида натрия в качестве результатов прямых измерений берём:

- объём нитрата ртути на титрование, мл;
- концентрацию нитрата ртути, моль/л;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания хлорида натрия (три величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов.

Результаты расчётов занести в табл.4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Опишите основные промышленные способы получения соды и содопродуктов.
2. Объясните, почему в промышленности получают не абсолютно чистый целевой продукт, и какие примеси присутствуют в кальцинированной соде.
3. Объясните, чем отличается общая щелочность продукта от его собственно вещественного состава.
4. Объясните, как в производстве кальцинированной соды на стадии кристаллизации гидрокарбоната натрия получают крупные кристаллы полупродукта.
5. Проведите анализ возможности уменьшения погрешности (неопределенности) применяемого в работе метода определения содержания карбонатов натрия. Какие параметры прямого измерения можно изменить для повышения точности данной методики анализа?

Библиографический список

1. Крашенинников, С.А. Технология соды/ С.А. Крашенинников.–М.:Химия, 1988.–304 с.
2. Зайцев, И.Д. Производство соды/ И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев. – М.: Химия, 1986. –312 с.

5.4. Анализ серного колчедана

Цель работы: практическое освоение методов анализа сырья для производства серной кислоты, определение содержания серы в колчедане и оценка погрешности измерения.

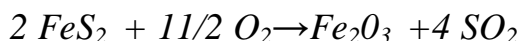
Введение

Серосодержащие руды – колчеданы, содержат сульфиды металлов: железа, меди, кобальта, никеля и др. В зависимости от условий образования руды возможно большое разнообразие в сочетании сернистых соединений отдельных металлов. Различают две кристаллические модификации серного колчедана (FeS_2) – **пирит** и **марказит**. Температура экзотермического фазового перехода марказита в пирит составляет ~ 450 °С. Ещё одной разновидностью железосодержащих колчеданов является **пирротин**, в котором отсутствует жесткое стехиометрическое соотношение между атомами железа и серы, поэтому

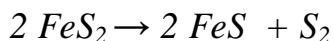
его можно рассматривать как твердый раствор серы в сульфиде железа (FeS_n , $n \approx 1,1$). Основными серосодержащими примесями в природном колчедане являются сульфиды меди, цинка. Природный колчедан перед обжигом предварительно подвергают обогащению методами флотации для отделения пустой породы.

Существует несколько методов определения содержания серы в колчедане. Общее содержание находят весовыми способами, разлагая колчедан кислотами или сплавляя с содой. Более быстрым и достаточно точным является определение содержания серы в колчедане по методу сжигания образца в трубчатой печи с последующим улавливанием и окислением образовавшейся серной кислоты раствором щелочи.

Реакцию окисления колчедана кислородом можно записать как:



Реальный механизм процесса является более сложным и включает ряд промежуточных маршрутов, причем соотношение скоростей их протекания в значительной мере зависит от условий проведения процесса (температура, качество колчедана, гидродинамический режим обжига). Установлено, что первой стадией горения пирита является выделение элементарной серы по реакции:



В зависимости от температуры обжига и концентрации кислорода в газе железо может переходить как в сульфат ($FeSO_4$, 250–300 °C), так и магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3).

Примеси карбонатов щелочно-земельных металлов при обжиге взаимодействуют с сульфатом железа, связывая серу:



Это приводит к уменьшению степени выгорания серы из колчедана. Наличие соединений фтора, селена, мышьяка и прочих сопутствующих соединений значительно усложняет промышленный процесс обжига и требует довольно громоздкой системы очистки обжиговых газов.

Порядок выполнения работы

Установка состоит: из трубчатой печи 3, позволяющей вести нагревание до 850 °C; термопары 4; терморегулятора 5; кварцевой или фарфоровой трубки 2. Концы последней выступают из печи на 140–150 мм с каждой стороны. Через отверстие одной пробки поступает воздух, через отверстие другой пробки выходит образующийся сернистый газ, который направляется в поглотитель-

ные склянки вместимостью 100 мл, соединенные последовательно резиновыми трубками минимальной длины. Фарфоровую лодочку для сжигания колчедана предварительно прокаливают при 850–900 °С.

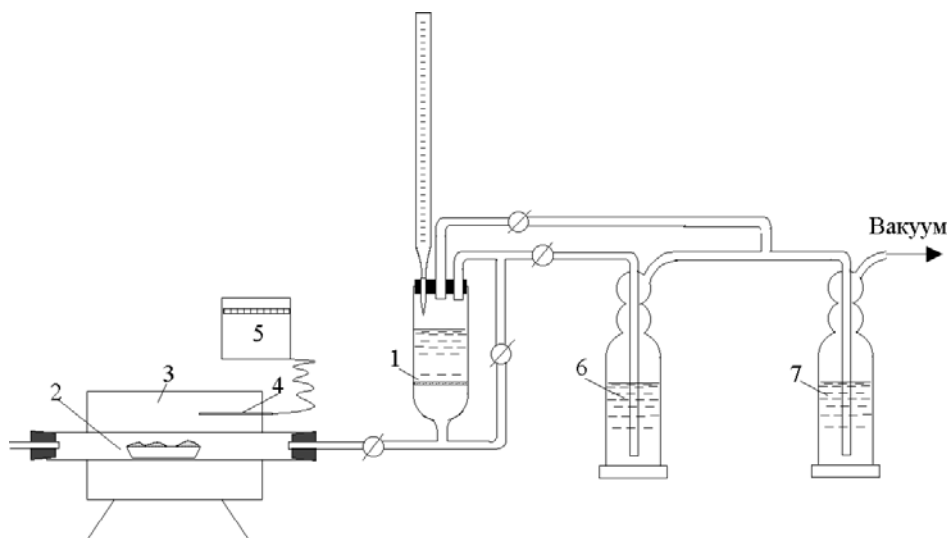
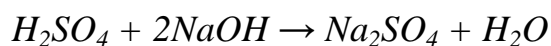
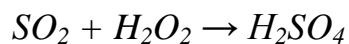
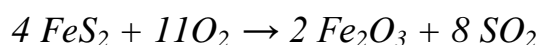


Рис.5.1 Схема установки для определения содержания серы:
1,6,7–поглотительные склянки; 2–реакционная трубка; 3–электрическая печь;
4–термопара; 5–терморегулятор

Перед работой установку проверяют на герметичность. В полностью собранной установке в поглотительную склянку 1 наливают 25 мл 1,5 % раствора H_2O_2 , нейтрализованного титрованным раствором щелочи до изменения окраски индикатора метилового красного из красной в желтую. Это количество щелочи не учитывается.

Химические реакции, лежащие в основе данного метода, можно представить следующим образом:



Методика анализа

Навеску 0,2 г колчедана взвешивают с точностью до 10^{-4} г и распределяют тонким слоем по длине лодочки. Последнюю при помощи металлического крючка помещают в центр печи, трубку быстро закрывают пробкой и сжигают навеску в токе воздуха при 850 °С в течение 30 мин.

Из печи выделившийся сернистый газ поступает в поглотительную склянку 1, в которой находится 20 мл нейтрализованного 1,5 % раствора H_2O_2 . Полученную серную кислоту титруют 0,15 н. раствором щелочи до перехода

окраски индикатора метилового красного из красной в желтую. Не прореагировавший с перекисью водорода сернистый газ из поглотительной склянки 1 поступает в поглотительную склянку 7. По окончании процесса оттитрованный раствор из склянки 1 переводится в склянку 6. Склянку 1 промываем, промывные воды переводим также в склянку 6, затем в склянку 7 и в канализацию.

Содержание сульфидной серы вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_s = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{щ} \cdot 16,0}{m \cdot 1000} 100,$$

где V_{NaOH} , $C_{щ}$ – объем и концентрация раствора щелочи, пошедшей на титрование, мл, моль/л;

16,0 – молярная масса эквивалента серы в данной реакции, г/моль;

m – масса навески серного колчедана, г.

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем средние значения содержания серы в препарате, мас. %.
2. Считаем отклонения определенных концентраций от его среднего значения, мас. %.
3. Вычисляем стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемой величины, мас. %.
4. Сопоставляем разницу содержания серы от стехиометрической (формульной) концентрации серы в чистом серном колчедане с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается для формулы вычисления содержания серы в препарате.

1. Для метода определения серы в качестве результатов прямого измерения берём:

- объём щелочи на титрование, мл;
- концентрацию щелочи, моль/л;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания серы в колчедане (три величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

Результаты расчётов занести в табл.4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Опишите виды минерального серосодержащего сырья и способы его переработки.
2. Опишите и минералогический и фазовый состав различных сортов флотационного колчедана.
3. Опишите механизм горения колчедана в процессе обжига. От каких факторов зависит скорость горения пиритного сырья?
4. Опишите поведение примесей в минеральном сырье при горении колчедана.
5. Приведите основные конструкции печей для обжига колчедана.
6. Проведите анализ возможности уменьшения погрешности (неопределенности) применяемого в работе метода определения концентрации серы. Какие параметры прямого измерения можно изменить для повышения точности данной методики анализа?

Библиографический список

1. Васильев, В.Т. Технология серной кислоты/ В.Т. Васильев, М.И. Отвагина. –М.: Химия, 1985. –384 с.
2. Амелин, А.Г. Технология серной кислоты/ А.Г. Амелин– М.: Химия. 1983.–360 с.
3. Справочник сернокислотчика/ под ред. К.М. Малинина.– М.: Химия, 1979.– 788 с.

5.5. Анализ серной кислоты

Цель работы: освоение методов анализа технической серной кислоты. В работе определяют концентрацию раствора серной кислоты и содержание в нём оксидов азота и оценивают погрешность измерений.

Введение

В химии серной кислотой называют соединение триоксида серы с водой $H_2SO_4(SO_3 \cdot H_2O)$, а в технике под серной кислотой подразумевают любые смеси SO_3 с водой (молярное отношение $H_2O:SO_3$ больше единицы). Смеси, в которых это отношение меньше 1, называют олеумом. Серная кислота образует три соединения с водой ($H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$) и два соединения с триоксидом серы SO_3 ($H_2SO_4 \cdot SO_3$, $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$).

Таблица 5.6

Требования к качеству товарной серной кислоты

Сорт кислоты	Концентрация, мас.%, не менее		Содержание примесей, мас.%, не более					
	H_2SO_4	SO_3	N_2O_3	Fe	As	Cl	Прокаленный остаток	Pb
Контактная (ГОСТ 2184-77)								
Улучшенная:								
-сорт высший	92,5	-	$5 \cdot 10^{-5}$	0,007	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,02	$1 \cdot 10^{-3}$
-сорт первый	94,0	-	$1 \cdot 10^{-4}$	0,015	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,03	$1 \cdot 10^{-2}$
Техническая:								
-сорт первый	92,3	-	-	0,02	-	-	0,05	-
Олеум улучшенный:								
-сорт высший	-	24	$2 \cdot 10^{-4}$	0,007	$8 \cdot 10^{-5}$	-	0,02	$1 \cdot 10^{-4}$
Башенная	75	-	0,05	0,05	-	-	0,3	-

Высокая химическая активность серной кислоты обусловила ее широкое применение в различных отраслях промышленности.

Применение серной кислоты и олеума

Серная кислота является одним из основных продуктов химической промышленности и широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее крупные потребители серной кислоты в РФ:

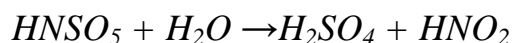
- производство минеральных удобрений ~50 %;
- нефтепереработка ~5 %;
- производство химических волокон и капролактама ~5 %;
- черная и цветная металлургия ~5 %;

-производство красителей, солей, пигментов ~3 %.

Технические требования к серной кислоте

В зависимости от особенностей получаемых продуктов к товарной серной кислоте предъявляют разные требования в отношении ее концентрации и допустимого содержания примесей. ГОСТом предусматриваются жесткие требования в отношении содержания железа, оксидов азота, мышьяка, металлов 2 группы, селена. В настоящее время, кроме технической контактной кислоты (1 и 2 сорта), выпускают два сорта улучшенной кислоты (высший сорт и первый сорт), табл.5.6.

При нитрозном способе получения серной кислоты в качестве одного из промежуточных веществ образуется нитрозилсерная кислота ($HNSO_5$), где степень окисления азота составляет +3. В водных растворах серной кислоты нитрозилсерная кислота гидролизуется по реакции:



При контактном способе производства серной кислоты оксиды азота могут образовываться на стадии высокотемпературного сгорания серы путем окисления молекулярного азота воздуха, на стадии абсорбции они растворяются с образованием нитрозилсерной кислоты. Поэтому в технической серной кислоте содержание оксидов азота жестко нормируется.

Методы анализа

В производственных условиях для контроля олеума, моногидрата, сульфидной и промывной кислоты применяют автоматические концентратометры, работающие на кондуктометрическом принципе (по электропроводности).

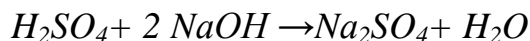
Содержание H_2SO_4 в некоторых случаях определяют по плотности, используя справочные данные о зависимости плотности растворов кислоты от их концентрации. Если плотность измерена не при 20 °С, то в табличные данные, приводимые для 20 °С, следует внести поправку на температуру. При этом необходимо иметь в виду, что значения плотности кислоты, приводимые в таблицах, в зависимости от ее концентрации справедливы только для химически чистой кислоты.

Содержание железа в кислоте, если оно велико, может быть найдено перманганатометрически после предварительного восстановления железа до Fe (II). Лучшим методом, пригодным также для определения очень малых количеств железа, является фотоколориметрический, основанный на образовании роданида железа. Колориметрическим методом находят и содержание мышьяка в серной кислоте, для этого его восстанавливают до AsH_3 , который

окрашивает бумажку, смоченную олеумом, от светло-желтого до бурокоричневого цвета. Сравнивая интенсивность окраски испытуемого раствора с интенсивностью окраски стандартных растворов (эталонов), определяют содержание мышьяка в растворе.

Определение содержания моногидрата

Определение концентрации водного раствора кислоты основано на химической реакции нейтрализации кислоты раствором щелочи:



Примерно 2 г препарата взвешивают в весовом стаканчике на аналитических весах и переносят в мерную колбу на 250 мл, в которую предварительно наливают около 150 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждают до 20 °С, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В коническую колбу для титрования отбирают 25 мл раствора, разбавляют небольшим объемом воды, прибавляют 3 капли индикатора метилкрасного и титруют 1М раствором NaOH.

Содержание серной кислоты определяют по формуле, мас. %:

$$X_{H_2SO_4} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{щ} \cdot k_{щ} \cdot 250 \cdot 49,0}{1000 \cdot 25 \cdot m} 100, \quad (5.8)$$

где V_{NaOH} , $C_{щ}$, $k_{щ}$ – объем, концентрация и поправочный коэффициент щелочи, пошедшей на титрование, мл, моль/л;
 m – навеска кислоты, г;
49,0 – молярная масса эквивалента H_2SO_4 в данной реакции, г/моль.

Определение азотистого ангидрида, N_2O_3

Определение азотистых соединений основано на протекании модельной окислительно-восстановительной реакции:



Точный объем (~0,5 мл) 0,02М раствора перманганата калия разбавляют дистиллированной водой (температура воды ~40 °С) и титруют из бюретки исследуемой кислотой (препарат данной задачи) до обесцвечивания раствора.

Концентрацию оксидов азота, в пересчете на N_2O_3 , определяют по формуле, мас. %:

$$X_{N_2O_3} = \frac{V_{KMnO_4} \cdot C_{Mn} \cdot k_{Mn} \cdot 19,0}{1000 \cdot V_{H_2SO_4} \cdot \rho_k} 100, \quad (5.9)$$

где $V(KMnO_4)$, C_{Mn} , k_{Mn} – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора $KMnO_4$, мл, г-экв/л;
 $19,0$ – молярная масса эквивалента N_2O_3 в данной реакции, г/моль;
 $V_{H_2SO_4}$ – объем исследуемой кислоты, пошедшей на титрование, мл;
 ρ_k – плотность исследуемой кислоты, г/см³.

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем среднее значение содержания серной кислоты в препарате, мас. %.
2. Считаем отклонения определенных концентраций от их среднего значения, мас. %.
3. Вычисляем стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемой величины, мас. %.

Погрешность методики анализа оценивается отдельно для формулы вычисления концентрации серной кислоты (5.8).

1. Для метода определения концентрации серной кислоты в качестве результатов прямого измерения берём:

- объём щелочи на титрование, мл;
- концентрацию щелочи, моль/л;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания серной кислоты (пять величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

Результаты расчётов занести в табл.4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте сырьевую базу сернокислотной промышленности и опишите основные способы первичной переработки сырья.

2. Опишите основные стадии промышленного производства серной кислоты.
3. Опишите промышленные способы окисления диоксида серы.
4. Опишите химические соединения, которые образуются в растворах серной кислоты при низких температурах.
5. Опишите условия промышленной абсорбции серного ангидрида и приведите состав паровой фазы над водными растворами серной кислоты. – Какие параметры прямого измерения можно изменить для повышения точности данной методики анализа?

Библиографический список

1. Васильев, В.Т. Технология серной кислоты/ В.Т. Васильев, М.И. Отвагина. – М.: Химия, 1985. – 384 с.
2. Амелин, А.Г. Технология серной кислоты / А.Г. Амелин. – М.: Химия. 1983. – 360 с.
3. Справочник сернокислотчика/ под ред. К.М. Малинина. – М.: Химия, 1979. – 788 с.

5.6. Анализ калиевого хромпика

Цель работы: практическое изучение и освоение методики технического анализа продукта на содержание основного вещества – бихромата калия и нерастворимых примесей и оценка погрешности анализа.

Введение

Сырьем для производства соединений хрома служит хромит или хромистый железняк – минерал состава: $FeO \cdot Cr_2O_3$ или $Fe(CrO_2)_2$, являющийся нерастворимой солью хромистой кислоты $HCrO_2$. В чистом виде хромит, содержащий, согласно приведенной формуле, около 68 % оксида хрома, встречается редко. Природный минерал представляет собой различного вида хромилпинелида с общей формулой $(Fe, Mg)O(Cr, Al, Fe)_2O_3$. Их можно рассматривать как изоморфные твердые растворы солей. Помимо хромилпинелидов в руде имеются примеси других пород (серпентина, талька и др.). Содержание хрома в ней составляет обычно 35–57 мас.% в пересчете на Cr_2O_3 .

Получение солей хрома основывается на щелочном разложении хроматов с достаточно высоким выходом, в результате чего получают раствори-

мые соединения шестивалентного хрома. Из хромитов получают хроматы и бихроматы. Соединения трехвалентного хрома получают восстановлением соответствующих хроматов. Главным продуктом в производстве солей хрома является бихромат натрия. Для его получения тонко измельченный хромит подвергают окислительному обжигу в смеси с содой и окисью кальция в виде доломита или известняка. При этом образуется монохромат натрия, который выщелачивают из прокаленной шихты и переводят в бихромат натрия введением в раствор кислоты. Бихромат калия получают обменной реакцией бихромата натрия с хлоридом калия.

Выпускаемый промышленностью продукт должен соответствовать ГОСТу 4220-75 (табл.5.7). Настоящий стандарт распространяется на двуххромовокислый калий, представляет собой оранжевые кристаллы, растворимые в воде. Формула $K_2Cr_2O_7$, молекулярная масса 294,19.

Таблица 5.7

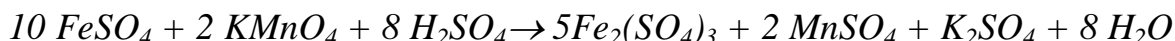
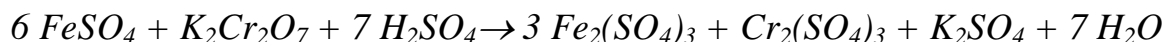
Технические требования к продукту

Наименование показателя	ХЧ	ЧДА	Ч
Массовая доля $K_2Cr_2O_7$, % не менее	99,9	99,9	99,8
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, % не более	0,001	0,002	0,003
Массовая доля хлоридов (CL), % не более	0,002	0,05	0,010
Массовая доля сульфатов (SO_4), % не более	0,01	0,01	0,03
Массовая доля осажденных аммиаком веществ (AL, Fe, Cr), % не более	0,002	0,005	0,010
Массовая доля кальция (Ca), % не более	0,002	0,005	0,010
Массовая доля натрия (Na), % не более	0,02	0,05	0,10

Методики анализа

Определение содержания основного вещества

Анализ основан на протекании окислительно-восстановительных реакций двухвалентного железа с соединениями хрома и марганца в кислом водном растворе:



Применяют так называемый способ «обратного» титрования», т.е. для полного протекания первой реакции берется избыточное количество двухвалентного железа, остаток которого оттитровывают раствором перманганата калия по второй реакции.

Сначала необходимо определить концентрацию железа в рабочем растворе соли Мора (подкисленный серной кислотой раствор двойного сульфата железа (II) и аммония). В коническую колбу для титрования наливают аликвотный объем раствора соли Мора (10 мл, V_{a1}), разбавляют дистиллированной водой и титруют 0,02М раствором KMnO_4 до появления розового окрашивания. Концентрацию двухвалентного железа в растворе рассчитывают по формуле, моль/л:

$$C_{\text{Fe}} = \frac{V_1 \cdot C_{\text{Mn}} \cdot k_{\text{Mn}} \cdot 5}{V_{a1}}, \quad (5.10)$$

где V_1 — объем раствора перманганат калия на титрование, мл;
 $C_{\text{Mn}}, k_{\text{Mn}}$ — базовая концентрация и поправочный коэффициент раствора перманганата калия, моль/л;
 V_{a1} — аликвотный объем раствора соли Мора, мл.

Навеску препарата, ~1 г., взвешенную на аналитических весах (точность $1 \cdot 10^{-4}$ г), растворяют в дистиллированной воде в стакане и фильтруют через беззольный фильтр (синяя лента). Фильтр с осадком промывают дистиллированной водой и сохраняют для определения содержания нерастворимого осадка, а отфильтрованный раствор хромпика доводят до метки в мерной колбе (500 мл, V_k) водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой аликвотный объем раствора (10 мл, V_{a2}), разбавляют его дистиллированной водой, прибавляют 10–20 мл раствора 0,1М соли Мора (V_{Fe}) так, чтобы обеспечить избыток железа против стехиометрии реак-

ции (1), и титруют его 0,02М раствором $KMnO_4$ до изменения окраски (розовое окрашивание, не исчезающее в течение 1 минуты).

Содержание двухромовоокислого калия в препарате вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_{K_2Cr_2O_7} = \frac{(V_{Fe} \cdot C_{Fe} - V_2 \cdot C_{Mn} \cdot k_{Mn} \cdot 5) \cdot V_k \cdot 49,0}{1000 \cdot V_{a2} \cdot m} 100, \quad (5.11)$$

где V_{Fe} – аликвотный объем раствора соли Мора, мл;

V_2 – объем раствора перманганата калия, мл;

V_{a2} – аликвотный объем пробы, мл;

V_k – объем колбы с исходным раствором, мл;

m – масса навески хромпика, г;

49,0 – молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$ в данной реакции, г/моль.

Определение содержания нерастворимого остатка

Осадок на фильтре промывают несколько раз дистиллированной водой, фильтр с осадком помещают в тигель и прокаливают в муфельной печи (500–600 °С) до постоянного веса. Содержание нерастворимого в воде остатка вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 – масса прокаленного остатка, г;

m – масса навески хромпика, г.

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем среднее значение содержания калиевого хромпика в препарате, мас. %.

2. Считаем отклонения определенных концентраций от среднего значения, мас. %.

3. Вычисляем стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемой величины, мас. %.

4. Сопоставляем величину отклонения суммы содержания хромпика и нерастворимого остатка от 100 мас. % с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается для формулы вычисления содержания хромпика (5.11) следующим образом:

1. Оцениваем погрешность метода определения концентрации раствора сульфата двухвалентного железа (5.10). В качестве прямых измерений используем:

- объём раствора перманганата калия на титрование, мл;
- концентрацию перманганата калия, моль/л;
- аликвотный объём раствора сульфата железа, мл.

Вычисляем частные производные формулы содержания сульфата железа (три величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

2. При расчёте погрешности методики определения калиевого хромпика в качестве результатов прямых измерений берём:

- объём раствора соли Мора, мл;
- концентрацию раствора соли Мора, моль/л;
- объём перманганата калия на титрование рабочей пробы, мл;
- концентрацию перманганата калия, моль/л;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты рабочей пробы, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания хромата калия (семь величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов.

Результаты расчётов занести в табл.4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Опишите известные оксидные соединения хрома и условия их существования.
2. Опишите кристаллические структуры сложных оксидных соединений хрома с переходными металлами.
3. Опишите условия проведения реакций восстановления оксидных соединений хрома.
4. Проведите анализ возможности уменьшения погрешности (неопределённости) применяемого в работе метода определения содержания калиевого хром-

пика. Какие параметры прямого измерения можно изменить для повышения точности данной методики анализа?

Библиографический список

1. Позин, М.Е. Технология минеральных солей. Ч.1/ М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974.
2. Неорганическая химия: в 2 т./ Ю.Д. Третьяков [и др.]. – М.: Химия. 2001. –Т.1.2
3. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т./ Г.Реми. – М.:Мир, 1974.
4. Неорганические соединения хрома: справочник. – Л.: Химия, 1981. –208 с.

5.7. Анализ смесей минеральных кислот

Цель работы: освоение методик химического анализа водных растворов смесей фосфорной, серной и азотной кислот и оценка погрешности измерений концентраций.

Введение

Смеси минеральных кислот используют в процессах разложения минерального сырья. Прежде всего, это широко распространенные производства экстракционной фосфорной кислоты, сложных минеральных удобрений и проектируемые процессы вскрытия нефелиновых руд. В некоторых из них смеси кислот получаются при протекании химической реакции. Для контроля процесса необходимо знать концентрации каждой из кислот.

Анализ смесей кислот основывается, во-первых, на том, что фосфорная кислота является трехосновной, причем константы электролитической диссоциации по ступеням сильно различаются, поэтому соответствующие точки эквивалентности при титровании щелочью достигаются при различных значениях рН раствора, и, во-вторых, анионы определяемых кислот можно определить независимыми методами. Значения констант диссоциации кислот при температуре 25 °С приведены в табл.5.8. Точки эквивалентности можно зафиксировать с помощью соответствующих кислотно-основных индикаторов или методами потенциометрического титрования.

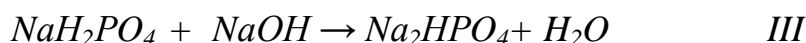
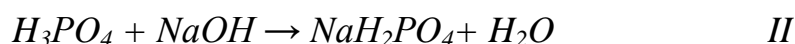
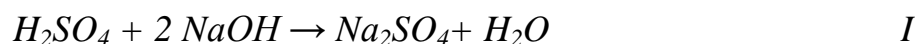
Таблица 5.8

Значения констант диссоциации кислот при 25 °С

№ п/п	Кислота	$K_{д1}$, моль/л	$K_{д2}$, моль/л	$K_{д3}$, моль/л
1	H_2SO_4		$1.1 \cdot 10^{-2}$	-
2	H_3PO_4	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$

Анализ смеси фосфорной и серной кислот

Пробу приготовленной смеси кислот (5–20 мл) помещают в мерную колбу на 100 мл разбавляют дистиллированной водой, охлаждают и доводят до метки. Далее для анализа берут две аликвотные пробы. Один аликвотный объем разбавленных кислот титруют раствором щелочи с индикатором метил-оранжевым ($V_{щ1}$) – при этом оттитровывается вся серная кислота и первая ступень основности фосфорной кислоты (уравнения реакции I и II). Второй аликвотный объем - с индикатором фенолфталеином ($V_{щ2}$) – при этом оттитровывается серная кислота и две ступени основности фосфорной кислоты (уравнения реакции I, II и III):



Расчет концентраций кислот в приготовленной смеси производится по следующим формулам, моль/л:

$$C_{H_2SO_4} = \frac{(2 \cdot V_{щ1} - V_{щ2}) \cdot C_{NaOH} \cdot k_{щ}}{2 \cdot V_a},$$

$$C_{H_3PO_4} = \frac{(V_{щ2} - V_{щ1}) \cdot C_{NaOH} \cdot k_{щ}}{V_a}, \quad (5.12)$$

где V_a , $V_{щ}$ – объемы аликвотного объема смеси кислот и щелочи, мл;
 C_{NaOH} – базовая концентрация щелочи, моль/л.

Определение содержания фосфора в смеси кислот

Из мерной колбы на 100 мл отбирают аликвотный объем V_a (0,1–1 мл) исследуемого раствора, помещают его в мерную колбу емкостью 100 мл, при-

ливают 10–15 мл дистиллированной воды, добавляют 20 мл реактива на фосфат, доводят объем колбы до метки и тщательно перемешивают. Через 5 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с использованием синего светофильтра. Содержание P_2O_5 в приготовленной смеси фосфорной и серной кислоты рассчитывают по формуле, г/л:

$$X_{P_2O_5} = \frac{a}{V_a},$$

где a – концентрация P_2O_5 , найденная по градуировочному графику, мг/100 мл раствора

Пересчёт на мольную концентрацию кислоты проводится по формуле, моль/л:

$$C_{H_3PO_4} = \frac{X_{P_2O_5} \cdot 2}{142}.$$

Величина оптической плотности анализируемого раствора должна попадать в первую половину шкалы фотоколориметра. В противном случае следует увеличить степень разбавления раствора и учесть это в расчётной формуле.

Определение концентрации сульфатов

Концентрацию сульфат-ионов определяют путем осаждения их в виде $BaSO_4$ весовым методом. Из мерной колбы на 100 мл отбирают аликвотный объем (20–50 мл) раствора кислот и переносят в стакан, емкостью 400–500 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, нагревают до кипения и быстро приливают 25 мл раствора $BaCl_2$. Дают осадку отстояться и проверяют полноту осаждения путем добавления небольшого количества хлорида бария. Если появляется новый осадок, приливают дополнительное количество раствора хлористого бария. Далее стакан оставляют на водяной бане при температуре 60–70 °С на 1–2 часа с целью более полного выделения сульфата бария из пересыщенного раствора. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок промывают горячей дистиллированной водой. Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный тигель, прокаливают ~20 минут при температуре 700–800 °С (озоление), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Концентрацию ионов SO_4^{2-} в растворе вычисляют по формуле, моль/л:

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{m}{10^{-3} \cdot 233 \cdot V_a},$$

где m – масса осадка сульфата бария, г;

233 – молярная масса сульфата бария, г/моль.

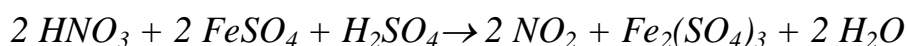
Анализ смеси фосфорной и азотной кислот

Пробу приготовленной смеси кислот (5–20 мл) помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Далее для анализа берут две аликвотные пробы. Один аликвотный объем разбавленных кислот титруют раствором щелочи с индикатором метил-оранжевым ($V_{и1}$) – при этом оттитровывается азотная кислота и первая ступень основности фосфорной кислоты. Второй аликвотный объем – с индикатором фенолфталеином ($V_{и2}$) – при этом оттитровывается азотная и две ступени основности фосфорной кислоты. Расчет концентраций кислот производится по следующим формулам, моль/л:

$$\begin{aligned}C_{HNO_3} &= \frac{(2 \cdot V_{и1} - V_{и2}) \cdot C_{NaOH} \cdot k_{и}}{V_a}, \\C_{H_3PO_4} &= \frac{(V_{и2} - V_{и1}) \cdot C_{NaOH} \cdot k_{и}}{V_a}.\end{aligned}\tag{5.13}$$

Определение концентрации нитратного азота

Сущность метода заключается в восстановлении нитратного азота раствором закисного сернокислого железа в кислой среде в присутствии молибденово-кислого аммония в качестве катализатора с последующим титрованием избытка железа (II) раствором перманганата калия:



Отбирают аликвотный объем ($V_{ак}$, 5–20 мл) раствора кислот из мерной колбы на 100 мл в коническую колбу на 250 мл, добавляют **расчетный** объем (V_{Fe}) 0,2 М раствора железа (II) сернокислого, 3 мл раствора молибденово-кислого аммония и 20 мл раствора серной кислоты (1:1), добавляют ~1 г $NaHCO_3$ и закрывают колбу стеклом. После выделения CO_2 раствор нагревают и кипятят в течение 3 минут до появления желто-оранжевой окраски. Колбу **быстро** охлаждают, обмывают стенки дистиллированной водой и титруют избыток железа 0,02 М раствором перманганатом калия.

Расчетный объем сульфата железа определяют следующим образом. В описанных выше условиях проводят холостой опыт (без анализируемой пробы) с аликвотным объемом сульфата железа ($V_{ал}$, 5–10 мл). Сначала рассчитывают концентрацию железа (II) в растворе по формуле, моль/л:

$$C_{FeSO_4} = \frac{5 \cdot V_{Mn}^x \cdot C_{KMnO_4} \cdot k_{Mn}}{V_{a1}}, \quad (5.14)$$

где V_{Mn}^x , $C(KMnO_4)$, k_{Mn} – объем, базовая концентрация и поправочный коэффициент раствора перманганата калия на титрование холостой пробы, мл, моль/л.

Далее оценивают объем раствора сульфата железа, который необходим для проведения анализа раствора кислот (избыток ~30 %), по формуле, мл:

$$V_{Fe} = 1,3 \cdot \frac{V_{a2} \cdot C_{HNO_3}}{C_{FeSO_4}},$$

где C_{HNO_3} – концентрация исходной азотной кислоты, определённая по результатам титрования смеси кислот щелочью, моль/л;
 V_{a2} – аликвотный объем смеси кислот из мерной колбы для последующего анализа, мл.

Концентрацию нитратного азота в смеси кислот рассчитывают по следующей формуле, моль/л:

$$C_{NO_3^-} = \frac{(V_{Fe} \cdot C_{Fe} - 5 \cdot V_{Mn} \cdot C_{KMnO_4} \cdot k_{Mn})}{V_{a2}}, \quad (5.15)$$

где V_{Mn} – объем раствора перманганата калия на титрование аликвотного объема анализируемого раствора, мл.

Все результаты измерений и расчетов сводят в табл.5.9.

Таблица 5.9

Результаты анализа смеси кислот

Смесь кислот	Аликвотный объем, мл	Объем щелочи на титрование, мл		Концентрация фосфорной кислоты моль/л		Концентрация азотной (серной) кислоты, моль/л	
		$V_{щ1}$	$V_{щ2}$	титрометрия	ф/колометрия	титрометрия	перманганатометрия (весовой)

По результатам параллельных измерений концентрации кислот разными методами нужно оценить погрешность анализа и сделать выводы по работе.

Расчёт погрешности анализа

Погрешность (неопределённость) применяемых в работе титрометрических методов определения концентрации кислот можно оценить по расчётным формулам (5.12–5.15). Например, абсолютная погрешность метода определения концентрации серной кислоты, моль/л:

$$\Delta C_{H_2SO_4} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial C_{\kappa}}{\partial \chi_i} \Delta \chi_i \right)^2},$$

где χ_i – прямо измеряемые параметры;
 $i=1, I$ – число прямо измеряемых параметров.

Для расчётной формулы $C_{H_2SO_4} = \frac{(2 \cdot V_{\text{щ}1} - V_{\text{щ}2}) \cdot C_{\text{щ}}}{2 \cdot V_a}$ прямо измеряемыми параметрами являются: $V_{\text{щ}1}$, $V_{\text{щ}2}$, $C_{\text{щ}}$, V_a , то есть $I=4$. Частные производные изменения концентрации кислоты по данным параметрам выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\kappa}}{\partial V_{\text{щ}1}} &= \frac{(2 - V_{\text{щ}2}) \cdot C_{\text{щ}}}{2 \cdot V_a}; \\ \frac{\partial C_{\kappa}}{\partial V_{\text{щ}2}} &= \frac{(2V_{\text{щ}1} - 1) \cdot C_{\text{щ}}}{2 \cdot V_a}; \\ \frac{\partial C_{\kappa}}{\partial C_{\text{щ}}} &= \frac{(2V_{\text{щ}1} - V_{\text{щ}2})}{2 \cdot V_a}; \\ \frac{\partial C_{\kappa}}{\partial V_a} &= -\frac{(2V_{\text{щ}1} - V_{\text{щ}2}) \cdot C_{\text{щ}}}{2 \cdot V_a^2}. \end{aligned}$$

Численные значения погрешности прямо измеряемых параметров можно взять из соответствующих таблиц (приложение).

Относительная погрешность метода определится как, %:

$$\delta_{\kappa} = \frac{\Delta_{\kappa}}{C_{\kappa}} 100.$$

Статистическую погрешность измерения концентрации кислот разными методами можно оценить следующим образом. Концентрации кислот в смеси можно пересчитать на концентрации индивидуальных крепких кислот, используемых для приготовления исследуемых смесей по формуле, моль/л:

$$C_{H_2SO_4}^{kp} = C_{H_2SO_4} \frac{V_k}{V_{np}},$$

где V_k , V_{np} – объёмы мерной колбы и пробы крепкой кислоты, используемые для приготовления смеси.

Все результаты измерений, включая параллельные пробы, свести в табл.5.10. Посчитать среднюю концентрацию каждой кислоты (C_k^{kp}), определённую разными методами, и отклонения конкретного измерения от среднего значения:

$$\Delta C_i = C_k^{kp} - C_k^{kp_i}$$

Рассчитать стандартное отклонение концентрации (абсолютная статистическая погрешность), моль/л:

$$\Delta C_k^{kp} = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta C_i^2}{n-1}},$$

где n – число измерений концентрации.

Относительная статистическая погрешность измерений определится как, %:

$$\delta_k^{ст} = \frac{\Delta C_k^{kp}}{C_k^{kp}} 100,$$

Таблица 5.10

Концентрации крепких кислот, определённые разными методами

Метод анализа	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Титрометрический	+	+	+
Фотометрический	+	нет	нет
Перманганатометрический	нет	нет	+
Весовой	нет	+	нет
По плотности раствора	+	+	+
Среднее значение			

1. Опишите физико-химические основы процесса получения экстракционной фосфорной кислоты.
2. Опишите физико-химические основы процесса азотнокислотного разложения фосфоритов.
3. Опишите физико-химические основы процесса сернокислотного разложения нефелиновых руд.
4. Опишите физико-химические основы процесса азотнокислотного разложения нефелиновых руд.
5. Проведите анализ возможности уменьшения погрешности (неопределенности) применяемых в работе методов определения концентрации кислот. Какие параметры прямого измерения можно изменить для повышения точности данной методики анализа?

Библиографический список

1. Позин, М, Е. Технология минеральных удобрений/ М.Е. Позин. –Л.: Химия, 1974.
2. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты/ Б.А. Копылев.– Л.: Химия, 1972. –310 с.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений/ М.В. Андреев [и др.]– М.: Химия, 1987. –346 с.
4. Комплексное использование сырья и отходов/Б.М. Равич[и др.] – М.: Химия, 1988. –288 с.

5.8. Анализ минеральных солей меди

Цель работы: практическое изучение методов аналитического контроля минеральных солей меди и оценки погрешности анализа. При выполнении работы необходимо определить в анализируемом образце:

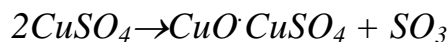
- массовую долю медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$);
- массовую долю хлорида меди ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, или $CuCl_2$)

Введение

Пятиводный кристаллогидрат сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, называемый медным купоросом, образует ассиметричные ярко-синие кристаллы триклинной сингонии с плотностью $2,29 \text{ г/см}^3$. При нагревании до 110°C он плавится с

потерей кристаллизационной воды и переходит сначала в трехводный (голубого цвета) и одноводный (белого цвета) сульфат меди. При температуре выше 258 °С образуется сильно гигроскопичный безводный сульфат меди белого цвета.

В интервале температур 819–860 °С сульфат меди разлагается по реакции:



а при 897–934 °С он полностью диссоциирует на оксид меди и триоксид серы.

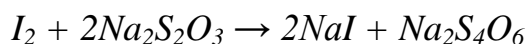
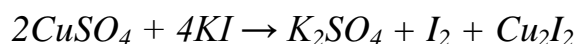
Медный купорос используется в сельском хозяйстве (как ядохимикат для опрыскивания растений) и в промышленности при производстве искусственных волокон, органических красителей, минеральных красок, мышьяковистых химикатов, для обогащения руды при флотации. Хлориды меди используются в производстве органических красителей, медицине.

Методики анализа

Около 1 г препарата смеси медных солей взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, помещают в стакан, приливают 100–120 мл дистиллированной воды и растворяют навеску при перемешивании. Затем переливают раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят водой до метки.

Определение массовой доли меди

Метод основан на реакции восстановления двухвалентной меди до одновалентной йодистым калием и титровании выделившегося йода раствором тиосульфата натрия:



Влияние железа на результаты анализа устраняют добавлением в анализируемый раствор перед титрованием пирофосфорнокислого натрия, который образует с ионами железа бесцветный комплекс, не реагирующий с йодистым калием.

Проведение анализа

Из мерной колбы (250мл) с отфильтрованным раствором медных солей отбирают аликвотную (10–20 мл, V_{al}) часть раствора и помещают ее в колбу для титрования на 250мл. Затем прибавляют ~1 г йодистого калия, 5 мл раствора серной кислоты (1:2), перемешивают и оставляют ~на 10 минут в темном месте.

Затем титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия при постоянном помешивании до светло-желтой окраски раствора. После этого добавляют 2–3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

Массовую долю меди в препарате вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_{Cu} = \frac{V_m \cdot C_m \cdot k_m \cdot 63,5 \cdot 250}{1000 \cdot V_{al} \cdot m} 100, \quad (5.16)$$

где V_m, C_m, k_m – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл, моль/л;
 63,5 – молярная масса эквивалента меди в данной реакции, г/моль;
 V_{al} – объем аликвотной части раствора, взятый для анализа, мл;
 m – масса навески солей, г.

Определение содержания сульфатов

Сульфат-ионы определяют путем осаждения их в виде $BaSO_4$ весовым методом. Из мерной колбы на 250 мл отбирают аликвотный объем (20–50 мл) раствора солей и переносят в стакан, емкостью 400–500 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, нагревают до кипения и быстро приливают 25 мл раствора $BaCl_2$. Дают осадку отстояться и проверяют полноту осаждения путем добавления небольшого количества хлорида бария. Если появляется новый осадок, приливают дополнительное количество раствора хлористого бария. Далее стакан оставляют на водяной бане при температуре 60–70 °С на 1–2 часа с целью более полного выделения сульфата бария из пересыщенного раствора.

Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». Осадок промывают горячей дистиллированной водой. Фильтр с осадком переносят в прокаленный и взвешенный тигель, прокаливают ~20 минут при температуре 700–800 °С, охлаждают в эксикаторе, взвешивают и определяют увеличение массы тигля (Δm). Содержание медного купороса в препарате вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \frac{\Delta m \cdot 249,5 \cdot 250}{233,0 \cdot V_a \cdot m} 100, \quad (5.17)$$

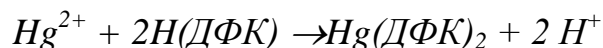
где Δm – масса осадка сульфата бария, г;
 249,5 – молярная масса медного купороса, г/моль;
 233,0 – молярная масса сульфата бария, г/моль;
 m – масса навески солей, г.

Определение содержания хлористой меди

Метод основан на протекании реакции:



Избыток ртути при рН среды 1,5–2,0 образует с дифенилкарбазидом окрашенный комплекс:



Из мерной колбы (250мл) с отфильтрованным раствором медных солей отбирают аликвотную (10–20 мл, V_{a2}) часть раствора и помещают ее в колбу для титрования на 250мл. К раствору добавляют 5–7 капель смешанного индикатора на хлорид-ион (дифенилкарбазон+бромфениловый синий), цвет раствора становится малиновым. Затем раствор нейтрализуют 20% раствором H_2SO_4 до желтой окраски. После этого добавляют еще 5 капель кислоты и титруют 0,05М раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления бледно-сиреневой окраски.

Содержание CuCl_2 рассчитывают по формуле, мас. %:

$$X_{\text{CuCl}_2} = \frac{V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot C_{\text{Hg}} \cdot k_{\text{Hg}} \cdot 134,5 \cdot 250}{1000 \cdot V_{a2} \cdot m} 100, \quad (5.18)$$

где $V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$, C_{Hg} , k_{Hg} – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мл, моль/л;
134,5- молярная масса эквивалента безводного хлорида меди, г/моль.

Далее рассчитываем:

- общее содержание солей (оценить отклонение от 100 %), мас. %:

$$\Sigma X_i = X_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{CuCl}_2};$$

- мольное соотношение катионов и анионов (оценить отклонение от единицы):

$$[n(\text{Cu}^{2+})] : [(n(\text{SO}_4^{2-}) + 0.5n(\text{Cl}^-))],$$

где $n(\text{Cu}^{2+})$, $n(\text{SO}_4^{2-})$, $n(\text{Cl}^-)$ – мольные содержания меди, серы и хлора в препарате, моль/100 г.

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем средние значения содержания медного купороса и хлорида меди в препарате, мас. %.

2. отклонения определенных концентраций от их средних значений отдельно для медного купороса и хлорида меди, мас. %.

3. Вычисляем общее стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемых величин, мас. %.

4. Сопоставляем отклонение суммы содержания медного купороса и хлорида меди от 100 мас. % с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается отдельно для формул вычисления медного купороса (5.17) и хлорида меди (5.18).

1. Для метода определения медного купороса в качестве результатов прямого измерения берём:

- массу осадка сульфата бария, г;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- аликвотный объём раствора на анализ, мл.

Вычисляем частные производные формулы содержания медного купороса (три величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

2. При расчёте погрешности методики определения хлорида меди в качестве результатов прямых измерений берём:

- объём нитрата ртути на титрование аликвоты раствора, мл;
- концентрацию раствора нитрата ртути, моль/л;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты раствора, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания хлорида меди (пять величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов.

Результаты расчётов занести в табл. 4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Перечислите природные соединения меди и способы их переработки с целью извлечения отдельных компонентов.

2.Опишите условия проведения химических реакций для изменения степени окисления меди в различных соединениях.

Библиографический список

- 1.Позин, М.Е. Технология минеральных солей. Ч.1/ М.Е. Позин. – Л.: Химия,1974.–688 с.
2. Неорганическая химия. Т.1,2/ Ю.Д. Третьяков [и др.]– М.: Химия, 2001
- 3.Реми, Г. Курс неорганической химии. Т.2/ Г. Реми.– М.:Мир, 1974. –776 с.
- 4.Подгайлова, В.Н.Медь/ В.Н. Подгайлова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. –279 с.

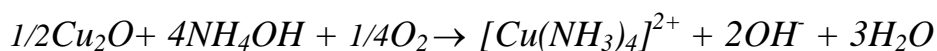
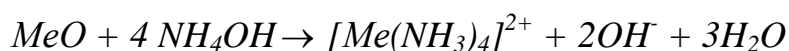
5.9. Анализ аммиачно-карбонатных растворов меди, цинка и никеля

Цель работы: освоение методов анализа аммиачных растворов переходных металлов на содержание меди, цинка, никеля, аммиака и углекислоты и оценка погрешности эксперимента.

Введение

Комплексные аммиачные соединения переходных металлов широко используются в технологии неорганических веществ и ряде смежных производств.

Одним из направлений использования аммиачно-карбонатных растворов являются гидрометаллургические процессы, связанные с извлечением из различных руд меди, цинка, никеля, кобальта. Перечисленные переходные металлы способны образовать с аммиаком комплексные соединения:



Для очистки технологических газов от монооксида углерода используются аммиачные растворы солей одновалентной меди вследствие невысокого равновесного давления CO над ними при умеренных температурах и возможности их регенерации. Поглощение основано на образовании комплексных соединений с солями одновалентной меди:



Практическое применение нашли аммиачно-карбонатные и аммиачно-формиатные растворы одновалентной меди. В процессе регенерации растворов возможно протекание нежелательной реакции диспропорционирования с образованием металлической меди:



Для предотвращения данной реакции в растворе необходимо поддерживать определенное соотношение между концентрациями ионов $Cu(I)$ и $Cu(II)$.

Аммиачные растворы меди, цинка, никеля, кобальта удобно использовать в качестве одного из реагентов при приготовлении ряда промышленных катализаторов. При термообработке аммиачные комплексные соединения разлагаются с выделением аммиака и диоксида углерода без плавления, при этом получают высокодисперсные оксиды соответствующих металлов.

Методики анализа

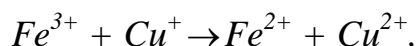
Анализ аммиачно-карбонатных растворов меди

При выполнении анализов студент должен определить концентрацию в растворе следующих ионов и веществ: $Cu(I)$, $Cu(II)$, $Cu_{общ.}$, NH_3 , CO_2 .

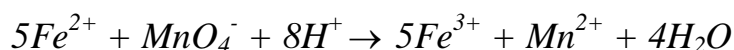
Точный объем анализируемого раствора (25 мл) разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл. Все аликвоты для выполнения анализов берут из этой мерной колбы. Содержание каждого компонента определяется из трех параллельных проб.

Определение одновалентной меди

В присутствии железоммонийных квасцов протекает окислительно-восстановительная реакция восстановления одновалентной меди:



образовавшееся железо (II) окисляется перманганатом калия по реакции:



В коническую колбу для титрования вносят 25 мл железоммонийных квасцов, приливают 5 мл исследуемого раствора (V_{al}), 8 мл смеси Рейнгардта и ~50 мл дистиллированной воды. Полученную смесь титруют 0,02М раствором перманганата калия до появления устойчивого розового окрашивания.

Концентрация $Cu(I)$ в исходном растворе, рассчитывается по формуле, г/л:

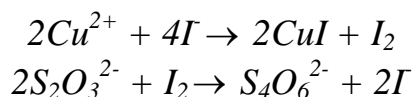
$$X_{Cu(I)} = \frac{V_{KMnO_4} \cdot C_{Mn} \cdot k_{Mn} \cdot 63,5 \cdot 100}{V_{al} \cdot 25}, \quad (5.19)$$

где V_{KMnO_4} , C_{Mn} , k_{Mn} – объем, концентрация и поправочный коэффициент 0,02М раствора $KMnO_4$, пошедшего на титрование, мл, г-экв/л;

63,5 – молярная масса эквивалента меди в данной реакции, г/моль.

Определение двухвалентной меди

Метод основан на реакции восстановления двухвалентной меди до одновалентной йодистым калием и титровании выделившегося йода раствором тиосульфата натрия:



В коническую колбу для титрования вносят 5 мл (V_{a2}) исследуемого раствора. Сюда же добавляют ~50 мл дистиллированной воды и 5 мл 20 % раствора серной кислоты, чтобы разрушить аммиачный комплекс меди, что контролируется по прекращению газовой выделению. Затем взвешивают на технических весах 1 г KI , засыпают в колбу. Колбу накрывают стеклом и оставляют смесь до завершения реакции в темном месте. Через 10 минут титруют 0,1М раствором $Na_2S_2O_3$ сначала до слабо-желтого цвета, затем добавляют ~5 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синего окрашивания.

Содержание Cu^{2+} , г/л, рассчитывают по формуле, г/л:

$$X_{Cu(II)} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot C_m \cdot k_m \cdot 63,5 \cdot 100}{V_{a2} \cdot 25}, \quad (5.20)$$

где $V_{Na_2S_2O_3}$, C_m , k_m – объем, концентрация и поправочный коэффициент 0,1М раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, мл, моль/л; 63,5 – молярная масса эквивалента меди в данной реакции, г/моль.

Определение общей меди

Определение общей меди проводится йодометрическим методом с предварительным окислением одновалентной меди перманганатом калия.

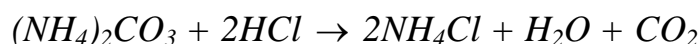
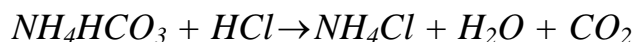
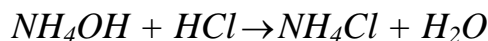
Точный объем анализируемого раствора (5 мл, V_{a3}) переносят в коническую колбу для титрования, куда предварительно залито 20 мл 10 % серной кислоты, 8 мл смеси Рейнгардта и ~50 мл дистиллированной воды. Затем одновалентную медь в полученном растворе окисляют, титруя перманганатом калия до появления розового окрашивания. Избыток перманганата калия удаляют раствором щавелевой кислоты до обесцвечивания. Затем в колбу добавляют ~1 г йодистого калия, взвешенного на технических весах. Колбу накрывают стеклом и оставляют смесь до завершения реакции в темном месте. Через 10 минут титруют 0,1 М раствором $Na_2S_2O_3$ сначала до слабо-желтого цвета, затем добавляют ~5 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синего окрашивания. Концентрацию $Cu_{общ}$ рассчитывают по формуле, г/л:

$$X_{Cu(II)} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot C_m \cdot k_m \cdot 63,5 \cdot 100}{V_{a3} \cdot 25},$$

где $V_{Na_2S_2O_3}$, C_m , k_m – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование, мл, моль/л; 63,5 – молярная масса эквивалента меди в данной реакции, г/моль.

Определение аммиака

Аммиак определяют титрованием пробы анализируемой жидкости сильной кислотой в присутствии метилового оранжевого (прямой титр). При этом протекают следующие реакции:



Для анализа 5 мл (V_{a4}) анализируемой жидкости отбирают пипеткой в коническую колбу с 40–50 мл дистиллированной воды и 2–3 каплями метилового оранжевого и титруют 1М раствором HCl до перехода окраски из желтой в розовую. Содержание аммиака в растворе вычисляют по формуле, г/л:

$$X_{NH_3} = \frac{V_{HCl} \cdot C_k \cdot k_k \cdot 17,0 \cdot 100}{V_{a4} \cdot 25}, \quad (5.21)$$

где V_{HCl} , C_k , k_k – объем, концентрация и поправочный коэффициент кислоты, пошедшей на титрование, моль/л;

$C_{Cu^{2+}}$, C_{Cu^+} – концентрации двух- и одновалентной меди в анализируемом растворе, моль/л;

17,0 – молярная масса эквивалента NH_3 в данной реакции, г/моль.

Определение диоксида углерода

Анализ раствора на содержание CO_2 проводится объемным методом. При определении диоксида углерода навеску или определенный объем анализируемого раствора обрабатывают сильной кислотой и измеряют объем выделившегося диоксида углерода.



Определение проводят на приборе (рис.5.2), представляющим из себя реакционный сосуд 4, внутри которого помещают стаканчик с раствором серной кислоты. Реакционный сосуд соединен с бюреткой 2 для измерения объема выделившегося диоксида углерода. Уравнительная склянка 1 заполнена насыщенным раствором хлорида натрия, в который добавлено несколько капель кислоты и метилового оранжевого.

До начала анализа установку проверяют на герметичность. Для этого при закрытом трехходовом кране 3 поднимают уравнивательную склянку 1 так, чтобы уровень жидкости в бюретке и в склянке был на одной высоте, отмечают объем воздуха в бюретке 2 и отпускают склянку 1. Через 10-15 минут объем воздуха измеряют снова, если он не изменился, то прибор герметичен. Перед началом работы измерительную бюретку 2 наполняют раствором хлорида натрия при помощи склянки 1, затем закрывают кран 3 и ставят склянку 1 на стол.

Для выполнения анализа в реакционный сосуд 4 наливают определенный объем анализируемой жидкости. На анализ берется 2–5 мл (V_{a4}) жидкости, если газа выделяется много, необходимо уменьшить аликвотный объем анализируемой жидкости. В стаканчик 5, находящийся в реакционном сосуде, наливают пипеткой 10 мл 20 % раствора серной кислоты.

Далее закрывают реакционный сосуд 4, сообщают его при помощи крана 3 с измерительной бюреткой 2 и переворачивают так, чтобы кислота вылилась из внутреннего стаканчика и перемешалась с пробой раствора. Образующийся при этом диоксид углерода переходит в измерительную бюретку 2. Устанавливают при помощи уравнивательной склянки 1 затворную жидкость в измерительной бюретке 2 на одном уровне и измеряют истинный объем.

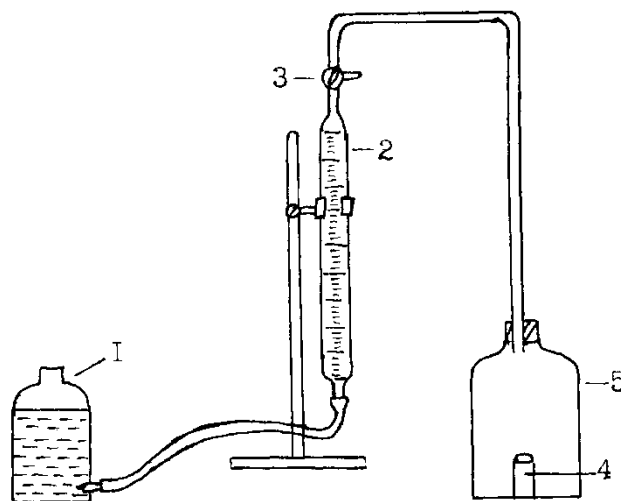


Рис.5.2. Установка для определения диоксида углерода

Объем выделившегося диоксида углерода V_{CO_2} пересчитывают на нормальный объем сухого газа V_o (при $t_0 = 0^\circ\text{C}$ и $P_0 = 101,3$ кПа), см^3 (н.у.):

$$V_o = V_{CO_2} \frac{(P - p) \cdot 273}{101,3 \cdot (273 + t)},$$

где V_{CO_2} —объем выделившегося диоксида углерода, см^3 ;

P и p — барометрическое давление и давление паров воды (табл.5.11)

при температуре опыта, кПа;
 t – температура при проведении измерений, °С.

Затем вычисляют содержание диоксида углерода в растворе, г/л.:

$$X_{CO_2} = \frac{V_o \cdot 44,0 \cdot 100}{22,4 \cdot V_{a5} \cdot 25}, \quad (5.22)$$

где $44,0$ – молекулярная масса диоксида углерода, г/моль;
 $22,4$ – мольный объем газа при нормальных условиях, ндм³/моль;
 V_{a5} – аликвотный объем раствора для анализа, мл.

Таблица 5.11

Давление насыщенного водяного пара

Температура, °С	Давление, Па	Температура, °С	Давление, Па
15	1704,64	22	2642,34
17	1936,85	24	2982,85
19	2196,38	26	3360,36
21	2486,04	28	3778,92

После расчета средних концентраций компонентов необходимо оценить их мольное соотношение (табл.5.12) и, далее, погрешность эксперимента.

Таблица 5.12

Состав аммиачно-карбонатного раствора меди

№ п/п	Компоненты раствора	Концентрация компонентов раствора		Мольное соотношение компонентов
		г/л	моль/л	
1	$Cu(I)$			
2	$Cu(II)$			
3	$Cu_{общ}$			
4	NH_3			
5	CO_2			

Определение концентрации цинка

Концентрацию цинка в аммиачно-карбонатном растворе (ЦАКР) можно определить титрометрическим методом с использованием натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б).

Как и в методике для аммиачно-карбонатного раствора меди, точный объем анализируемого раствора (25 мл) разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл. Все аликвоты для выполнения анализов берут из этой мерной колбы. Титрование проводится при строгом поддержании требуемой кислотности раствора, что обеспечивается применением соответствующих буферных растворов.

Определение цинка с использованием аммонийно-хлоридного буфера (рН~10) с индикатором эриохромом черным Т проводится следующим образом. Аликвотный объем раствора из мерной колбы ($V_{аб}=5$ мл) переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл буферного раствора, разбавляют небольшим объемом воды (~50 мл), контролируя рН среды с помощью индикаторной бумаги. Титрование производят 0,05М раствором трилона Б, контролируя изменение цвета раствора от вишневого до серо-синего.

Концентрацию цинка рассчитывают по следующей формуле, г/л:

$$X_{Zn} = \frac{V_m \cdot C_m \cdot k_m \cdot 65,4 \cdot 100}{V_{аб} \cdot 25}, \quad (5.23)$$

где V_m, C_m, k_m – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл, моль/л;
65,4 – молярная масса эквивалента цинка в данной реакции, г/моль.

Определение цинка с использованием аммонийно-ацетатного буфера (рН~5,2) с индикатором ксиленовым оранжевым проводится следующим образом. Аликвотный объем раствора из мерной колбы ($V_{аб}=5$ мл) переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл буферного раствора, разбавляют небольшим объемом воды (~50 мл), контролируя рН среды с помощью индикаторной бумаги. Титрование производят 0,05М раствором трилона Б, контролируя изменение цвета раствора с оранжевого до желтого. Концентрацию цинка рассчитывают по той же формуле.

Применение того или иного метода обуславливается наличием в растворе других катионов, которые могут существенно исказить результаты или сделать применение данного метода невозможным.

Определение концентрации никеля

Определение никеля с использованием аммонийно-хлоридного буфера (рН~10) с индикатором мурексидом проводится следующим образом. Аликвотный объем раствора из мерной колбы ($V_{a7}=5$ мл) переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 20 мл буферного раствора, разбавляют небольшим объемом воды (~50 мл), контролируя рН среды с помощью индикаторной бумаги. Титрование производят 0,05М раствором трилона Б, контролируя изменение цвета раствора от синего до малинового.

Концентрацию никеля рассчитывают по следующей формуле, г/л:

$$X_{Ni} = \frac{V_m \cdot C_m \cdot k_m \cdot 58,7 \cdot 100}{V_{a7} \cdot 25}, \quad (5.24)$$

где V_m, C_m, k_m – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл, моль/л; 58,7 – молярная масса эквивалента никеля в данной реакции, г/моль.

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем средние значения содержания одно-, двухвалентной и общей меди в растворе, г/л.
2. Считаём отклонения определенных концентраций от их средних значений отдельно для содержания одно-, двухвалентной и общей меди, г/л.
3. Вычисляем общее стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемых величин, мас. %.
4. Сопоставляем разницу содержания сумм одно- и двухвалентной меди и общей меди с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается отдельно для формул вычисления общей меди (5.20) и диоксида углерода (5.22).

1. При расчёте погрешности методики определения общей меди в качестве результатов прямых измерений берём:

- объём тиосульфата натрия на титрование аликвоты раствора, мл;
- концентрацию тиосульфата натрия, моль/л;
- объём мерной колбы, в которой разбавлена проба исходного раствора, мл;
- объём пробы исходного раствора, мл;

- аликвотный объём разбавленного раствора, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания меди в растворе (пять величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

1. Для оценки погрешности метода определения концентрации диоксида углерода в качестве результатов прямого измерения берём:

- объём выделившегося диоксида углерода, см³;
- объём мерной колбы, в которой разбавлена проба исходного раствора, мл;
- объём пробы исходного раствора, мл;
- аликвотный объём разбавленного раствора, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания диоксида углерода (четыре величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов.

Результаты расчётов занести в табл.4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Опишите систему химических связей в комплексных соединениях переходных металлов. Какие соединения выступают в качестве лигандов, и чем характеризуется прочность их связи с металлом?
2. Опишите химические реакции при очистке технологических газов от монооксида углерода при абсорбции и регенерации аммиачных растворов меди.
3. Опишите последовательность операций и химические реакции при приготовлении гетерогенных катализаторов с использованием аммиачно-карбонатных растворов переходных металлов.
4. Перечислите природные соединения цинка и способы их переработки с целью извлечения отдельных компонентов.
5. Перечислите природные соединения никеля и способы их переработки с целью извлечения отдельных компонентов.

Библиографический список

1. Ахметов, Н.С. Неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. – М.: Высш.шк., 1975. –672 с.
2. Неорганическая химия: в 2 т./Ю.Д. Третьяков [и др.]. – М.: Химия, 2001. –Т.1–2.
3. Технология связанного азота/ Ф.А. Андреев [и др.].– М.: Химия, 1966.–499 с.
4. Технология катализаторов/ И.П. Мухленов[и др.].– Л.: Химия, 1989. –272 с.

5.10. Анализ фосфатного сырья

Цель работы: практическое освоение методов анализа фосфатного сырья на содержание фосфора и кальция и оценка погрешности анализа.

Введение

Основными видами фосфатного сырья в России являются апатитовый концентрат и фосфориты ряда месторождений. Качество фосфатного сырья характеризуется главным образом содержанием фосфора, а также кальция, полуторных оксидов (алюминий, железо), карбонатов кальция и магния, фтора и влаги. Как правило, содержание различных веществ пересчитывают на их оксиды (P_2O_5 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и прочие.)

В апатитовом концентрате, полученном флотационным обогащением апатитово-нефелиновой руды Хибинского месторождения, техническими условиями нормируются следующие характеристики:

- содержание P_2O_5 в пересчете на сухое вещество не менее 39,4 мас.%;
- содержание полуторных оксидов не более 3 мас.%;
- содержание влаги ($1,0 \pm 0,5$) мас.%;
- остаток на сите 0,05мм (с сеткой № 016К-1600 отв/см²), не более 11,5 мас.%;
- содержание фтора составляет ~3 мас.%.

Кингисеппский флотоконцентрат, полученный обогащением кингисеппских фосфоритов, содержит в пересчете на сухое вещество не менее 28 мас.% P_2O_5 и не более 2,5 мас.% MgO . Содержание полуторных оксидов не превышает 3,0 мас.%.

Фосфориты других месторождений менее богаты фосфором и содержат большие количества полуторных оксидов, карбоната кальция и других приме-

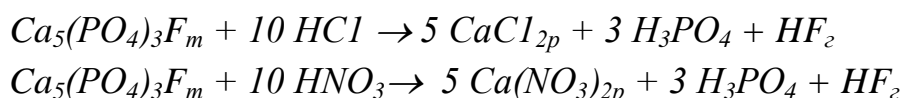
сей, затрудняющих их химическую переработку. Поэтому из них изготавливают фосфоритную муку, используемую непосредственно в качестве удобрения на сильнокислых почвах.

Методики анализа

В фосфатном сырье в соответствии с техническими требованиями определяют: содержание влаги общее содержание фосфора (в пересчете на фосфорный ангидрид), а также кальция, магния, алюминия, двух- и трехвалентного железа (в пересчете на оксиды), фтора, карбонатов (в пересчете на CO_2), а также нерастворимый остаток. Во всех видах сырья определяют тонину помола.

Для определения содержания фосфора чаще всего применяют весовые методы, основанные на осаждении фосфат-ионов в виде фосфата магния и аммония или в виде фосфомолибдата аммония. Последний метод используют обычно при низком содержании фосфора в исследуемом материале.

При определении общего содержания фосфора, входящего в состав сырья, его следует перевести в раствор, обработав пробу соляной или азотной кислотами. При этом в раствор переходят хлориды и нитраты кальция, железа, алюминия, магния и других катионов, содержащихся в руде, и образуются фосфорная и фтористоводородная кислоты:



В зависимости от избытка кислоты в растворе, в соответствии с законом действующих масс, меняется соотношение между ионами фосфора ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Концентрацию образующихся в растворе фосфорных соединений можно определить различными методами, в том числе весовым цитратным, объемным молибденовым и колориметрическим.

Содержание кальция находят перманганатометрическим или комплексонометрическим методами, последний также используют при определении суммарного содержания в сырье кальция и магния. Содержание оксидов железа чаще всего определяют экспрессным фотометрическим методом.

Содержание гигроскопической влаги определяют по уменьшению массы продукта при определенных условиях, установленных ГОСТом.

В настоящей лабораторной работе студенты выполняют анализы на содержание гигроскопической влаги, фосфора и кальция.

Определение содержания влаги

Сущность метода заключается в высушивании продукта до постоянной массы.

Ход анализа. Около 10 г апатитового концентрата или фосфорита помещают в предварительно высушенный и взвешенный бюкс, закрывают крышкой и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Бюкс переносят в сушильный шкаф, снимают крышку, помещают ее рядом с бюксом и сушат содержимое бюкса при 100–110 °С до постоянного веса, обычно течение 3 часов. Бюкс охлаждают в эксикаторе над хлоридом кальция или силикагелем и взвешивают.

Содержание влаги в препарате вычисляют по формуле, мас. %:

$$W = \frac{(m_n - m_k) \cdot 100}{m_n},$$

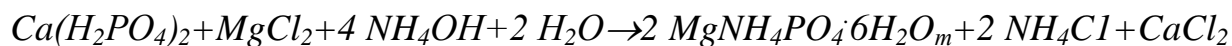
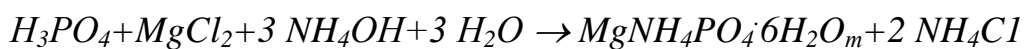
где m_k – масса пробы после высушивания, г;

m_n – навеска исходного препарата, г.

Определение содержания фосфора

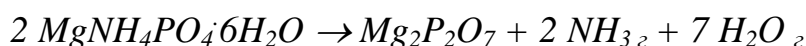
Стандартизированный метод анализа фосфатного сырья на общее содержание фосфорного ангидрида (весовой цитратный метод)

При кислотном разложении исходных фосфатов получают сильноокислый раствор солей фосфорной и рабочей (хлористой или азотной) кислот, где в качестве катионов выступают кальций, магний, алюминий, железо и ряд металлов с низкой концентрацией, которые содержатся в минеральном сырье. Фосфат-ионы с магниальной смесью образуют осадок в виде кристаллогидрата двойной соли $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, что можно описать следующими уравнениями реакции:



До осаждения к кислотной вытяжке добавляют 50% раствор цитрата аммония или раствор Петермана, образующий с ионами железа, кальция и алюминия, присутствующими в растворе, растворимые комплексные соединения, в связи с чем предотвращается выпадение в осадок фосфатов этих металлов наряду с $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Осадок $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ прокаливают, при этом протекает реакция:



Образовавшийся пирофосфат магния взвешивают и пересчитывают полученную массу на содержание P_2O_5 в исходном образце.

Порядок выполнения анализа

Навеску фосфатного сырья $\sim 2,0$ г, взятую с точностью до $0,0001$ г, переносят в стакан на $250\text{--}300$ мл, смачивают $5\text{--}10$ мл дистиллированной воды и вливают туда же 50 мл концентрированной соляной кислоты плотностью $1,19$ г/см³. Стакан накрывают часовым стеклом, медленно нагревают до кипения и кипятят 30 мин, перемешивая стеклянной палочкой.

После кипячения раствор с осадком количественно переносят в мерную колбу на $V_{кл}=250$ мл, охлаждают, доводят воду до метки, фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата. **Полученный фильтрат используют для определения фосфата весовым методом и фотокolorиметрическим, а также и для определения содержания кальция. Поэтому до окончания анализа фильтрат не выливать!** В стакан вместимостью $200\text{--}250$ мл помещают 25 мл фильтрата, прибавляют $25\text{--}40$ мл раствора Петермана и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину до розового окрашивания. Медленно, при непрерывном перемешивании палочкой, приливают $30\text{--}35$ мл магнезиальной смеси, затем 20 мл 25% раствора NH_4OH и продолжают перемешивать 30 мин. После перемешивания в течение 30 мин раствор с осадком оставляют в покое на $30\text{--}40$ мин, после чего фильтруют через фильтр «синяя лента» диаметром $9\text{--}11$ см. Параллельно проводят холостой опыт.

Осадок количественно переносят на фильтр, наливая каждый раз в стакан по $8\text{--}10$ мл $2,5\%$ раствора NH_4OH и тщательно снимая со стенок и дна стакана кристаллы. Осадок на фильтре промывают $3\text{--}4$ раза $2,5\%$ раствором NH_4OH . Общий объем промывных вод должен составлять ~ 100 мл.

Фильтр с осадком переносят в прокаленный тигель и обжигают при $700\text{--}800$ °С до полного сгорания фильтра и образования белого осадка. После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание фосфата вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_{P_2O_5} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,638 \cdot V_{кл}}{m \cdot V_a} 100, \quad (5.25)$$

где m_1 и m_2 – массы осадков анализируемого вещества и в холостом опыте, г;

m – навеска анализируемого вещества, г;

$V_{кл}$, V_a – объемы колбы и аликвоты раствора, взятого для анализа, мл;

$0,638$ – коэффициент пересчета с $Mg_2P_2O_7$ на P_2O_5 $\left(\frac{M_{P_2O_5}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \right)$.

Фотокolorиметрический метод определения P_2O_5

Фотоколориметрический метод анализа основан на способности окрашенных растворов поглощать часть лучей светового потока, проходящих через него. Наибольшее распространение получили фотоколориметрические методы определения P_2O_5 , основанные на образовании фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты (ГПК). Для массового анализа в производственных условиях более удобен фосфорномолибденованадиевый метод, характеризующийся быстрым развитием и устойчивостью окраски фотометрируемых растворов. В данной методике фотоколориметрирование следует проводить при длине волны света $\lambda = 440$ нм (синий светофильтр).

Порядок выполнения анализа

Из мерной колбы $V_{к1}$ (250 мл) с отфильтрованным раствором кислотной вытяжки из фосфатного сырья берут пипеткой V_n (25 мл), переносят в мерную колбу вместимостью $V_{к2}$ (250 мл) и доводят водой до метки. Отбирают пипеткой V_a (5 мл), переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до 50 мл, прибавляют 20 мл реактива на фосфат и доводят водой до метки. Через 10 мин измеряют оптическую плотность. Значение оптической плотности $D_{отн}$ должно находиться в пределах 0,2–0,9. При другом значении оптической плотности $D_{отн}$ необходимо повторить анализ с другой навеской или другим аликвотным объемом, так чтобы попасть в нужный интервал.

Концентрацию фосфора в препарате (в пересчете на P_2O_5) рассчитывают по формуле, мас. %:

$$X_{P_2O_5} = \frac{C^k \cdot V_{к1} \cdot V_{к2}}{m \cdot V_n \cdot V_a \cdot 1000} 100, \quad (5.26)$$

где C^k – концентрация P_2O_5 в препарате, найденная по калибровочному графику, мг/100 мл;

V_a – аликвотный объем раствора, взятый на анализ, мл;

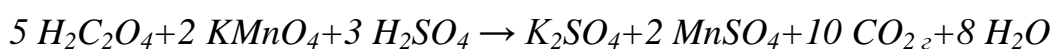
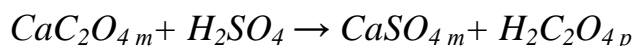
m – масса навески исходного фосфатного препарата, г.

Определение содержания кальция

Перманганатометрический метод определения кальция

Сущность метода заключается в том, что кальций осаждают в виде оксалата из уксуснокислого раствора. Осадок растворяют в серной кислоте и выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия. Осаждение кальция ведут при строго определенной кислотности раствора (рН~4,0) в присутствии индикатора метилового оранжевого. При указанном значении рН полуторные окислы образуют растворимые комплексы со щаве-

левой кислотой и предварительное их отделение не требуется. Уравнения химических реакций метода запишутся следующим образом:



Порядок проведения анализа

В стакан вместимостью 400 мл из мерной колбы $V_{кл} = 250$ мл переносят пипеткой $V_a = 10$ мл раствора, приготовленного для определения общего содержания фосфатов, и разбавляют водой до 50 мл. Прибавляют 20 мл щавелевой и 10 мл уксусной кислот, разбавляют водой до объема 200–250 мл, нагревают до кипения и нейтрализуют по каплям 10% раствором NH_4OH в присутствии 5–6 капель метилового оранжевого до желтой окраски. Раствор кипятят 5 мин и оставляют на 30–40 мин в теплом месте. Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают несколько раз горячей водой.

Фильтр осторожно прокалывают стеклянной палочкой, и осадок тщательно смывают горячей водой в тот же стакан, в котором осаждали кальций. После этого фильтр промывают 25 мл горячего 1 % раствора H_2SO_4 , а затем снова водой. К раствору прибавляют 10 мл 10 % раствора H_2SO_4 , нагревают почти до кипения и горячий титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до появления розовой окраски не исчезающей в течение нескольких секунд. Содержание кальция в препарате (в пересчете на CaO), вычисляют по формуле, мас. %:

$$X_{CaO} = \frac{V_{Mn} \cdot C_{Mn} \cdot K_{Mn} \cdot 5 \cdot M_{CaO} \cdot V_{кл}}{1000 \cdot 2 \cdot V_a \cdot m} 100, \quad (5.27)$$

где V_{Mn} , C_{Mn} , K_{Mn} – объем, концентрация и поправочный коэффициент раствора $KMnO_4$, израсходованного на титрование;

V_a – аликвотный объем раствора, взятого для анализа, мл;

m – навеска образца, г.

Комплексометрический метод определения кальция

В основе метода лежит реакция взаимодействия кальция и магния с двузамещенной натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Последняя образует с солями щелочно-земельных металлов хорошо растворимые в воде бесцветные внутрикомплексные соединения. Кальций определяют комплексометрическим методом в присутствии индикатора флуорексона.

Порядок выполнения анализа

Для определения кальция используют раствор, приготовленный для определения общего фосфора (второе разведение, во избежание большого количества кислоты в пробе).

Для титрования аликвотный объем V_a (10–20 мл) переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100–150 мл воды, 10 мл триэтанолamina (ТЭА), 15 мл 20% раствора *КОН* и на кончике шпателя индикатор флуорексон. В присутствии Ca^{2+} раствор приобретает желто-зеленую флуоресценцию. Аликвотный объем для титрования следует взять так, чтобы в растворе содержалось не более 40 мг P_2O_5 . Титруют сразу раствором ЭДТА при энергичном перемешивании магнитной мешалкой до появления устойчивой, не исчезающей в течение 5 мин розовой окраски при наблюдении в отраженном свете на черном фоне. Если объем меньше 5 мл, то следует пользоваться микробюреткой. Перед титрованием пробы необходимо установить объем раствора ЭДТА, идущий на титрование «холостой пробы» – раствор, содержащий соответствующие реактивы без аликвотного объема.

Содержание оксида кальция рассчитывают по формуле, мас. %:

$$X_{CaO} = \frac{(V_{обр} - V_{х.п}) \cdot T_{(ЭДТА/CaO)} \cdot 250 \cdot 250}{m \cdot V_a \cdot 1000 \cdot 25} 100, \quad (5.28)$$

где $V_{обр}$ и $V_{х.п}$ – объемы раствора ЭДТА, пошедшие на титрование образца и холостой пробы, мл;

$T_{(ЭДТА/CaO)}$ – условный титр раствора ЭДТА по CaO, мг/мл;

V_a – аликвотный объем, мл;

m – навеска вещества, г.

По результатам анализа можно определить мольное соотношение кальция и фосфора в препарате и сопоставить его со стехиометрическим соотношением данных элементов согласно химической формуле апатита.

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем среднее значение содержания фосфора (P_2O_5) в препарате, мас. %.

2. Считаём отклонения определенных концентраций от среднего значения, мас. %.

3. Вычисляем общее стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемых величин, мас. %.

4. Сопоставляем отличие экспериментально найденного мольного соотношения кальция и фосфора от стехиометрического (формульного) с погрешностью анализа.

Погрешность методики анализа оценивается отдельно для формул вычисления фосфора весовым методом (5.25) и фотоколориметрическим (5.26).

1. Для весового метода определения фосфора в качестве результатов прямого измерения берём:

- массу навески после прокаливания осадка, г;
- массу навески после прокаливания фильтра в холостом опыте, г;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты рабочей пробы, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания фосфора $-P_2O_5$ (пять величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

2. При расчёте погрешности колориметрической методики определения фосфора в качестве результатов прямых измерений берём:

- концентрацию фосфора (P_2O_5) в растворе с реактивами, определенную по калибровочному графику фотоколориметра, мг/100 мл;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты рабочей пробы, мл;
- объёмы мерной колбы, которые использовались для разбавления раствора с препаратом, мл;
- объёмы проб, которые использовались при разбавлении раствора, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания P_2O_5 (семь величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов.

Результаты расчётов занести в табл. 4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Приведите технические требования к обогащённому фосфатному сырью.
2. Охарактеризуйте фосфатные концентраты, используемые в России и за рубежом.
3. Опишите основные методы обогащения фосфатного сырья.
4. Опишите фазовый состав минерального фосфатного сырья.
5. Охарактеризуйте аналитические методы контроля химического состава фосфатного сырья.

Библиографический список

1. Технология фосфорных и комплексных удобрений/ под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. –464 с.
2. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: учебное пособие для вузов/под ред. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. – 368 с.
3. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ/ под ред. Н.С. Торочешникова. – М.: Высш.шк., 1976. –344 с.
4. ГОСТ 20851.1-75; ГОСТ 20851.4-75. Удобрения минеральные. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов.– М.: Химия, 1975.

5.11. Анализ двойного суперфосфата

Цель работы: практическое освоение методов аналитического контроля двойного суперфосфата. При выполнении работы в исследуемом образце определяется содержание различных форм и соединений фосфора в пересчете на P_2O_5 и оценивается погрешность анализа.

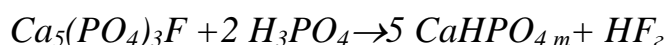
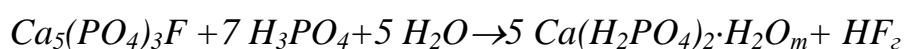
Введение

Основным источником фосфора для растений, а следовательно, животных и человека, является почва. Это обуславливает необходимость внесения в нее фосфорных удобрений, таких как двойной суперфосфат, который полностью переходит в почвенные растворы. Под влиянием фосфора ускоряются процессы распада белка, повышается морозостойкость озимых культур, в кор-

нях свеклы накапливаются сахар, а в клубнях картофеля крахмал. При отсутствии фосфора растения не способны осуществлять фотосинтез.

Применяемые в качестве удобрений соли обладают различной способностью переходить в почвенные растворы и усваиваться растениями. Двойной суперфосфат – наиболее распространенное фосфорное удобрение содержит 42–55 % P_2O_5 в усвояемой форме, в том числе ~90 % от этого количества находится в водорастворимой форме, а для растворения остального количества необходимы более кислые растворы.

Двойной суперфосфат получают камерным, поточным и камерно-поточным способами путем разложения природного фосфата фосфорной кислотой, что можно описать следующими уравнениями химической реакции:



В настоящее время в России двойной суперфосфат вырабатывается только из хибинского апатитового концентрата, либо из концентрата кингисеппского фосфорита. Усвояемыми формами фосфора в данном удобрении являются однозамещённый монокальций фосфат – $Ca(H_2PO_4)_2$, и двузамещённый дикальций фосфат – $CaHPO_4$. Произведения растворимости при 20 °С для первой соли равно $1 \cdot 10^{-3}$, а для второй – $2,7 \cdot 10^{-7}$, то есть разница по растворимости солей в воде оказывается весьма существенной. В этой связи однозамещённый фосфат кальция можно растворить в воде, и его относят к водорастворимой форме, а для растворения двузамещённого фосфата кальция необходим кислый раствор, чтобы сместить химическое равновесие:



в сторону образования более растворимой однозамещённой соли. Слабокислую среду при анализе препарата (рН~5) создают раствором лимонной кислоты, и эту форму фосфорного удобрения называют цитраторастворимой. Таким образом, в лабораторных условиях моделируют поведение удобрения в кислых почвах. Помимо методики с лимонной кислотой разработан ещё ряд методов для определения усвояемого фосфора, моделирующих поведение удобрения в различных почвах.

Качество суперфосфата сильно зависит от используемого сырья и способа производства (табл.5.13).

Технические требования к двойному суперфосфату(ГОСТ 16306-80)

Содержание фосфора, мас. %	Марка А	Марка Б	
		Сорт 1	Сорт 2
Усвояемая P ₂ O ₅	49,0	46,0	43,0
Водорастворимая P ₂ O ₅ н/м	42,0	40,0	37,0
Свободная P ₂ O ₅ н/б	2,5	4,5	5,0
Влага	3,0	4,0	4,0

Методики анализа**Определение влаги**

Сущность метода заключается в высушивании продукта до постоянной массы. Навеску суперфосфата (~10 г) взвешивают с точностью до 0,0001 г, помещают в бюкс и сушат в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 100–105 °С. Затем бюкс охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание влаги определяют по формуле, мас. %:

$$X_{вл.} = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100,$$

где m_n – первоначальный вес продукта, г;

m_k – масса продукта после высушивания, г.

Определение общей P₂O₅

При определении общего содержания фосфора его следует перевести в раствор, обработав пробу концентрированной соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³ (36 мас.% HCl). Содержание общей P₂O₅ определяют фотоколориметрическим методом, сущность которого состоит в способности окрашенных растворов поглощать часть лучей светового потока, проходящих через него. Фотоколориметрирование следует проводить при λ=450 нм (синий свето-фильтр).

Навеску суперфосфата ($m \sim 2,5$ г) берут на аналитических весах с точностью до $0,0001$ г, помещают в химический стакан на 200 мл и растворяют при нагревании и перемешивании до полного растворения в 50 мл HCl ($d = 1,19$). Затем содержимое стакана количественно переносят в мерную колбу $V_{к1}$ (250 мл), доводят водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Из этой колбы пипеткой отбирают $V_a(0,5$ мл) исследуемого раствора, помещают в мерную колбу 100 мл, приливают 20 мл реактива на фосфат, доводят водой до метки, перемешивают, выдерживают в течение 5 минут и колориметрируют с синим светофильтром. Концентрацию **общей** P_2O_5 рассчитывают по формуле, мас. %:

$$X_{P_2O_5}^{общ} = \frac{C^к \cdot V_{к1}}{V_a \cdot m \cdot 1000} 100, \quad (5.29)$$

где $C^к$ – концентрация P_2O_5 в разбавленном растворе, найденная по калибровочному графику, мг/100 мл;

V_a – аликвотный объем раствора, мл;

m – навеска суперфосфата, г.

Определение усвояемой (цитраторастворимой) P_2O_5

Навеску суперфосфата ($\sim 2,5$ г) берут на аналитических весах, помещают в химический стакан на 250 мл и растворяют в 100 мл 2% раствора лимонной кислоты в течение 30 минут при перемешивании. Затем содержимое стакана отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в мерную колбу на $V_{к1}$ (250 мл), фильтр с нерастворившимся осадком отмывают водой до нейтральной реакции в промывных водах, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Из этой колбы пипеткой отбирают $V_a=0,5$ мл исследуемого раствора, помещают в мерную колбу $V_{к2}=100$ мл, приливают 20 мл реактива на фосфат, доводят водой до метки, перемешивают, выдерживают в течение 5 минут и колориметрируют с синим светофильтром. Концентрацию **усвояемой** P_2O_5 рассчитывают по формуле (5.29).

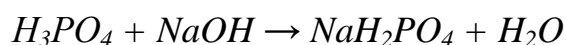
Определение водорастворимой P_2O_5

Навеску суперфосфата ($\sim 2,5$ г) взвешивают с точностью до $0,0001$ г, помещают в химический стакан емкостью 200 мл и растворяют в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании в течение 30 минут. Затем содержимое стакана фильтруют через фильтр в мерную колбу на $V_{к1}$ (250 мл), фильтр с нерастворившимся осадком промывают водой и доводят раствор в колбе до метки, тщательно перемешивают.

Из этой колбы пипеткой отбирают $V_a(0,5 \text{ мл})$ исследуемого раствора, помещают в мерную колбу на 100 мл, в которую предварительно налито ~2 мл 36 % HCl , приливают 20 мл реактива на фосфат, доводят водой до метки, перемешивают, выдерживают в течение 5 минут и колориметрируют с синим светофильтром. Концентрацию **водорастворимой P_2O_5** рассчитывают по той же формуле (5.29).

Определение свободной P_2O_5

Свободную фосфорную кислоту определяют объемным методом, титруя водную вытяжку 0,5М раствором $NaOH$ в присутствии метилового оранжевого (рН~4). При данной кислотности раствора оттитровывается первая ступень диссоциации фосфорной кислоты, то есть кислоты не прореагировавшей с сырьевым фосфоритом при получении двойного суперфосфата:



Из колбы с водной вытяжкой пипеткой отбирают 50 мл (V_n) исследуемого раствора помещают в коническую колбу разбавляют водой и титруют 0,5М раствором $NaOH$ в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода окраски из красной в желто-оранжевую. Концентрацию **свободной P_2O_5** рассчитывают по формуле, мас. %:

$$X_{P_2O_5}^{своб} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot k_{NaOH} \cdot 71,0 \cdot V_k}{1000 \cdot m \cdot V_n} 100, \quad (5.30)$$

где V_{NaOH} – объем раствора $NaOH$, пошедший на титрование, мл;

C_{NaOH} – концентрация раствора $NaOH$, моль/л;

k_{NaOH} – поправочный коэффициент к раствору $NaOH$;

71 – молекулярная масса эквивалента P_2O_5 , в данной реакции, г/моль;

m – навеска суперфосфата, г.

Расчёт погрешности анализа

Погрешность методики анализа оценивается по формулам вычисления фосфора фотоколориметрическим методом. При расчёте погрешности колориметрической методики определения фосфора в качестве результатов прямых измерений берём:

- концентрацию фосфора (P_2O_5) в растворе с реактивами, определенную по калибровочному графику фотоколориметра, мг/100 мл;
- объём мерной колбы, в которой растворена навеска препарата, мл;
- объём аликвоты рабочей пробы, мл;

- объём мерной колбы, которая использовалась для разбавления раствора с препаратом, мл;
- объём пробы, которая использовалась при разбавлении раствора, мл;
- массу навески препарата, г.

Вычисляем частные производные формулы содержания P_2O_5 (шесть величин) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

Результаты расчётов занести в табл.4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте сырьё для производства двойного суперфосфата.
2. Опишите способы получения простого суперфосфата.
3. Опишите способы получения двойного суперфосфата.
4. Сравните качество и свойства простого и двойного суперфосфата.
5. Напишите химические реакции и условия взаимного перехода фосфатных солей кальция.

Библиографический список

1. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин .– Л.: Химия, 1974.
2. Технология фосфорных и комплексных удобрений/ М.В. Андреев [и др.].– М.: Химия, 1987. –346 с.
3. Двойной суперфосфат. Технология и применение/ М.А. Шапкин [и др.]. – Л.: Химия, 1987. –216с.

5.12. Хроматографический анализ газовых смесей

Цель работы: ознакомление и практическое освоение методов хроматографического анализа газовых смесей, используемых в производстве водорода и синтез-газа, и оценка погрешности измерений.

Работа состоит из следующих разделов:

- определение калибровочного коэффициента прибора по метану;
- выполнение хроматографического анализа смеси «природный газ – воздух»;
- расчет результатов и погрешности анализа.

Введение

Метод хроматографического анализа основан на разделении компонентов смеси при прохождении ее через адсорбционную хроматографическую колонку с последующим их детектированием. Разделение, в свою очередь, обусловлено различной адсорбцией компонентов на твердом адсорбенте. Подбирая селективные адсорбенты и режим работы (температуру, скорость газаносителя), можно разделить и идентифицировать достаточно сложные смеси веществ.

К настоящему времени газовая хроматография является одним из наиболее распространенных методов экспрессного анализа газовых и жидких смесей в промышленности и научно-исследовательской практике. В технологии неорганических веществ при переработке природного газа в качестве окислителей используют кислород, водяной пар, диоксид углерода с целью получения синтез-газа и дальнейшей его переработки в товарные продукты (аммиак, метанол и др.). Все эти вещества количественно определяются методами газовой хроматографии.

Описание лабораторной установки

Установка предназначена для получения смеси природного газа с воздухом и анализа ее состава и состоит из двух основных блоков: блока подготовки газо-воздушной смеси и газового хроматографа «Газохром-3101».

Блок подготовки газовойоздушной смеси

Природный газ отбирается из коллектора и через запорный кран и регулирующий вентиль подается на смешение с воздухом, который отбирается из воздушного коллектора, либо подается автономной воздуходувкой 1(рис.5.3). Смесь природного газа с воздухом проходит пробоотборное устройство 2 и через контрольный гидрозатвор 3 выбрасывается за пределы лаборатории.

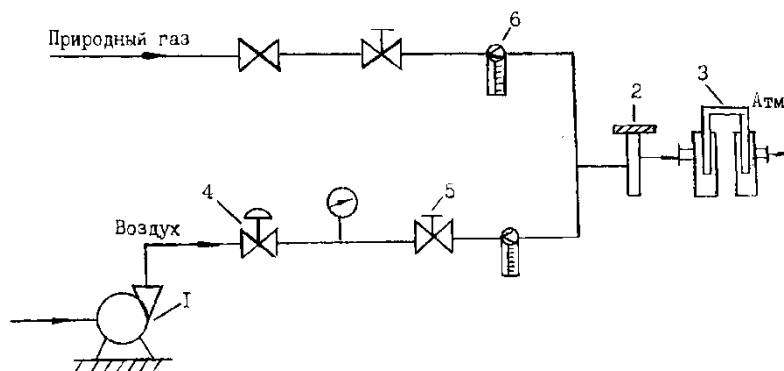


Рис.5.3. Схема блока подготовки газовой смеси:
1–воздуходувка; 2–пробоотборное устройство; 3–контрольный гидроза-
твор; 4–регулятор давления; 5–дрессельный вентиль; 6–реометр

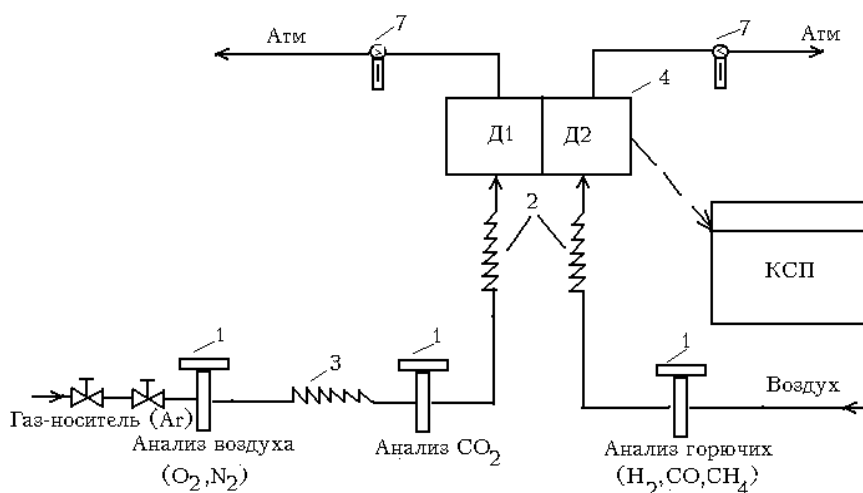


Рис. 5.4. Схема газового хроматографа «Газохром-3101»:
1–устройство для ввода пробы; 2–хроматографические колонны с активиро-
ванным углем; 3–хроматографические колонны с цеолитом; 4–детектор по те-
плоте сгорания; 5–детектор по теплопроводности; 6–потенциометр; 7–реометр

Газовый хроматограф «Газохром-3101»

В пневмогидравлической схеме хроматографа предусмотрены две рабо-
чие линии, каждая с индивидуальным детектором (рис.5.4):

- линия, где в качестве газа-носителя используется инертный газ (гелий или аргон) с детектором по теплопроводности (катарометром). На ней уста-
новлены последовательно две хроматографические колонки: 2 –с активиро-
ванным углем для разделения легких газов и диоксида углерода, 3 –с цеоли-
том, для разделения компонентов воздуха (кислорода и азота);

- линия, где в качестве газа-носителя используется воздух, подаваемый автономным мембранным насосом, с детектором, работающим на принципе измерения теплоты сгорания горючих компонентов газовой смеси (CO , CH_4 ,

H_2 и т.д.). На этой линии установлена одна хроматографическая колонка с активированным углем 2.

Проба анализируемой газовой смеси из пробоотборника 2 (рис.5.3) подается шприцем в одну из трех точек ввода 1 (рис.5.4), в зависимости от определяемого компонента.

Расчет состава газовой смеси

После разделения компонентов газовой смеси и прохождения их через детектор на ленте потенциометра (КСП) выписываются хроматографические пики, площадь которых пропорциональна количеству регистрируемого вещества. Для количественной оценки концентрации компонентов в газовой смеси необходимо провести калибровку хроматографа. Калибровка производится обязательно в тех же условиях, что и анализ (расход газа-носителя, ток детектора, множитель шкалы, время анализа). Калиброванные пики кислорода и азота можно получить вводя в хроматограф известный объем воздуха, метана, монооксида и диоксида углерода (калибровочные объемы).

Определение калибровочного коэффициента метана

Поскольку природный газ в бытовой сети представлен в основном метаном (~99 %), в первом приближении, можно произвести оценочный расчет только по метану. Для расчета калибровочного коэффициента необходимо произвести не менее трех измерений площадей хроматографических пиков, а затем рассчитать среднее значение калибровочного коэффициента, $\text{см}^3\text{CH}_4/\text{мм}^2\text{хр.}$:

$$k_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_{4i}}}{S_{\text{CH}_{4i}}^{\text{кал.}}}, \quad (5.31)$$

где $V_{\text{CH}_{4i}}$ – объем вводимой пробы природного газа, см^3 ;
 $S_{\text{CH}_4}^{\text{кал.}}$ – площадь пика на ленте потенциометра, мм^2 .

Площадь хроматографического пика можно измерить любым методом (формулы трапеций, Симпсона, т.д.). При хорошем разделении компонентов получаются симметричные пики, площадь которых, можно оценить по формуле площади треугольника, мм^2 :

$$S = b_{1/2} \cdot h, \quad (5.32)$$

где h – высота пика, мм;

$b_{1/2}$ – ширина данного пика на половине его высоты, мм.

Анализ газовой смеси

Соотношение расходов природного газа и воздуха задается преподавателем. Необходимо помнить, что такие смеси пожаро- и взрывоопасны и при определенных соотношениях параметров (концентрация метана, температура и давление смеси, наличие источника воспламенения) может создаваться взрывоопасная ситуация. При атмосферном давлении нижний и верхний пределы взрываемости метана в воздухе составляет 5,0–15,0 об.%, в кислороде 5,1–61,0 об.% соответственно.

После введения пробы газовой смеси на ленте потенциометра выписывается хроматографический пик, площадь которого пропорциональна содержанию метана. Поэтому концентрацию метана в смеси можно рассчитать по следующей формуле, об.%:

$$N_{CH_4} = \frac{S_{CH_4} \cdot \bar{k}_{CH_4}}{V_{пр.}} 100, \quad (5.33)$$

где S_{CH_4} – площадь пика метана в смеси, мм²;

$V_{пр.}$ – объем пробы газовой смеси, см³.

Для каждой смеси необходимо сделать не менее трех анализов, оценить погрешность вычислений и сопоставить результаты хроматографического анализа с оценкой концентрации метана, рассчитанной по расходам компонентов смеси (как доля расхода метана в общем расходе газовой смеси), об.%:

$$N^*_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{V_{CH_4} + V_{возд.}} 100, \quad (5.34)$$

где V_{CH_4} , $V_{возд.}$ – расходы природного газа и воздуха (определяются по калибровочным графикам соответствующих реометров), см³/мин.

Результаты измерений и расчетов занести в табл.5.14 и сделать выводы по работе.

Результаты измерений и расчётов концентрации метана в газовой смеси

Расход компонентов смеси, см ³ /мин		Оценочная концентрация метана по расходам газов, об.%	Результаты хроматографического анализа			Расчет калибровочного коэффициента по метану
Природный газ	Воздух		V _{пр.} , см ³	S _{CH₄} , мм ²	N _{CH₄} , об.%	

Расчёт погрешности анализа

Статистическая погрешность анализа вычисляется по серии параллельных опытов следующим образом:

1. Определяем среднее значение концентрации метана для данного состава, об.%.
 2. Считаем отклонения определенных концентраций от среднего значения, об.%.
 3. Вычисляем общее для всех составов стандартное (среднее квадратичное) отклонение измеряемой величины методом хроматографии, об.%.
 4. Считаем стандартное отклонение по результатам измерения концентраций хроматографическим методом и отклонение, оценённое по расходам газов, об.%.
 5. Сопоставляем величины стандартных отклонений, рассчитанных двумя способами.

Погрешность методики анализа оценивается для формулы вычисления концентрации метана хроматографическим методом (5.33) следующим образом:

1. Оцениваем погрешность метода определения калибровочного коэффициента для метана (5.31). В качестве прямых измерений используем:

- объём аликвоты природного газа для калибровки, см³;
- площадь хроматографического пика метана при калибровке, см³.

Вычисляем частные производные формулы калибровочного коэффициента (две величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов (4.7).

2. При расчёте погрешности методики определения концентрации метана в газовой смеси в качестве результатов прямых измерений берём:

- площадь хроматографического пика метана, мм^2 ;
- калибровочный коэффициент по метану, $\text{см}^3/\text{мм}^2$;
- объём аликвоты пробы газовой смеси, см^3 .

Погрешность прямого измерения площади хроматографических пиков можно оценить как квадрат погрешности измерения линейного размера пика посредством линейки (0,5 мм), то есть $0,25 \text{ мм}^2$.

Вычисляем частные производные формулы концентрации метана (три величины) и рассчитываем абсолютную погрешность методики по формуле суммы частных дифференциалов.

Результаты расчётов занести в табл.4.2.

Далее необходимо сопоставить результаты расчёта статистической и методической погрешностей. Выводы по работе должны быть конкретны и включать численные значения расчётов.

Контрольные вопросы

1. Опишите физико-химические процессы, которые лежат в основе газовой хроматографии.
2. Опишите физические явления, на которых основаны способы детектирования определяемых веществ.
3. В каких процессах используются газоздушные смеси и какие окислители, кроме кислорода, применяются при переработке углеводородного сырья?
4. Какие стадии включают производства аммиака и метанола из природного газа?

Библиографический список

1. Айвазов, Б.В. Введение в хроматографию/ Б.В. Айвазов. – М.: Высш.шк., 1983.–240 с.
2. Гольберт, К.А. Курс газовой хроматографии/ К.А. Гольберт, М.С. Виндергауз. –М.: Химия, 1974. –376 с.
3. Технология связанного азота/ под ред. В.И. Атрощенко.– Киев.: Вища шк., 1985. –322 с.
4. Справочник азотчика/ под ред. Е.Я. Мельникова. –М.: Химия, 1986.–512 с.

Приложение

1. Погрешность измерения объёма лабораторной посуды

Таблица 1

Предельные отклонения от номинальной вместимости **мерной колбы** с одной отметкой при 20 °С <http://docs.cntd.ru/document/gost-1770-74>

Номинальная вместимость, мл	Предельные отклонения, мл	
	1 класс	2 класс
5	±0,025	±0,05
10	±0,025	±0,05
25	±0,04	±0,08
50	±0,06	±0,12
100	±0,10	±0,20
200	±0,15	±0,30
250	±0,15	±0,30
300	±0,20	±0,40
500	±0,25	±0,50
1000	±0,40	±0,80
2000	±0,60	±1,20

Таблица 2

Предельные отклонения от номинальной вместимости **пипеток**
с одной отметкой при 20 °С <http://dokipedia.ru/document/5182469>

Номинальная вместимость, мл	Предельные отклонения, мл	
	1 класс	2 класс
0,5	±0,005	±0,01
1	±0,008	±0,015
2	±0,01	±0,02
5	±0,015	±0,03
10	±0,02	±0,04
20	±0,03	±0,06
25	±0,03	±0,06
50	±0,05	±0,1
100	±0,08	±0,15
200	±0,1	±0,2

Таблица 3

Предельные отклонения сливного объема в зависимости
от номинальной вместимости **градуированных пипеток** при 20 °С

<http://docs.cntd.ru/document/gost-29227-91>

Номинальная вместимость, мл	Цена наименьшего деления шкалы, мл	Предельные отклонения, мл	
		1 класс	2 класс
0,5	0,01	±0,005	
1	0,01	±0,006	±0,01
2	0,02	±0,01	±0,02
5	0,05	±0,03	±0,05
10	0,1	±0,05	±0,1
25	0,1	±0,1	
	0,2	±0,1	±0,2

Таблица 4

Предельные отклонения сливного объема в зависимости от номинальной
вместимости **бюреток** при 20 °С <http://docs.cntd.ru/document/gost-29251-91>

Номинальная вместимость, мл	Цена наименьшего деления шкалы, мл	Предельные отклонения, мл	
		1 класс	2 класс
1	0,01	±0,01	±0,02
2	0,01	±0,01	±0,02
5	0,02	±0,01	±0,02
10	0,02	±0,02	±0,05
	0,05	±0,02	±0,05
25	0,05	±0,03	±0,05
	0,1	±0,05	±0,10
50	0,1	±0,05	±0,15
100	0,2	±0,1	±0,2

Предельные отклонения объема в зависимости от номинальной вместимости цилиндров при 20 °С <http://docs.cntd.ru/document/gost-1770-74>

Номинальная вместимость, мл	Предельные отклонения, мл	
	1 класс	2 класс
5	±0,10	±0,10
10	±0,10	±0,20
25	±0,25	±0,50
50	±0,25	±1,00
100	±0,50	±1,0
250	±1,25	±2,00
500	±2,50	±5,00
1000	±5,00	±10,00
2000	±10,00	±20,00

2. Токсикологическая характеристика применяемых веществ, их воздействие на организм, первая помощь, средства индивидуальной защиты

Формалин: ПДК, мг/м³– 0,5; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: острые отравления, раздражает слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Первая помощь: при отравлении пострадавшего необходимо вынести на свежий воздух, дать вдохнуть паров слабого раствора нашатырного спирта, затем отправить в стационар. Если формалин попал на кожу обильно промыть водой. СИЗ: халат, очки марки Г, резиновые перчатки, фильтр, противогаз марки КД.

Азотная кислота, HNO₃: ПДК, мг/м³– 2; класс опасности– III. Токсикологическая характеристика: вызывает опасные повреждения глаз, при слабом отравлении парами наблюдается головная боль, шум в ушах, сонливость, при средней и тяжелых формах появляется отек легких, при попадании на кожу концентрированная азотная кислота вызывает ожоги. Первая помощь: при ожогах кожи после быстрого обмывания струей воды сделать повязку смоченную слабым раствором бикарбоната натрия. При попадании кислоты в глаза– обильно промыть водой и доставить пострадавшего в лечебное учреждение. СИЗ: фильтрующий противогаз марки В с фильтром для защиты от тумана азотной кислоты, халат резиновые перчатки, прорезиненный фартук, защитные очки марки Г или маска.

Ортофосфорная кислота, H₃PO₄: ПДК, мг/м³– 1; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: при попадании на кожу вызывает ожоги, пары вызывают атрофические процессы в слизистой носа. Первая помощь: при отравлении пострадавшего вывести на воздух. При попадании кислоты в верхние дыхательные пути– ингаляция 5 % раствором бикарбоната натрия. При попадании кислоты в глаза– промыть водой, срочно отправить пострадавшего в лечебное учреждение. СИЗ: халат, респиратор, резиновые перчатки, защитные очки Г, маска из оргстекла.

Серная кислота, H₂SO₄: ПДК, мг/м³– 1; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: при попадании на кожу острые ожоги. Раздражает и прижигает слизистые оболочки верхних дыхательных путей, поражает легкие. Первая помощь: при попадании на кожу пораженный участок быстро промыть струей воды в течение 10–15 минут, затем обработать 5 % раствором бикарбоната натрия. При попадании кислоты в верхние дыхательные пути – ингаляция

5 % раствором бикарбоната натрия. При попадании кислоты в глаза – промыть водой, срочно отправить пострадавшего в лечебное учреждение. СИЗ: халат, очки марки Г, резиновые перчатки К.

Соляная кислота, HCl: ПДК, мг/м³– 5; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: при высоких концентрациях раздражение слизистых, в особенности носа, конъюнктивит, помутнение роговицы. При ожогах кожи вызывает воспаление. Туман соляной кислоты вызывает резкую болезненность кожи лица. Первая помощь: при попадании на кожу пораженный участок быстро промыть струей воды в течение 10–15 минут, затем обработать 5 % раствором бикарбоната натрия. При попадании кислоты в верхние дыхательные пути– ингаляция 5 % раствором бикарбоната натрия. При попадании кислоты в глаза– промыть водой, срочно отправить пострадавшего в лечебной учреждение. СИЗ: халат, очки марки Г, резиновые перчатки К.

Уксусная кислота, CH₃COOH: ПДК, мг/м³– 5; класс опасности– III. Токсикологическая характеристика: пары уксусной кислоты вызывают раздражение слизистых оболочек, верхних дыхательных путей. Жидкость вызывает ожоги кожи. Первая помощь: пострадавшего вынести на воздух. При попадании кислоты в верхние дыхательные пути– ингаляция 5 % раствором бикарбоната натрия. При попадании кислоты в глаза– промыть водой, срочно отправить пострадавшего в лечебное учреждение. СИЗ: халат, респиратор, резиновые перчатки, очки марки Г, маска из оргстекла.

Щелочи: NaOH, KOH: ПДК, мг/м³– 0,5; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: щелочи вызывают ожоги, растворяя белки тканей, образуют омертвление. После ожога глаза образуется бельмо. Первая помощь: пораженный участок кожи промыть водой, затем– 3 % раствором уксусной кислоты. При попадании щелочи в глаза – промыть водой, срочно пострадавшего отправить в лечебное учреждение. СИЗ: халат, резиновые перчатки Ш 50, при работе с твёрдыми щелочами– респиратор лепесток, очки защитные марки Г.

Аммиак водный, NH₄OH: ПДК, мг/м³– 20; класс опасности– IV. Токсикологическая характеристика: раздражает верхние дыхательные пути, в больших концентрациях вызывает слезотечение, кашель, при попадании на кожу вызывает легкое раздражение. Первая помощь: при попадании на кожу обильно обмыть водой и смазать вазелином пораженное место. При отравлении через верхние дыхательные пути– свежий воздух, вызвать врача или отправить пострадавшего в лечебное учреждение. СИЗ: халат, очки марки Г, резиновые перчатки, фильтрующий противогаз марки КД.

Йод, I₂: ПДК, мг/м³ – 1; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: при действии паров кашель, насморк, слезотечение, конъюнктивит, головные боли, шум в ушах. В тяжелых случаях рвота, понос, белок и гемоглобин в моче, одышка. При попадании на кожу вызывает дерматит. Первая помощь: при попадании на кожу смыть спиртовым раствором бикарбоната натрия. Противоядие– Na₂S₂O₃, применяемый в виде ингаляций 5 % раствора. СИЗ: халат, фильтрующий противогаз марки В, очки марки ПО – 3, перчатки.

Соли марганца, KMnO₄ MnSO₄: ПДК, мг/м³ – 0,5; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: при отравлении через рот воспаление оболочек желудочно-кишечного тракта. При попадании в глаза раздражение слизистых и подкрашивание среды глаз. Первая помощь: при попадании в глаз– быстрое внесение в глаз капли 1 % перекиси водорода и 1 % уксусной кислоты. Соблюдение мер личной гигиены. СИЗ: халат.

Соединения меди, CuCO₃ Cu(OH)₂, CuSO₄: ПДК, мг/м³– 0,5; класс опасности– II. Токсикологическая характеристика: действуют раздражающе на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта, нарушают функции почек и печени. Первая помощь: при отравлении вывести пострадавшего на свежий воздух, обильное питье, при тяжелом отравлении отправить в лечебное учреждение. СИЗ: халат, респиратор Лепесток, резиновые перчатки Ят.

Диоксид углерода, CO₂: ПДК, мг/м³– 20; класс опасности– IV. Токсикологическая характеристика: наркотик, раздражение верхних дыхательных путей, учащение сердцебиения, повышение кровяного давления. Первая помощь: при отравлении пострадавшего вынести на свежий воздух, вызвать скорую помощь. При нарушении дыхания – искусственное дыхание. СИЗ: шланговый противогаз ПШ-1, ПШ-2.

Природный газ (метан), CH₄: ПДК, мг/м³– 300 в пересчете на углерод. Токсикологическая характеристика: в больших концентрациях обладает наркотическим действием. Первая помощь: при отравлении пострадавшего вынести на свежий воздух, освободить от стесняющих частей одежды, положить с приподнятыми ногами, согреть тело. При нарушении дыхания дать кислород, при отсутствии дыхания немедленно производится искусственное дыхание. СИЗ: халат, фильтрующий противогаз марки А.

Кальцинированная сода, Na₂CO₃: ПДК, мг/м³– 2; класс опасности– III. Токсикологическая характеристика: при длительной работе с растворами возможны экземы, разрыхление кожи, дерматиты. Первая помощь: при попада-

нии концентрированного раствора на кожу и в глаза промыть пораженные участки водой, затем наложить примочки 5 % раствора уксусной кислоты. В глаза закапать 2 % раствор новокаина. СИЗ: халат, резиновые перчатки, защитные очки.

Требования по электробезопасности см. инструкцию ОБТ-2.

Требования безопасности работы с газовыми горелками: смотри инструкцию ОБТ-7.

Требования безопасности при работе с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями: см. инструкцию ОБТ-14.

3. Требования пожарной безопасности

Лаборатория должна быть укомплектована первичными средствами пожаротушения: песок, одеяло, огнетушитель. Первичные средства пожаротушения должны содержаться в исправности со свободным доступом.

Дверь в лаборатории должна открываться свободно.

Нельзя оставлять без присмотра работающее электрооборудование.

Рабочее место необходимо содержать в чистоте.

Характеристика пожарной опасности применяемых веществ

Аммиачная селитра. Горючее взрывоопасное вещество в виде порошка или гранул. $T_{пл}$ 169,6 °С; в воде растворяется. $T_{впл.}$ 350 °С, $НП$ 175 г/м³. При нагревании в замкнутом пространстве, когда продукты терморазложения свободно не удаляются, аммиачная селитра может взрываться под воздействием сильных ударов. Средства тушения: распыленная вода со смачивателем.

Серная кислота. Негорючая пожароопасная жидкость. Молярная масса 98,08, плотность 1834 кг/м³; температура плавления ($T_{пл}$) 10,37 °С, температура кипения ($T_{кип}$) 330 °С (98,3 %); плотность пара по воздуху 3,4; в воде растворима. Разбавленная кислота растворяет металлы с выделением водорода, концентрированная вызывает самовоспламенение горючих веществ.

Соляная кислота, хлористоводородная кислота, негорючая жидкость. Азеотропная смесь, содержащая 20,24 мас.% HCl, кипит при 110 °С, реагирует с металлами с выделением водорода. Сильные окислители вызывают выделение газообразного хлора, а смеси азотной и соляной кислот – выделение хлора и оксидов азота.

Аммиачная вода, водный раствор аммиака, не способна к горению; над ее поверхностью возможно образование взрывоопасной смеси аммиака с воздухом. Показатели пожарной опасности аммиачной воды: концентрация 15 мас. %: $T_{\text{воспл}} - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, НП– 23 $^{\circ}\text{C}$, ВП– 33 $^{\circ}\text{C}$; концентрация 27 мас. %: $T_{\text{воспл}} 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, НП – 2 $^{\circ}\text{C}$, ВП – 10 $^{\circ}\text{C}$. В открытых сосудах и при разливе в помещении вероятность создания взрывоопасной концентрации практически отсутствует.

Библиографический список

1. Петерс, Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии/ Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтье.– М.: Химия, 1978. –816 с.
2. Крешков, А.П. Основы аналитической химии/ А.П.Крешков. – М.: Химия. 1971.–456 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Титриметрические и гравиметрические методы анализа/ В.П. Васильев. –М.: Дрофа, 2002. –368 с.
4. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ: учебное пособие для вузов/ под ред. М.Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. –368 с.
5. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений . Ч.1. Основные положения и определения. Государственный стандарт России. – М.: Стандартинформ, 2006.–25 с.

Учебное издание

Морозов Лев Николаевич
Смирнов Николай Николаевич

Аналитический контроль
в технологии неорганических веществ
Лабораторный практикум

Редактор О.А. Соловьёва

Пописано в печать 24.01.2019. Формат 60×84 1/16.
Бумага писчая. Усл.печ.л. 6,05. Тираж 100 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
редакционно-издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

153000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7