

Конкурсное задание № 1

 world skills Russia	WorldSkillsRussia	
	Отдел	Технический департамент
	Документ	Конкурсное задание
	Компетенция	Лабораторный химический анализ

Компетенция

«Лабораторный химический анализ»

«Определение показателей качества промышленных объектов»

«Определение показателей природных объектов»

Представлено:

ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

ВВЕДЕНИЕ

Задание 1 Определение показателей качества промышленных объектов

Технический анализ угля

Задание 2 Определение показателей природных объектов

Определение общей жесткости природной воды

Требуют от участников следующих знаний и умений:

- Правила и нормы охраны труда и противопожарной защиты; основные принципы планирования эксперимента; правила оформления технической документации на проведение анализа; устройство приборов аналитического контроля и методику работы на них; химические и инструментальные методы анализа веществ; химические свойства исследуемых или синтезируемых веществ.
- Работать с химическими веществами с соблюдением охраны труда и экологической безопасности.
- Проводить отбор проб и образцов для проведения анализа.
- Выбирать наиболее оптимальный метод анализа химического объекта.
- Проводить экспериментальные работы по аттестации методик анализа стандартных образцов.
- Проводить анализ природных, промышленных материалов химическими методами.
- Проводить математическую обработку результатов анализа.

СОДЕРЖАНИЕ

Задания

Реактивы и оборудование

Методики участникам для проведения экспериментального задания

Задание 1

1. Определить содержание влаги в угле; составить и реализовать алгоритм выполнения экспериментального задания в соответствии с предложенной методикой (см. приложение).
2. Определить содержание зольности угля; составить и реализовать алгоритм выполнения экспериментального задания в соответствии с предложенной методикой (см. приложение).
3. Провести расчёт технических характеристик угля (влажность, зольность).
4. Оформить результаты определений в виде протокола.

Протокол испытаний должен содержать следующие сведения:

- идентификацию пробы;
- нормативный документ, регламентирующий проведение анализа;
- результаты определения;
- особенности, отмеченные в ходе определения;
- результаты расчётов;
- дату проведения испытания;
- ФИО исполнителя.

Задание 2

1. Приготовить рабочий раствор Трилона Б для титриметрического анализа воды.
2. Провести стандартизацию раствора Трилона Б, рассчитать концентрацию приготовленного раствора.
3. Провести комплексометрическое определение общей жесткости воды.
4. Статистически обработать полученные результаты анализа.

Реактивы и оборудование

- Сушильный шкаф
- Муфельная печь
- Термометр с пределом измерения 0-150°C
- Весы аналитические
- Эксикатор
- Лодочки фарфоровые
- Алюминиевые бюксы
- Щипцы тигельные
- Подставка для лодочек

- Уголь
- Природная вода
- Стандартизованный раствор сульфата магния
- Сухая соль ЭДТА
- Вода дистиллированная
- Фильтровальная бумага
- Мерный цилиндр
- Колбы для титрования (250 см³)
- Пипетки капельные
- Колбы мерные на 1000 см³; 500 см³
- Аммиачный буферный раствор
- Бюретка
- Пипетка Мора или мерная
- Колба коническая
- Установка для титрования
- Индикатор эриохромовый черный Т
- Индикаторная бумага универсальная

Задание 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ВЛАГИ УГЛЯ КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ

Пояснения к работе.

Влага углей является одним из важнейших параметров технического анализа. Содержание влаги связано с генетическими факторами, условиями и углеобразования, определяется условиями добычи, хранения и последующей переработки углей. Вода в угле может находиться в различных состояниях: в виде капель; пленок (молекул), адсорбированных на поверхности; в виде капиллярной влаги; входить в состав минеральной части.

Влажность угля имеет большое практическое значение. Отрицательное влияние влаги в большинстве технологических процессов вызывает необходимость разрабатывать различные методы и создавать аппараты для сушки угля в промышленных условиях.

Аналитическая влага (W^a) – количество влаги в пробе угля, доведенной до воздушно-сухого состояния в условии конкретной лаборатории. Этот вид влаги, определяемый по ГОСТ Р52917-2008, не является постоянным и используют его с целью выполнения пересчетов результатов анализа. Сущность метода определения аналитической влаги угля заключается в высушивании навески пробы топлива до постоянной массы в сушильном шкафу при 105°C - 110°C в токе азота или на воздухе. Массовую долю влаги рассчитывают по потере массы навески топлива.

Необходимое оборудование.

1. Сушильный шкаф с электрическим обогревом и терморегулятором.
2. Термометр с пределом изменения температуры от 0 до 150°C и ценой деления шкалы 1°C .
3. Весы аналитические.
4. Эксикатор с гранулированным хлоридом кальция.
5. Алюминиевые бюксы.
6. Щипцы тигельные.
7. Уголь.

Методика выполнения работы.

Навески угля ($1\pm 0,1\text{г}$) в предварительно высушенных и взвешенных (с крышкой) бюксах помещают в нагретый до $102-105^{\circ}\text{C}$ сушильный шкаф. Бурые угли и антрациты сушат 2 ч, а остальные виды твердых горючих ископаемых (кроме торфа) – 1 ч. Затем бюксы с углем закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. В дальнейшем проводят контрольные просушивания продолжительностью 30

мин каждое до тех пор, пока убыль массы не будет меньше 0,001г. При увеличении массы для расчетов принимают результаты предпоследнего взвешивания. Влажность аналитической пробы угля является исходной величиной при перерасчете его анализов на сухое состояние. Поэтому, если для других видов анализа берется проба, простоявшая более 7 дней после определения её влажности, это определение следует повторить.

Обработка результатов.

Расчет влажности аналитической пробы угля (W^a , %) производят по формуле:

$$W^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

где m_1 – масса пустого бюкса с крышкой, г;

m_2 – масса бюкса с крышкой и пробой угля до сушки, г;

m_3 – масса бюкса с крышкой и пробой угля после сушки, г.

Результаты рассчитывают с точностью до 0,01%.

Допустимые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать 0,2%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ УГЛЕЙ МЕТОДОМ МЕДЛЕННОГО ОЗОЛЕНИЯ

Пояснения к работе.

Зольность углей – это масса золы, т.е. неорганического остатка после полного сгорания угля, определяемая в определённых стандартом условиях, отнесённая к единице массы угля и выраженная в процентах.

Зольность углей является исключительно важным и нередко решающим качественным показателем, от которого зависит пригодность угля к использованию. Она колеблется в широких пределах: от 2 – 3 до 35 – 40 % в углях и до 80 % в горючих сланцах. Значительное количество золы понижает теплоту сгорания угля, его спекаемость, требует лишние расходы на перевозку и излишнюю загрузженность транспорта. 1 % золы в коксующихся углях уменьшает производительность доменной печи примерно на 2 %, поэтому для производства кокса используются угли с зольностью 7-10 %. Для уменьшения содержания минеральных примесей в углях их подвергают обогащению различными методами.

Сущность метода определения зольности заключается в сжигании пробы угля в муфельной печи, нагреваемой с определенной скоростью до температуры $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и выдерживании при этой температуре до постоянной массы. Нагревание каменного угля допускается с более высокой скоростью, чем нагревание бурого угля.

Необходимое оборудование.

1. Муфельная печь с электрическим обогревом и терморегулятором
2. Лодочки фарфоровые
3. Эксикатор
4. Весы аналитические
5. Щипцы тигельные
6. Подставка для лодочек
7. Уголь.

Методика выполнения работы.

Зольность углей определяют в муфельной печи с устойчивой температурой нагревания до $800 \pm 25^\circ\text{C}$. Озоление производится в фарфоровых лодочках размером 25x3 или 36x47 мм. Фарфоровые лодочки должны быть пронумерованы, прокалены до постоянной массы и хранятся в эксикаторах. Перед взятием навесок углей масса лодочек проверяется. Зольность определяют в пробе угля аналитического измельчения.

Пробу угля тщательно перемешивают в банке и в предварительно взвешенные лодочки отбирают навески по $1 \pm 0,1\text{г}$ на разной глубине в двух-трех местах. Затем лодочки устанавливают на подставке в холодный муфель. Закрывают дверцу муфеля и нагревают его до температуры $800 \pm 25^\circ\text{C}$ в

течение 1,5 ч. При этой температуре навески прокаливают в течение 1ч. После этого, лодочки с золой вынимают из муфеля, охлаждают сначала на воздухе в течение 5 мин, а затем до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Затем производят контрольные получасовые прокаливания до тех пор, пока убыль массы не составит менее 0,001г. Тогда испытание заканчивают и для расчета принимают результаты последнего взвешивания. В случае увеличения массы зольного остатка для расчета принимают результаты предпоследнего взвешивания.

Обработка результатов.

Зольность аналитической пробы угля (A^a , %) вычисляют по формуле:

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 ,$$

где m_1 – масса лодочки, г;

m_2 – масса лодочки с пробой угля, г;

m_3 – масса лодочки с золой, г.

Пересчет зольности на сухую массу угля (A^d , %) производят по формуле:

$$A^d = \frac{A^a}{100 - W^a} \cdot 100 ,$$

где W^a – содержание влаги в испытуемой аналитической пробе, %. Вычисление зольности угля, а также пересчет результатов на сухую массу угля производят с точностью до 0,01%.

Окончательные результаты округляют до десятых долей процента.

Зольность угля в каждой пробе определяют параллельно в двух навесках. При получении результатов с большим расхождением производят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов (в пределах допустимых расхождений). Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями зольности A^a для одной и той же аналитической пробы угля не должны превышать, %:

для угля с зольностью до 12% - 0,2,

для угля с зольностью от 12 до 25% - 0,3,

для угля с зольностью свыше 25% - 0,5.

Если результат третьего, определения находится в пределах допустимых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих, тогда принимают средний из трех определений результат.

Задание 2

Пояснения к методу комплексонометрического титрования

В основе методов комплексонометрического титрования лежит реакция иона металла с полидентатными лигандами, например, с аминополикарбонowymi кислотами (комплексонами). Титрование ионов чаще всего проводят в присутствии аммиачного буфера ($pH = 8-10$), в то же время многие p - и d -элементы можно титровать и в кислой среде. Во избежание образования осадков гидроксидов и с целью маскировки отдельных катионов наряду с буферными смесями добавляют такие вещества, как тартраты, цитраты, фторид натрия, цианид калия и т.д. Благодаря этому удается успешно проводить комплексонометрическое определение большинства катионов прямым, обратным, заместительным (вытеснительным) приемами титрования. При определении анионов обратным титрованием, например, сульфид-, сульфат-, фосфат-ионов, их осаждают избытком стандартного раствора какого-либо металла, осадок отделяют и в фильтрате титруют раствором ЭДТА избыток ионов металла.

В комплексонометрии используют *металлохромные индикаторы*. При правильно выбранном значении pH буферного раствора, в присутствии которого проводят титрование, комплекс $MInd$ должен иметь окраску, резко отличающуюся от окраски свободного индикатора, а его прочность должна быть значительно меньше прочности комплекса $MY^{(n-4)}$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ТРИЛОНА Б (ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ ЭДТА)

Задачи работы:

Приготовление рабочего раствора динатриевой соли ЭДТА из стандарт-титра.

Необходимое оборудование и реактивы:

1. динатриевая соль ЭДТА, 1 стандарт-титр (без инструкции по приготовлению),
2. вода дистиллированная,
3. мерная колба (1000 см^3),
4. воронка.

Методика выполнения работы.

В мерную колбу (1000 см^3) вставить воронку, осторожно над воронкой вскрыть упаковку стандарт-титра. Количественно перенести навеску соли в колбу (высыпать содержимое в воронку; не меняя положения флакона, промыть дистиллированной водой внутреннюю часть флакона и крышки).

Заполнить колбу дистиллированной водой на 2/3 объема. Растворить в этом количестве воды содержимое флакона, после растворения довести уровень раствора до метки и перемешать.

Приготовленный раствор имеет концентрацию ~0,025 М

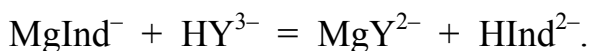
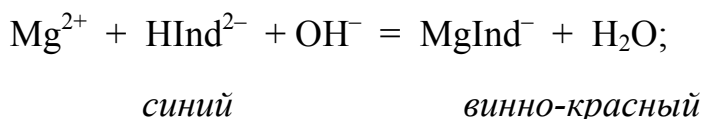
СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА СОЛИ ЭДТА

Задачи работы:

Ознакомление с особенностями метода комплексонометрии и использованием металлохромных индикаторов; стандартизация раствора соли ЭДТА по стандартному раствору сульфата магния.

Сущность определения.

Прямое титрование стандартного раствора сульфата магния рабочим раствором соли ЭДТА (Трилон Б) проводят в присутствии эриохромового черного Т при pH 9,3 (аммиачный буфер) в соответствии с реакциями:



винно-красный *синий*

Необходимое оборудование и реактивы:

1. динатриевая соль ЭДТА, ~0,025 М рабочий раствор;
2. стандартный раствор соли магния, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,025 М;
3. аммиачный буферный раствор с pH 9,3 (54 г NH_4Cl и 350 см³ 25%-ного NH_3 в 1 дм³ раствора);
4. металлоиндикатор, эриохромовый черный Т, смесь с NaCl 1:100;
5. три конические колбы для титрования (250 см³);
6. пипетки 10 см³, 5 см³;
7. бюретка 25 см³;
8. стакан для слива.

Методика выполнения работы.

Отбирают пипеткой 10,00 мл (V_n) стандартного 0,025 М раствора сульфата магния в колбу для титрования, разбавляют дистиллированной

водой примерно до 50 см³. Затем добавляют 5 см³ аммиачной буферной смеси, 0,05-0,1 г сухого (смесь с NaCl) индикатора эриохромового черного Т до хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски (количество смеси на кончике стеклянной ложечки соответствует требуемой массе), и титруют из бюретки рабочим раствором Трилона Б (~0,025 М) до перехода окраски раствора в синюю (без красноватого оттенка). Определение повторяют не менее трех раз (записывают показания V_1 , V_2 , V_3), находят среднее значение и рассчитывают концентрацию соли ЭДТА, т.е. $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2)$.

Результаты стандартизации рабочего раствора

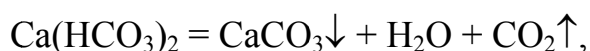
$V_n, \text{см}^3$	$c(\text{MgSO}_4),$ моль/дм ³	$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2), \text{см}^3$	\bar{V} ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2$), см ³	$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2),$ моль/см ³
<i>объем</i>	<i>точное</i>	1.	<i>расчет</i>	<i>расчет</i>
<i>аликвоты</i>	<i>значение</i>	2.		
		3.		

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{c(\text{MgSO}_4) \cdot V_n}{\bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}, \text{ моль/л.}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Пояснение к работе.

Наличие в природной воде солей, среди которых преобладают соли кальция и магния, определяет ее жесткость. *Общая жесткость* включает *карбонатную* (концентрация гидрокарбонатов кальция и магния (и карбонатов при $\text{pH} > 8,3$)), и *некарбонатную* (концентрация в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот). Карбонатная жесткость составляет до 70-80 % от общей жесткости. При кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, выпадающие в осадок.



Поэтому карбонатную жесткость отождествляют с временной или устранимой. После кипячения воды остается постоянная жесткость. Жесткость воды измеряется в миллимолях эквивалентов Ca и Mg в 1 литре (ммоль/л): мягкая вода — <4, средней жесткости — 4-8, жесткая — 8-12, очень жесткая — выше 12.

Жесткость относится к обобщенным показателям качества природной и питьевой воды. Согласно санитарным нормам, она не должна превышать 7,0 ммоль/л.

Для определения *временной жесткости* часто используют результаты кислотно-основного титрования при определении карбонатной щелочности с индикатором метиловым оранжевым до рН ~ 4. *Общую жесткость* определяют комплексонометрическим титрованием с индикатором типа эриохромовый черный Т при рН 9,3-9,5 в присутствии аммиачного буферного раствора.

Задачи работы:

Ознакомление с видами жесткости воды и методами ее определения; установление общей жесткости природной воды по результатам комплексонометрического титрования.

Сущность определения.

При определении общей жесткости (суммарного содержания Ca^{2+} и Mg^{2+}) методом комплексонометрического титрования с индикатором эриохромовый черный Т при рН 9-10 с обоими катионами протекают реакции, аналогичные представленным выше.

Необходимое оборудование и реактивы:

1. стандартизованный раствор раствор соли ЭДТА;
2. аммиачный буферный раствор с рН 9,3 (54 г NH_4Cl и 350 см³ 25%-ного NH_3 в 1 дм³ раствора);
3. металлохромный индикатор эриохромовый черный Т (смесь с NaCl 1:100).
4. три конические колбы для титрования (250 см³)
5. пипетка 50 см³, 5 см³
6. бюретка 25 см³
7. стакан для слива

Методика выполнения работы.

Отбирают пипеткой 100,00 см³ (*V*) пробы воды в колбу для титрования. Затем добавляют 5 см³ аммиачной буферной смеси, 0,05-0,1 г сухого (смесь с NaCl) индикатора эриохромового черного Т до хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски (количество смеси на кончике стеклянной ложечки соответствует требуемой массе), и титруют стандартизованным рабочим раствором Трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю. В конце титрования рабочий раствор добавляют по одной капле и особенно тщательно перемешивают. Титрование повторяют 3 раза и из

сходящихся результатов вычисляют средний объем соли ЭДТА (\bar{V}). Общую жесткость воды вычисляют по формуле с точностью до сотых:

$$Ж = \frac{2 \cdot c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot 1000}{V}, \text{ ммоль/л.}$$

Статистическая обработка выборочных данных анализа данной пробы воды

При химическом анализе содержание вещества в пробе устанавливают, как правило, по небольшому числу параллельных определений n . Результаты параллельных определений обрабатывают методами математической статистики, разработанными для малого числа определений (выборочной совокупности данных или просто выборки). Среднее значение выборки, $\bar{x} = \sum x_i / n$, является наиболее вероятным значением определяемой величины.

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) / n = \sum x_i / n$$

Оценка случайной погрешности (отражает разброс результатов относительно среднего). Как характеристики случайной погрешности для выборки вычисляют *стандартное отклонение*:

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

Представление результата. Корректное представление аналитического результата всегда подразумевает некоторый интервал значений вблизи наиболее вероятного (доверительный интервал с границами $C = \bar{x} - \mu$). Для его оценки при $n < 20$ используют распределение Стьюдента, связывающее вероятность попадания величины в доверительный интервал и объем выборки n , точнее число степеней свободы $f = n - 1$. В химическом анализе доверительная вероятность P попадания величины внутрь доверительного интервала принята равной 95%. Коэффициенты нормированных отклонений Стьюдента $t_{P,f}$ приводятся в справочных таблицах.

Результат анализа (истинное значение) представляют выражением с указанием доверительного интервала:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm C.$$

Коэффициенты Стьюдента t для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность P			
	0,90	0,95	0,98	0,99
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,97	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,67	2,00	2,39	2,66
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Рассчитайте:

- среднее значение единичных измерений;
- стандартное отклонение результата анализа;
- доверительный интервал.

Представьте результат анализа в виде:

$$\bar{x} \pm C \dots \text{ ммоль/дм}^3$$