



**Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii**  
**Zakład Chemii**

**Laboratorium chemii wody**

**Ćwiczenie laboratoryjne**

**Oznaczanie zawartości tlenu i azotu amonowego**

Opracowali:

dr inż. Jan Krupowies

mgr inż. Czesław Wiznerowicz

dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak

dr inż. Konrad Ćwirko

dr Magdalena Ślęczka-Wilk

**KIEROWNIK**  
**Zakładu Chemii**  
*Kalbarczyk-Jedynak*  
dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak

Szczecin 2022

## KARTA ĆWICZENIA

1	<b>Powiązanie z przedmiotami:</b> ESO/25, 27 DiRMiUO/25, 27 EOUnIE/25, 27		
	Specjalność/Przedmiot	Efekty kształcenia dla przedmiotu	Szczegółowe efekty kształcenia dla przedmiotu
	ESO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
	DiRMiUO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
	EOUnIE/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP6 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości wody technicznej;
2	<b>Cel ćwiczenia:</b> nauczenie studenta samodzielnego wykonywania oznaczeń zawartości w wodzie tlenu i azotu amonowego;		
3	<b>Wymagania wstępne:</b> student jest przeszkolony w zakresie regulaminu BHP na stanowisku laboratoryjnym, co stwierdza własnoręcznym podpisem na odpowiednim formularzu, zna – metodę Winklera oznaczania zawartości tlenu w wodzie i jej chemizm, metodę porównawczą Nesslera oznaczania amoniaku (azotu amonowego) w wodzie i jej chemizm, pochodzenie tlenu i amoniaku w wodzie kotłowej, korozję tlenową i metody odtleniania wody kotłowej na statkach, znaczenie eksploatacyjne oznaczanych parametrów;		
4	<b>Opis stanowiska laboratoryjnego:</b> typowy zestaw laboratoryjny do analizy jodometrycznej, butelka z doszlifowanym korkiem o znanej pojemności, roztwór siarczanu(IV) manganu(II), alkaliczny roztwór KI, stężony kwas siarkowy(IV) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , roztwór skrobi, mianowany roztwór tiosiarczanu sodu, zestaw cylindrów Nesslera z barwnymi roztworami wzorcowymi, roztwór wianianu sodowo-potasowego, odczynnik Nesslera, próbki badanej wody;		
5	<b>Ocena ryzyka*:</b> kontakt ze stężonym kwasem siarkowym(IV) (około 2 cm <sup>3</sup> ), odczynnikiem Nesslera (1 cm <sup>3</sup> ) – ze względu na bardzo małe ilości szkodliwych odczynników prawdopodobieństwo poparzenia chemicznego i oddziaływania szkodliwego odczynnika Nesslera jest bardzo małe. Końcowa ocena – <b>ZAGROŻENIE MAŁE</b> <b>Wymagane środki zabezpieczenia:</b> a. fartuchy ochronne, b. rękawice kwasoodporne, c. okulary ochronne, d. środki czystości BHP, ręczniki papierowe;		
6	<b>Przebieg ćwiczenia:</b> a. Zapoznać się z instrukcją stanowiskową (załącznik 1) oraz zestawem laboratoryjnym do ćwiczenia, b. Wykonać oznaczenie zawartości tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie metodą Winklera oraz oznaczyć zawartość azotu amonowego metodą porównawczą Nesslera;		

7	<p><b>Sprawozdanie z ćwiczenia:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Opracować ćwiczenie zgodnie z poleceniami zawartymi w instrukcji stanowiskowej (załącznik 1),</li> <li>Na podstawie uzyskanych wyników oznaczeń zawartości tlenu oraz azotu amonowego określić jakość i przydatność eksploatacyjną badanej wody przez porównanie oznaczonych parametrów z ich dopuszczalnymi wartościami,</li> <li>W razie potrzeby zaproponować ewentualne odtlenienie chemiczne badanej wody i obliczyć niezbędną dawkę inhibitora na tonę użytkowanej wody,</li> <li>Na podstawie oznaczonej zawartości azotu amonowego (amoniaku) ustalić, czy nie przedawkowano hydrazyny jako środka odtleniającego,</li> <li>Rozwiązać polecone zadanie i/lub odpowiedzieć na pytania zamieszczone w zestawie zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta;</li> </ol>
8	<p><b>Archiwizacja wyników badań:</b> Sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia złożyć w formie pisemnej prowadzącemu zajęcia.</p>
9	<p><b>Metoda i kryteria oceny:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>EKP1, EKP2 – zadania polecone do samodzielnego rozwiązania i opracowania: ocena 2,0 – nie ma podstawowej wiedzy chemicznej i eksploatacyjnej dotyczącej oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody, tj. zawartości tlenu i amoniaku oraz ich oddziaływania korozyjnego, a także dawkowania inhibitorów; ocena 3,0 – posiada podstawową wiedzę chemiczną i eksploatacyjną dotyczącą oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody oraz umiejętność dokonywania podstawowych obliczeń chemicznych i rozwiązywania zadań prostych z zakresu stosowania, dawkowania i mechanizmu działania środków odtleniających; ocena 3,5-4,0 – posiada poszerzoną wiedzę chemiczną i eksploatacyjną z zakresu oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody oraz umiejętność rozwiązywania zadań złożonych z zakresu oceny zmian tych parametrów oraz dawkowania i mechanizmu działania środków odtleniających; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność stosowania złożonej wiedzy chemicznej i eksploatacyjnej do cząstkowej oceny jakości i przydatności eksploatacyjnej badanej wody ze względu na zawartość tlenu i amoniaku oraz umiejętność podejmowania na tej podstawie decyzji korekcyjnych i naprawczych.</li> <li>EKP3 – prace kontrolne: ocena 2,0 – nie ma umiejętności analizy i oceny wyników wykonanych oznaczeń oraz wyciągania wniosków; ocena 3,0 – posiada umiejętność analizy uzyskanych wyników, interpretacji praw i zjawisk, przekształcania wzorów, interpretacji wykresów i tablic; ocena 3,5-4,0 – posiada umiejętność poszerzonej analizy uzyskanych wyników i ich właściwej interpretacji; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność kompleksowej analizy uzyskanych wyników oznaczeń i ich właściwej interpretacji oraz dokonywania uogólnień, wykrywania związków przyczynowo-skutkowych, a także podejmowania na tej podstawie właściwych decyzji eksploatacyjnych.</li> </ol>
10	<p><b>Literatura:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Krupowies J., Wiznerowicz Cz.: Oznaczanie zawartości tlenu i azotu amonowego. Instrukcja stanowiskowa do ćwiczenia, AM, Szczecin 2013.</li> <li>Stańda J.: Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni cieplnych. WNT Warszawa 1999.</li> <li>Barcewicz K.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, paliw i smarów. Wyd. AM w Gdyni, Gdynia 2006.</li> </ol>

	<ol style="list-style-type: none"> <li>4. Żmijewska S., Trzeźniowski W.: Badania jakości wody stosowanej na statkach. Wyd. AM w Szczecinie, Szczecin 2005.</li> <li>5. Gomółkowie B. i E.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, wydanie III, Wrocław 1998.</li> <li>6. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Wydanie drugie opracowane pod kierunkiem Dojlido J., Warszawa 1999.</li> <li>7. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1997.</li> </ol>
10	Uwagi

# ZAŁĄCZNIK 1 – INSTRUKCJA

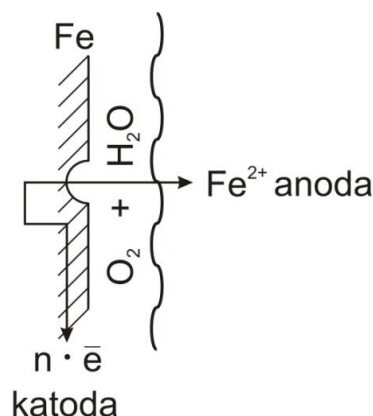
## 1. ZAKRES ĆWICZENIA

- zapoznanie się z instrukcją stanowiskową do ćwiczenia,
- oznaczenie tlenu metodą Winklera,
- oznaczenie zawartości amoniaku (azotu amonowego) metodą Nesslerera.

## 2. WPROWADZENIE TEORETYCZNE DO ĆWICZENIA

### 2.1. Tlen rozpuszczony w wodzie

Tlen rozpuszczony w wodzie pochodzi głównie z powietrza. Jest on obok wartości pH, jonów chlorkowych, agresywnego CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S i NH<sub>3</sub> jednym z najważniejszych czynników limitujących szybkość korozji elektrochemicznej. Przy pH ≥ 4 jest głównym akceptorem elektronów generowanych podczas utleniania korodowanego żelaza jako głównego składnika stali konstrukcyjnych okrętowych kotłów parowych. Schemat pracy mikroogniwa korozyjnego z udziałem tlenu rozpuszczonego w wodzie przedstawiono na rys. 1:

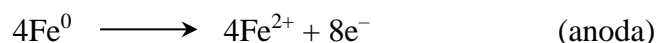


Rys. 1. Schemat mikroogniwa korozyjnego

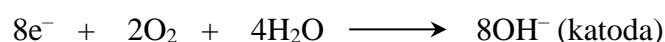
W ujęciu elektrochemicznym korozja żelaza związana jest z powstaniem na powierzchni metalu wielu krótko zwartych ogniw galwanicznych, czyli obszarów różniących się w danej chwili potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym.

Proces niszczenia stali (żelaza) w wodzie zasolonej można przedstawić następująco:

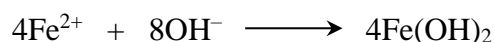
Na granicy faz metal-roztwór w wyniku utleniania żelazo przechodzi w jon:



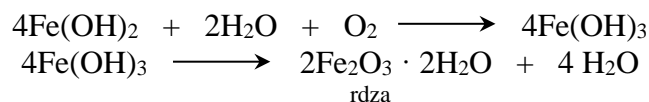
Powstałe elektrony przemieszczają się i na granicy faz metal-elektrolit, biorą udział w reakcji (depolaryzacja tlenowa)



Jony występujące obok siebie reagują następnie według równania:



Utworzony wodorotlenek żelaza(II) ulega dalszym przemianom zgodnie z poniższymi reakcjami:



Generalnie wraz ze wzrostem stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie rośnie liniowo szybkość korozji większości metali, na powierzchni których nie wytworzyła się warstewka ochronna. Obecność warstwy ochronnej utrudnia dyfuzję tlenu do powierzchni korodowanego metalu i hamuje proces redukcji tlenu na katodzie ogniwa. W przebiegu korozji bardzo istotne jest stężenie tlenu rozpuszczonego, ponieważ przy stężeniach większych od stężenia krytycznego może być zmniejszona szybkość korozji w wyniku pasywacji metalu. To krytyczne stężenie tlenu zależy od rodzaju metalu i zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, poziomem zasolenia wody i zmniejszeniem wartości pH. Przykładowo stężenie krytyczne tlenu dla wolnoprzepływającej wody destylowanej w temperaturze 25°C wynosi 17 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a dla wody o pH = 10, około 8 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. W wyniku pasywacji korodowany metal pokrywany jest naturalną tlenkową warstewką ochronną hamującą korozję.

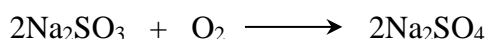
W celu eliminowania tlenu jako czynnika wywołującego korozję wewnątrzkotłową stosuje się na statku wstępne odtlenianie termiczne, a pozostały resztkowy tlen usuwany jest na drodze chemicznej w tzw. procesie odtleniania chemicznego.

Odtlenianie termiczne zachodzi w skrzyni cieplnej lub w podgrzewaczach mieszkankowych i skraplaczach regeneracyjnych, w zależności od rodzaju układu skroplinowo-zasilającego (otwarty lub zamknięty), ciśnienia roboczego i typu kotła, do którego przeznaczona jest woda zasilająca. Proces ten opiera się na wykorzystaniu zjawiska fizycznego zmniejszania się rozpuszczalności gazów w wodzie przy wzroście temperatury oraz przy zmniejszaniu ciśnienia.

Nowoczesne, wysokoprężne kotły okrętowe wymagają całkowitego usunięcia tlenu z wody zasilającej, czego nie zapewnia metoda odgazowania termicznego. W celu całkowitego usunięcia tlenu prowadzi się odtlenianie chemiczne. Istota chemicznego odtleniania wody zasilającej polega na dawkowaniu do niej silnych reduktorów wiążących tlen chemicznie. Skuteczność tego odtleniania zależy od rodzaju i dawki reduktora, pH i temperatury wody, stężenia tlenu rozpuszczonego oraz obecności w wodzie innych utleniaczy niż tlen rozpuszczony.

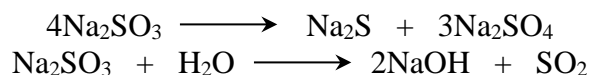
Do chemicznego odtleniania wody stosuje się siarczan(IV) sodu Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> lub hydrazynę N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (często także wodzian hydrazyny N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O lub siarczan hydrazyny N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Siarczan(IV) sodu ma zastosowanie w obiegach ciepłowniczych oraz do odtleniania wody zasilającej kotły parowe niskoprężne o ciśnieniach roboczych 4 do 7 MPa. Wiąże on chemicznie tlen rozpuszczony w wodzie zgodnie z reakcją:



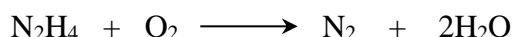
Powstający Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> powoduje znaczne zasolenie wody, co jest wadą tej metody. Reakcja przebiega w sposób ilościowy wg stosunku: O<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> = 1 : 7,9, co oznacza, że do związania 1 mg O<sub>2</sub> potrzeba 7,9 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Przebieg reakcji odtleniania zależy nie tylko od nadmiaru siarczanu(IV) sodu (zwykle 3 – 5 g/m<sup>3</sup>), ale także od temperatury. Im wyższa jest temperatura wody, tym szybciej następuje wiązanie tlenu. Najkorzystniejsze jest odtlenianie w temperaturze 80 – 100°C, gdyż czas tego procesu wynosi wówczas od kilkunastu sekund do około 1 minuty. Nadmiar Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> stosowany do odtleniania w warunkach podwyższonego

ciśnienia i przy intensywnym obciążeniu cieplnym może ulegać rozkładowi termicznemu lub nawet hydrolizie zgodnie z poniższymi reakcjami:



Szczególnie niebezpieczny jest tutaj  $\text{SO}_2$ , zakwasza on kondensat i powoduje korozję przewodów. Z tego powodu siarczan(IV) sodu zaleca się stosować do kotłów parowych niskoprężnych. Dozowanie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  musi być ostrożne, ponieważ jego nadmiar niezwiązany z tlenem może w wyższych temperaturach dawać w wyniku rozkładu także siarkowodór  $\text{H}_2\text{S}$  o właściwościach trujących i silnie korozyjnych.

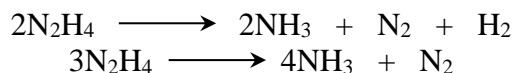
Do chemicznego odtleniania wody zasilającej kotły wysokoprężne stosuje się hydrazynę  $\text{N}_2\text{H}_4$ , która wiąże tlen rozpuszczony według reakcji:



Powstający azot ulatnia się z parą wodną i jako gaz obojętny chemicznie nie wchodzi w żadne reakcje w warunkach obiegu wodno-parowego.

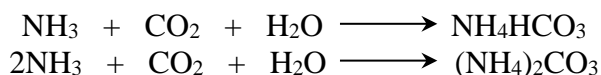
Hydrazynę wprowadza się do wody zasilającej przed pompą zasilającą kocioł często w postaci wodzianu hydrazyny  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , w ilości 0,18 g na każde 1000 kg wody, łącznie z solami miedzi i manganu jako katalizatorami. Hydrazyna i wodzian hydrazyny są związkami żrącymi i toksycznymi, dlatego zalecany jest do odtleniania także siarczan hydrazyny  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Hydrazyna najszybciej wiąże chemicznie tlen w temperaturach wyższych niż  $80^\circ\text{C}$ . Przykładowo przy nadmiarze dochodzącym do 100% czas reakcji jest bardzo krótki i przy dobrym wymieszaniu oraz przy pH 9 – 11, czas ten wynosi 2 – 3 sekundy. Przy dużym nadmiarze oraz w temperaturach powyżej  $270^\circ\text{C}$  zachodzi rozpad hydrazyny, w wyniku którego jednym z produktów jest amoniak  $\text{NH}_3$ , powstający zgodnie z poniższymi reakcjami:



Źródłem pochodzenia  $\text{NH}_3$  w wodzie kotłowej mogą być także sole amonowe stosowane jako dodatki antykorozyjne.

Powstający w wyniku powyższych reakcji amoniak alkalizuje wodę w obiegu i wiąże  $\text{CO}_2$ , jeśli jest on obecny w wodzie, zgodnie z równaniami:



Obojętny węglan amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  tworzy się przy pH wody powyżej 9,5.

Stosowanie hydrazyny jako odtleniacza jest korzystne z tego względu, gdyż usunięcie tlenu w optymalnych warunkach zachodzi bardzo szybko i skutecznie, bez dodatkowego wzrostu zasolenia wody. Za pomocą hydrazyny możliwe jest obniżenie zawartości tlenu w wodzie w granicach 0,01 – 0,005 mg  $\text{O}_2/\text{dm}^3$ . Stosowany nadmiar hydrazyny nie powinien być jednak większy niż wynika to z potrzeby np. usunięcia  $\text{CO}_2$  rozpuszczonego w wodzie, ponieważ powstający wtedy nadmiar amoniaku jest niebezpieczny i wymaga kontroli. Jest on bowiem agresywny w stosunku do elementów instalacji wykonanych z metali kolorowych lub z ich stopów (miedź, mosiądz, brąz). Dlatego nadmiar hydrazyny w wodzie kotłowej

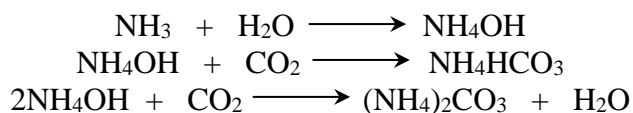
powinien wynosić w granicach 0,1 – 0,2 ppm, przy równoczesnym braku tlenu rozpuszczonego.

Teoretycznie zużycie związków hydrazyny na związanie 1 g O<sub>2</sub> wynosi odpowiednio dla:

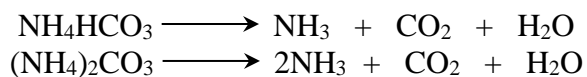
- hydrazyny N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – 1 g,
- wodzianu hydrazyny – 1,6 g,
- siarczanu hydrazyny – 4,1 g.

## 2.2. Azot amonowy – amoniak

Źródłem pochodzenia amoniaku w wodzie kotłowej mogą być sole amonowe stosowane jako dodatki antykorozyjne lub rozpad nadmiaru hydrazyny jako inhibitora korozji tlenowej wprowadzanej do tej wody. Powstający amoniak alkalizuje wodę w obiegu wodno-parowym, dając z nią wodorotlenek amonu NH<sub>4</sub>OH, który może wiązać chemicznie CO<sub>2</sub> zgodnie z poniższymi reakcjami:



Obecny ditlenek węgla w wodzie powoduje jej kwasowość i potęguje korozyjne działanie wody na żelazo, a w przypadku równoczesnej obecności tlenu intensyfikuje przebieg korozji tlenowej. W podwyższonych temperaturach i w czasie odparowania wody w kotle mogą zachodzić także następujące reakcje odwrotne w stosunku do podanych wyżej, a mianowicie:





### 3. WYKONANIE ĆWICZENIA

Na rys. 2 przedstawiono ogólny widok stanowiska laboratoryjnego do badania zawartości tlenu w wodzie.

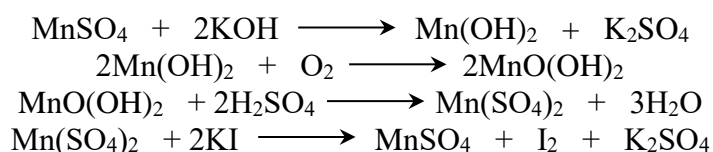


Rys. 2. Stanowisko laboratoryjne do oznaczania tlenu w wodzie metodą Winklera

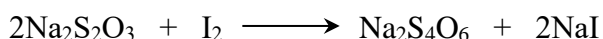
#### 3.1. Oznaczanie tlenu

Do oznaczenia zawartości rozpuszczonego tlenu w wodzie stosuje się metodę miareczkową Winklera i jej modyfikacje, w zależności od obecności substancji przeszkadzających oraz metody elektrochemiczne z zastosowaniem czujników membranowych.

W metodzie miareczkowej Winklera w roztworze alkalicznym tlen rozpuszczony w wodzie utlenia świeżo strącony wodorotlenek manganu(II) do  $MnO(OH)_2$ . Po zakwaszeniu próbki utworzony związek manganu(IV) utlenia dodany jodek potasu do wolnego jodu, w ilości równoważnej do zawartości tlenu w wodzie. Schemat przebiegu powyższych reakcji jest następujący:



Wydzielony w reakcji jod (roztwór brunatny) odmiareczkuje się następnie tiosiarczanem sodu w obecności skrobi jako wskaźnika (roztwór niebieski) do odbarwienia próbki zgodnie z reakcją:



##### 3.1.1. Wykonanie oznaczenia

Butelkę o pojemności  $300\text{ cm}^3$  z doszlifowanym korkiem wstawić do kuwety, następnie napęlić ją badaną wodą aż do przelewu. Po czym wprowadzić pipetą pod powierzchnię wody  $1\text{ cm}^3$  roztworu siarczanu(VI) manganu(II) i  $2\text{ cm}^3$  alkalicznego roztworu jodku potasu.

Butelkę zamknąć korkiem, nie pozostawiając pod nim pęcherzyka powietrza. Zawartość butelki dokładnie wymieszać (rys. 3), odwracając ją kilkakrotnie do góry dnem i pozostawić do opadnięcia strąconego brązowego osadu (rys 4).



Rys. 3. Próbkę po wymieszaniu



Rys. 4. Próbkę po sedymentacji

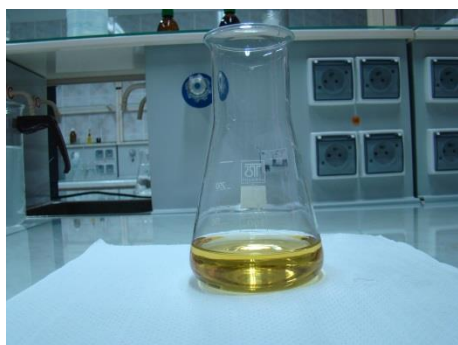
Po opadnięciu osadu do butelki dodać pipetą pod powierzchnię powoli  $2\text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego(VI), zamknąć korkiem i wstrząsać do całkowitego rozpuszczenia osadu (rys. 5). Następnie odmierzyć do 3 kolb stożkowych po  $50\text{ cm}^3$  otrzymanego klarownego roztworu (rys. 6) i miareczkować roztworem tiosiarczanu sodu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  do uzyskania jasnożółtego zabarwienia (rys. 7), po czym dodać  $1\text{ cm}^3$  roztworu skrobi (roztwór stanie się niebieski rys. 8) i miareczkować nadal do odbarwienia tego roztworu (rys. 9 i 10).



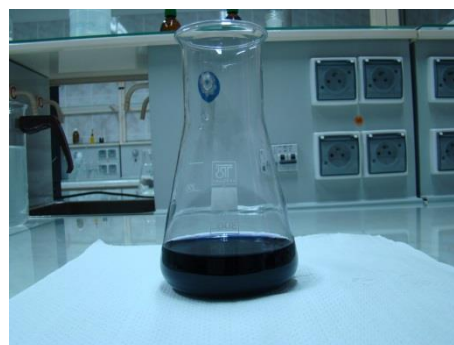
Rys. 5. Próbkę po dodaniu kwasu siarkowego



Rys. 6. Przygotowana próbka do miareczkowania



Rys. 7. Próbkę po miareczkowaniu wstępnym



Rys. 8. Próbkę po dodaniu roztworu skrobi



Rys. 9. Próbką w trakcie miareczkowania tuż przed odbarwieniem



Rys. 10. Końcowy efekt miareczkowania

### Obliczanie wyników

Zawartość tlenu  $Z_{O_2}$  w badanej próbce obliczyć ze wzoru:

$$Z_{O_2} = \frac{V_2 \cdot M \cdot 32 \cdot V_0 \cdot 1000}{(V_0 - V_3) \cdot 4V_1} \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]}$$

gdzie:

- 32 – masa molowa tlenu  $O_2$ ,
- $M$  – miano roztworu tiosiarczanu sodu,  $M = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,
- $V_0$  – pojemność butelki użytej do oznaczania,  $300 \text{ cm}^3$ ,
- $V_1$  – objętość badanej próbki odmierzona do miareczkowania,  $50 \text{ cm}^3$ ,
- $V_2$  – średnia wartość objętości roztworu tiosiarczanu sodu zużyta do miareczkowań,  $\text{cm}^3$ ,
- $V_3$  – suma objętości dodanych roztworów: siarczanu(VI) manganu(II), alkalicznego roztworu jodku potasu oraz kwasu siarkowego(VI),  $\text{cm}^3$ .

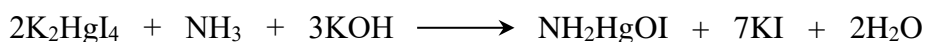
Na rys. 11. przedstawiono widok ogólny stanowiska laboratoryjnego do badania zawartości azotu amonowego w wodzie.



Rys. 11. Stanowisko laboratoryjne do oznaczania azotu amonowego

### 3.2. Oznaczanie azotu amonowego

Amoniak reaguje z odczynnikiem Nesslera ( $K_2HgI_4$ ), tworząc związek o żółtym zabarwieniu, którego intensywność jest proporcjonalna do stężenia amoniaku. Reakcja przebiega wg schematu:



W oznaczeniu przeszkadzają sole wapnia, magnezu i żelaza(II), mętność i barwa.

Mętność wody usuwa się przez odsączenie. Wpływ wapnia, magnezu i żelaza eliminuje się przez dodanie roztworu winianu sodowo-potasowego.

Silne przedawkowanie inhibitora korozji tlenowej (hydrazyny) może doprowadzić do tworzenia się amoniaku w wodzie kotłowej.

#### 3.2.1. Wykonanie oznaczenia

Do cylindra Nesslera odmierzyć taką ilość klarownej próbki badanej wody, aby zawartość amoniaku w próbce mieściła się w skali przygotowanych wzorców rys. 12. Następnie dopełnić wodą wolną od amoniaku do kreski, dodać  $1\text{ cm}^3$  roztworu winianu sodowo-potasowego i wymieszać, dodać  $1\text{ cm}^3$  odczynnika Nesslera, ponownie wymieszać (rys. 13) i po 10 minutach porównać z przygotowanymi wzorcami trwałymi rys. 14.

W przypadku gdy badana woda jest mętna, próbkę należy przesączyć przez sączonek z bibuły filtracyjnej.



Rys. 12. Wzorce trwałe



Rys. 13. Gotowa próbka do porównania z wzorcami



Rys. 14. Końcowy efekt porównania próbek

### Obliczanie wyników

Zawartość azotu amonowego  $N_{\text{NH}_4^+}$  w badanej próbce obliczyć ze wzoru:

$$N_{\text{NH}_4^+} = \frac{a \cdot 1000}{V} [\text{mg } N_{\text{NH}_4^+} / \text{dm}^3]$$

gdzie:

- $a$  – ilość azotu amonowego w próbce, określona przez porównanie ze skalą wzorców w mg, (tabela 1),
- $V$  – objętość próbki wody użytej do oznaczania,  $\text{cm}^3$ .

Zawartość amoniaku  $Z_{\text{NH}_3}$  obliczyć z proporcji:

$$\begin{array}{ccc} \text{N} & & \text{NH}_3 \\ 14,007 & - & 17,0307 \\ \text{N}_{\text{NH}_4^+} & - & Z_{\text{NH}_3} \end{array}$$

$$Z_{\text{NH}_3} = \frac{N_{\text{NH}_4^+} \cdot 17,0307}{14,007} [\text{mg } \text{NH}_3 / \text{dm}^3]$$

co w konsekwencji sprowadza się do pomnożenia obliczonej zawartości azotu amonowego  $N_{\text{NH}_4^+}$  przez 1,216.

W tabeli 1 podano dane dotyczące wzorców do oznaczania azotu amonowego w wodzie.

Tabela 1

Skala wzorców do oznaczania azotu amonowego

Nr cylindra Nesslera ze wzorcem	<b>0</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>
Zawartość azotu amonowego w próbce [mg]	<b>0,000</b>	<b>0,001</b>	<b>0,002</b>	<b>0,004</b>	<b>0,006</b>	<b>0,008</b>	<b>0,010</b>	<b>0,012</b>
Nr cylindra Nesslera ze wzorcem	<b>VIII</b>	<b>IX</b>	<b>X</b>	<b>XI</b>	<b>XII</b>	<b>XIII</b>	<b>XIV</b>	<b>XV</b>
Zawartość azotu amonowego w próbce [mg]	<b>0,015</b>	<b>0,017</b>	<b>0,020</b>	<b>0,025</b>	<b>0,030</b>	<b>0,035</b>	<b>0,040</b>	<b>0,05</b>



#### **4. OPRACOWANIE ĆWICZENIA**

1. Przedstawić wyniki oznaczenia tlenu dla badanej próbki wody.
2. Przedstawić wyniki oznaczenia azotu amonowego i amoniaku dla badanej próbki wody.
3. Na podstawie uzyskanych wyników ocenić jakość i przydatność badanej wody do eksploatacji w wybranym typie kotła.
4. W tabeli pomocniczej 2 zamieszczonej na końcu instrukcji podano przykładowo wymagania techniczne dla wody użytkowanej w wybranym typie kotła parowego.

#### **5. FORMA I WARUNKI ZALICZENIA ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO**

1. zaliczenie tzw. „wejściówki” przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia.
2. złożenie poprawnego sprawozdania pisemnego z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać:
  - krótki wstęp teoretyczny,
  - znaczenie eksploatacyjne mierzonego parametru,
  - opracowanie uzyskanych wyników wg instrukcji stanowiskowej.
3. zaliczenie końcowe na kolokwium pod koniec semestru.

## Zestaw zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta

### I. Przykłady zadań z rozwiązaniami

1. Jaki jest procent nasycenia wody tlenem, jeżeli zawartość tlenu w wodzie w temperaturze 18°C wynosi 6,8 mg/dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>? Ciśnienie barometryczne w chwili pobrania próbki wody wynosiło 754 mmHg.

Rozwiązanie

Korzystamy z następującego wzoru określającego procent nasycenia wody tlenem:

$$\% = \frac{a \cdot 760 \cdot 100}{b \cdot B}$$

gdzie:

- a* – oznaczona zawartość tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie, w mg/dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>,
- b* – maksymalna ilość tlenu w mg, zawarta w 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej o temperaturze badanej wody, potrzebna do nasycenia wody tlenem po zetknięciu się z wolnym powietrzem przy ciśnieniu 760 mmHg, wartość liczbowa *b* odczytuje się z tabeli pomocniczej 2 zamieszczonej na końcu niniejszej instrukcji,
- B* – ciśnienie barometryczne w czasie pobrania próbki wody, w mmHg.

Korzystając, że: *b* = 9,54 mg/dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> (wartość odczytana z tabeli pomocniczej 2 zamieszczonej na końcu niniejszej instrukcji) dla temp. 291 K (18°C) oraz *B* = 754 mmHg i *a* = 6,8 mg/dm<sup>3</sup>

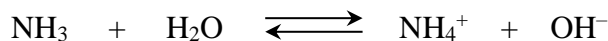
$$\% = \frac{6,8 \cdot 760 \cdot 100}{9,54 \cdot 754} = 71,86\%$$

Odpowiedź: Procent nasycenia wody tlenem wynosi 71,86%.

2. Obliczyć pH 0,001 M roztworu amoniaku NH<sub>3</sub>, jeżeli jego stopień dysocjacji  $\alpha$  w tym stężeniu wynosi 0,117. Określić także odczyn chemiczny tego roztworu.

Rozwiązanie

Amoniak rozpuszczony w wodzie daje wodorotlenek amonu NH<sub>4</sub>OH według równania:



Stężenia jonów są sobie równe i wynoszą:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = C_{\text{początkowe}} \cdot \alpha = 0,001 \cdot 0,117 = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log[1,17 \cdot 10^{-4}] = -(0,0682 - 4) = 3,93$$

$$\text{ponieważ: } \text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ stąd } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,93 = 10,07$$

pH = 10,07, a więc pH > 7, czyli roztwór jest zasadowy.

## II. Zadania i pytania do samodzielnego wykonania przez studenta

### Zadania

1. Jaki będzie procent nasycenia wody tlenem, jeżeli oznaczona zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie o temperaturze 20°C wynosi 5,4 mg/dm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>? Ciśnienie barometryczne w czasie pobrania próbki wynosiło 748 mmHg.  
Odpowiedź: 59,83%
2. Zmieszano 34 g amoniaku NH<sub>3</sub> z chlorowodorem HCl. Ile HCl wzięło udział w reakcji, jaka nowa substancja i w jakiej ilości powstała w jej wyniku?  
Odpowiedź: 73 g HCl i powstało 107 g produktu.
3. W jednej objętości wody w warunkach normalnych rozpuszczono 1200 objętości amoniaku NH<sub>3</sub>. Obliczyć procentową zawartość amoniaku w utworzonym roztworze.  
Odpowiedź: 47,6% NH<sub>3</sub>.
4. Obliczyć, ile mg hydrazyny należy dodać do 4000 dm<sup>3</sup> wody, aby obniżyć zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie z 0,05 mg/dm<sup>3</sup> do 0,03 mg/dm<sup>3</sup>  
Odpowiedź: Należy dodać 80 mg N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

### Pytania

1. Jakie jest źródło pochodzenia tlenu i amoniaku w wodzie kotłowej?
2. Wyjaśnić mechanizm korozji tlenowej na przykładzie korozji elektrochemicznej żelaza w zasolonej wodzie? Napisać równania odpowiednich reakcji, aż do utworzenia rdzy.
3. Na czym polega odtlenianie termiczne wody kotłowej na statkach? Jakie zjawisko fizyczne wykorzystuje się w tym celu?
4. Na czym polega odtlenianie chemiczne wody kotłowej za pomocą hydrazyny N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> i jakie są skutki jej silnego przedawkowania? Napisać odpowiednie reakcje chemiczne.
5. Podać reakcje chemiczne zachodzące podczas rozpuszczania amoniaku NH<sub>3</sub> w destylacie oraz w wodzie zawierającej CO<sub>2</sub> agresywny.
6. Na czym polega zasada oznaczania tlenu w wodzie metodą miareczkową Winklera?
7. W jakim celu kontroluje się zawartość hydrazyny i amoniaku w wodzie kotłowej.
8. Na czym polega zasada oznaczania zawartości amoniaku w wodzie kotłowej metodą porównawczą Nesslerera.



## Tabele pomocnicze

Tabela 2

Ilość tlenu potrzebna do całkowitego nasycenia 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej, stykającej się z powietrzem o zawartości 20,9% tlenu pod ciśnieniem 1013 hPa wg Bogusławy i Edwarda Gomółków „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody”

Temperatura K	Rozpuszczalność tlenu mg/dm <sup>3</sup>	Temperatura K	Rozpuszczalność tlenu mg/dm <sup>3</sup>	Temperatura K	Rozpuszczalność tlenu mg/dm <sup>3</sup>
273	14,62	283	11,33	293	9,17
274	14,23	284	11,08	294	8,99
275	13,84	285	10,83	295	8,83
276	13,48	286	10,60	296	8,68
277	13,13	287	10,37	297	8,53
278	12,80	288	10,15	298	8,38
279	12,48	289	9,95	299	8,22
280	12,17	290	9,75	300	8,07
281	11,87	291	9,54	301	7,92
282	11,59	292	9,35	302	7,77

Tabela 3

Jakość wody dla kotłów wodnorurkowych pracujących pod ciśnieniem do 4 MPa wg P. Orłowskiego „Kotły parowe w energetyce przemysłowej”

Wielkości fizykochemiczne	Ciśnienie w MPa					
	1,4		2,4		4,0	
	śred.	dop.	śred.	dop.	śred.	dop.
Woda zasilająca						
Twardość ogólna °dH	0,02	0,05	0,015	0,02	0,01	0,015
Zawartość O <sub>2</sub> ppm	0,03	0,05	0,02	0,05	0,02	0,03
Zawartość Fe ppm	0,30	–	0,10	0,2	0,05	0,10
Zawartość Cu ppm	–	–	–	–	–	0,01
Wartość pH w temp. ok. 20°C	8,50	9,50	8,5	9,5	8,5	9,5
Zawartość oleju ppm		3,00		2,00		1,00
Zawartość CO <sub>2</sub> ppm	–	–	–	25	–	25
Utlenialność KMnO <sub>4</sub> ppm	–	–	–	–	–	20
Zawartość NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ppm	–	–	–	–	–	0,02
Zawartość SiO <sub>2</sub> ppm	–	wielkości ustala się wg instrukcji producenta				
Przewodnictwo właściwe μScm <sup>-1</sup>	–					
Woda kotłowa						
Alkaliczność p ppm	5 – 15	2 – 20	2 – 8	2 – 10	1 – 5	2 – 7
Zawartość SiO <sub>2</sub> ppm	–	60	–	40	–	35
Zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ppm	–	–	10	20	5 – 10	10 – 20
Przewodnictwo właściwe μScm <sup>-1</sup>	7000	9000	4000	6000	2000	3000