



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

**Laboratorium chemii wody**

**Ćwiczenie laboratoryjne**

**Oznaczanie zawartości jonów chlorkowych  
oraz przewodnictwa właściwego**

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		
	<b>Specjalność/Przedmiot</b>	<b>Efekty kształcenia dla przedmiotu</b>	<b>Szczegółowe efekty kształcenia dla przedmiotu</b>
	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 jonów chlorkowych oraz przewodnictwa właściwego wody kotłowej lub chłodzącej, poznanie wymagań technicznych dla tych parametrów, metod ich pomiaru oraz znaczenia eksploatacyjnego;		
3	<b>Wymagania wstępne:</b> student jest przeszkolony w zakresie regulaminu BHP na stanowisku laboratoryjnym, co stwierdza własnoręcznym podpisem na odpowiednim formularzu, zna – metodę miareczkową Mohra oznaczania jonów chlorkowych oraz metodę pomiaru przewodnictwa za pomocą konduktometru i jego zasadę działania, zna metody odsalania i demineralizacji wody na statku, a także wymagania techniczne i znaczenie eksploatacyjne oznaczanych parametrów;		
4	<b>Opis stanowiska laboratoryjnego:</b> typowy zestaw laboratoryjny do analizy argentometrycznej, solomierz, konduktometr, instrukcje do obsługi przyrządów, próbki badanej wody;		
5	<b>Ocena ryzyka*:</b> kontakt z roztworem wodnym azotanu srebra 0,028M – bardzo małe prawdopodobieństwo powstania ciemnych plam na skórze. Końcowa ocena – <b>ZAGROŻENIE BARDZO MAŁE</b> <b>Wymagane środki zabezpieczenia:</b> a. fartuchy ochronne, b. 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 jonów chlorkowych metodą Mohra oraz dokonać pomiaru zasolenia solomierzem i przewodnictwa właściwego konduktometrem badanej wody;		

7	<p><b>Sprawozdanie z ćwiczenia:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>a. Opracować ćwiczenie zgodnie z poleceniami zawartymi w instrukcji stanowiskowej (załącznik 1),</li> <li>b. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów i oznaczeń określić jakość i przydatność eksploatacyjną badanej wody przez porównanie oznaczonych parametrów z ich dopuszczalnymi wartościami,</li> <li>c. W razie potrzeby zaproponować ewentualne uzdatnienie wody lub właściwe działanie naprawcze,</li> <li>d. 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>a. EKP1, EKP2 – zadania polecane do samodzielnego rozwiązania i opracowania: <ul style="list-style-type: none"> <li>ocena 2,0 – nie ma podstawowej wiedzy chemicznej i eksploatacyjnej dotyczącej oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody kotłowej lub chłodzącej, tj. zawartości jonów chlorkowych, zasolenia i przewodnictwa właściwego wody;</li> <li>ocena 3,0 – posiada podstawową wiedzę chemiczną i eksploatacyjną dotyczącą oznaczanych parametrów użytkowych badanej wody kotłowej lub chłodzącej, tj. zawartości jonów chlorkowych, zasolenia i przewodnictwa właściwego wody oraz umiejętność dokonywania podstawowych obliczeń chemicznych i rozwiązywania zadań prostych z zakresu tych parametrów;</li> <li>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;</li> <li>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 jonów chlorkowych, zasolenie i przewodnictwo właściwe wody oraz umiejętność podejmowania na tej podstawie decyzji diagnostycznych, a także działań korekcyjnych i naprawczych.</li> </ul> </li> <li>b. EKP3 – prace kontrolne: <ul style="list-style-type: none"> <li>ocena 2,0 – nie ma umiejętności analizy i oceny wyników wykonanych analiz i oznaczeń oraz wyciągania wniosków;</li> <li>ocena 3,0 – posiada umiejętność analizy uzyskanych wyników, interpretacji praw i zjawisk, przekształcania wzorów, interpretacji wykresów i tablic;</li> <li>ocena 3,5-4,0 – posiada umiejętność poszerzonej analizy wyników, stosowania praw, konstruowania monogramów i wykresów;</li> <li>ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność kompleksowej analizy uzyskanych wyników oznaczeń i pomiarów, dokonywania uogólnień, wykrywania związków przyczynowo-skutkowych oraz podejmowania właściwych decyzji eksploatacyjnych.</li> </ul> </li> </ol>
10	<p><b>Literatura:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Krupowies J., Wiznerowicz Cz.: Oznaczanie zawartości jonów chlorkowych oraz przewodnictwa właściwego. Instrukcja stanowiskowa do ćwiczenia, AM, Szczecin 2013.</li> <li>2. Stańda J.: Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych. WNT Warszawa 1999.</li> <li>3. 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., Trześniowski 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.: Fizykochemiczne 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;
- wykonanie oznaczenia zawartości jonów chlorkowych w wodzie chłodzącej lub kotłowej metodą argentometryczną (metoda Mohra);
- wykonanie oznaczenia przewodnictwa właściwego wody chłodzącej lub kotłowej za pomocą konduktometru;
- dokonanie oceny jakości badanej wody oraz przydatności do celów eksploatacyjnych i ewentualne jej uzdatnienie.

## 2. WPROWADZENIE TEORETYCZNE DO ĆWICZENIA

### 2.1. Zawartość jonów chlorkowych

Woda morska pod względem chemicznym jest roztworem wielu związków chemicznych, przede wszystkim różnych soli, jak np.: chlorków, bromków, siarczanów, węglanów itp., występujących w rozmaitych ilościach w zależności od rozpatrywanego akwenu. Związkiem, który występuje w największej ilości w wodzie morskiej, jest chlorek sodu NaCl (0,9 – 2,6%).

Dobra rozpuszczalność chlorków oraz ich powszechne występowanie w postaci naturalnych złóż soli (NaCl, MgCl<sub>2</sub>) powoduje, że sole te odznaczają się wyjątkowo szerokim rozpowszechnieniem w wodach naturalnych.

Jony chlorkowe są składnikami wywołującymi smak wody. Smak słony w czystej postaci powoduje wyłącznie chlorek sodu. Gorzkawy smak wody morskiej spowodowany jest natomiast solami magnezu.

Stężenie chlorków w wodach o różnym przeznaczeniu jest regulowana prawnie. Obowiązujące przepisy krajowe limitują np. zawartość chlorków w wodzie do picia i potrzeb gospodarczych na poziomie nie wyższym niż 250 mg/dm<sup>3</sup>. Wody zawierające zwiększone ilości chlorków działają korozyjnie na beton, żeliwo i stal. Np. wody podziemne wykazują niszczący wpływ już przy zawartości rzędu 100 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, szczególnie zaś w przypadku wód miękkich i zawierających chlorek magnezu.

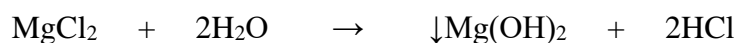
Woda morska ze względu na duże zasolenie nie może być stosowana jako woda zasilająca do kotłów okrętowych. Kotły te muszą być zasilane wodą o odpowiedniej jakości, tzw. wodą słodką, którą stanowi destylat uzyskiwany w wyparownikach okrętowych przez odparowanie wody morskiej. Nowoczesne instalacje destylacyjne stosowane na statkach, wytwarzają z wody morskiej wodę słodką o zasoleniu w granicach od kilku do kilkunastu mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Urządzenia te są wyposażone w solomierze umożliwiające ciągłą kontrolę zawartości jonów chlorkowych w produkowanym destylacie. Kontrolę zasolenia destylatu można przeprowadzać także metodą Mohra.

Wzrost stężenia chlorków w destylacie jest dowodem niewłaściwego działania wyparownika. Zmiana zawartości chlorków w wodzie jest bardzo istotnym wskaźnikiem stanu technicznego eksploatowanego systemu wodnego. W siłowni okrętowej mamy do czynienia ze wzajemnym kontaktem i współdziałaniem obiegu wody słodkiej i wody morskiej (np. w chłodnicach, skraplaczach itp.). W przypadku awarii wymienników ciepła powstaje niebezpieczeństwo przedostawania się wody morskiej do obiegu wody słodkiej, co jest zjawiskiem bardzo szkodliwym. Najprostszą metodą stwierdzenia takiej awarii jest

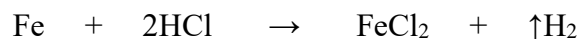
systematyczna kontrola stężenia jonów chlorkowych w wodzie słodkiej. Ciągły wzrost zawartości jonów chlorkowych świadczy o procesie przedostawania się wody morskiej do obiegu wody słodkiej. W ten sposób prowadzone na statku analizy wody stają się pewnego rodzaju metodą diagnostyki urządzeń pracujących w systemach wodnych.

Wnikliwa kontrola zawartości jonów chlorkowych w wodzie podyktowana jest dodatkowo i tym, że stosowane w okrętownictwie preparaty do chemicznego uzdatniania wody nie powodują zmniejszenia zawartości chlorków, a usuwają tylko twardość (odkamieniają) oraz przeciwdziałają korozji i pienieniu wody. Dopuszczalne graniczne stężenie jonów chlorkowych uwarunkowane jest typem kotła i parametrami jego pracy. Dla niektórych typów kotłów okrętowych podano je w tabelach pomocniczych zamieszczonych na końcu instrukcji.

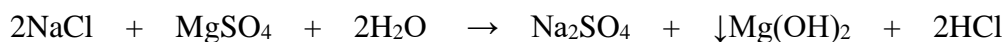
Nadmierne zasolenie wody kotłowej powoduje nie tylko zwiększenie jej przewodnictwa elektrolitycznego, gęstości i skłonności do pienienia się, lecz także nasilenie własności korozyjnych. I tak np. nadmierna zawartość chlorków w wodzie stwarza niebezpieczeństwo powstawania korozji wewnątrzkotłowej wskutek ich rozkładu hydrolitycznego na agresywny kwas solny. Np. chlorek magnezu w podwyższonych temperaturach ulega rozpadowi hydrolitycznemu zgodnie z poniższą reakcją:



Utworzony w ten sposób kwas solny działa następnie korodująco na metalowe elementy konstrukcyjne kotła według reakcji:



Wodorotlenek magnezu jako trudno rozpuszczalny, wytrąca się w postaci osadu, powiększając ilość mułu i kamienia kotłowego. Chlorki mogą również uwalniać kwas solny w wyniku reakcji z siarczanami znajdującymi się w wodzie kotłowej, zgodnie z reakcją:



## 2.2. Przewodnictwo właściwe

Przepływ prądu elektrycznego w środowisku materialnym polega na transporcie ładunku elektrycznego, którego nośnikami mogą być elektrony lub jony. Ze względu na mechanizm przewodzenia prądu przewodniki dzielimy na: przewodniki elektronowe lub metaliczne (metale, półprzewodniki, nadprzewodniki) oraz przewodniki jonowe lub elektrolityczne. Typowymi przewodnikami jonowymi są roztwory soli, kwasów i zasad, sole w stanie stopionym lub stałym.

W przypadku przewodników elektrolitycznych przepływ prądu jest związany z ruchem jonów. Powoduje to zmiany chemiczne i zmiany stężeń elektrolitów przewodzących. Elektrolity są z reguły znacznie gorszymi przewodnikami elektryczności niż metale. Ich przewodność właściwa wykazuje wartości mniejsze niż 1 S/cm, podczas gdy najlepsze przewodniki metaliczne charakteryzuje przewodność rzędu  $10^4 - 10^6$  S/cm. Ze wzrostem temperatury opór właściwy elektrolitów na ogół maleje. Wielkość przewodności roztworów elektrolitów zależy od ich stężenia, temperatury, charakteru chemicznego substancji rozpuszczonej (zdolności do dysocjacji na jony) i rodzaju rozpuszczalnika (zdolności do tworzenia solwatów z powstałymi jonami oraz wartości przenikalności elektrycznej).

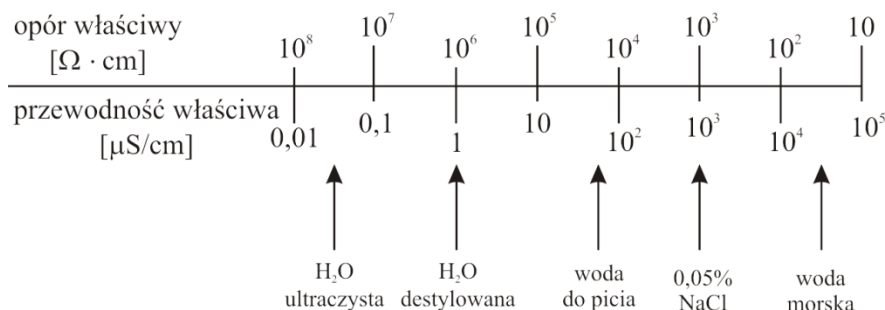
Przepływowi prądu przez roztwór elektrolitu (przewodnik elektrolityczny) towarzyszą przemiany chemiczne zachodzące na powierzchniach styku dwu rodzajów przewodników (rozładowanie i wydzielanie jonów na elektrodach, reakcje wtórne z elektrodą lub rozpuszczalnikiem) oraz zmiany stężenia elektrolitu w przestrzeniach przyelektrodowych. Procesy chemiczne przebiegające w analizowanych układach zależą od właściwości chemicznych elektrod metalicznych, składników roztworu oraz różnicy potencjału między elektrodami.

Konduktometria jest metodą elektroanalityczną opartą na badaniu przewodnictwa elektrycznego roztworu znajdującego się między dwiema elektrodami. Badanie przewodnictwa roztworów dotyczy w pierwszym rzędzie roztworów elektrolitów, a przewodnictwo to nazywa się przewodnictwem elektrolitycznym lub konduktancją elektrolityczną.

Konduktometria bezpośrednia polega na pomiarze przewodności właściwej elektrolitów, która dla roztworów elektrolitów zawarta jest w granicach  $0,1 - 10^6 \mu\text{S/cm}$ . Wyznaczanie stężenia roztworów na podstawie badania przewodnictwa można wykonać tylko dla prostych układów elektrolitów, dla których istnieje liniowa zależność między przewodnością a stężeniem. Przewodności właściwe większości roztworów elektrolitów niewiele różnią się między sobą (z wyjątkiem  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$ ), dlatego konduktometria należy do metod nieselektywnych.

Konduktometria bezpośrednia znalazła zastosowanie m.in. w przemysłowej analizie roztworów i to zarówno stężonych, jak i rozcieńczonych. Jest ona często wykorzystywana do kontroli procesów technologicznych, w tym w technologii oczyszczania wody. Służy m.in. do charakterystyki wody destylowanej, wody do zasilania kotłów, do charakterystyki ścieków.

Wartości przewodności właściwych niektórych roztworów oraz dla wody przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Przewodność właściwa dla wody i niektórych roztworów wodnych

Przewodnictwo jest miarą zdolności roztworu do przewodzenia prądu elektrolitycznego. Czysta woda wykazuje bardzo małe przewodnictwo; rośnie ono gwałtownie po rozpuszczeniu w niej kwasów, zasad i soli (tabela 1). Obserwowany zawsze w obszarze niskich stężeń wzrost przewodnictwa właściwego wraz ze wzrostem stężenia jest wynikiem wzrostu liczby jonów przypadających na jednostkę objętości roztworu. W zakresie wyższych stężeń dominującą rolę zaczynają odgrywać takie czynniki, jak: oddziaływania międzyjonowe, które powodują zmniejszenie ruchliwości jonów, zmiany wartości stałej dysocjacji. Zależność przewodnictwa od stężenia dostarcza cennych informacji o zmianach, jakim ulega elektrolit.

Tabela 1

## Przewodnictwo właściwe elektrolitów w temperaturze 20°C

Elektrolit	Molowość elektrolitu							
	0,0001 M		0,0002 M		0,0005 M		0,0010 M	
	Stężenie elektrolitu – kolumna 1, przewodnictwo właściwe – kolumna 2							
	mg/dm <sup>3</sup>	μS/cm	mg/dm <sup>3</sup>	μS/cm	mg/dm <sup>3</sup>	μS/cm	mg/dm <sup>3</sup>	μS/cm
Wzór	1	2	1	2	1	2	1	2
NaNO <sub>3</sub> (azotan(V) sodu)	8,50	10,90	17,0	21,8	42,5	54,20	85,0	107,5
KNO <sub>3</sub> (azotan(V) potasu)	10,10	13,10	20,2	26,2	50,5	64,95	101,0	129,0
KCl (chlorek potasu)	7,40	13,50	14,9	26,9	37,3	68,00	74,5	137,0
NaCl (chlorek sodu)	5,85	11,30	11,7	22,8	29,2	56,25	58,5	118,0
KOH (wodorotlenek potasu)	5,60	25,00	11,2	50,0	28,0	123,00	56,1	244,0
NaOH (wodorotlenek sodu)	4,00	21,60	8,0	43,2	20,0	108,00	40,0	216,0



### 3. WYKONANIE ĆWICZENIA

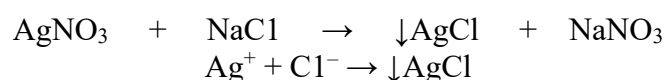
Na rys. 2 przedstawiono ogólny widok stanowiska laboratoryjnego do badania zawartości jonów chlorkowych w wodzie.



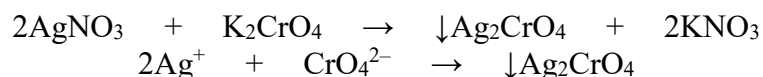
Rys. 2. Stanowisko laboratoryjne do oznaczania jonów chlorkowych metodą Mohra

#### 3.1. Oznaczenie zawartości jonów chlorkowych w wodzie kotłowej lub chłodzącej metodą Mohra

Zasada oznaczania polega na miareczkowaniu chlorków azotanem srebra wobec chromianu potasu ( $K_2CrO_4$ ) jako wskaźnika, w próbce o odczynie obojętnym lub lekko alkalicznym (pH 6,5 – 10). Jony srebra tworzą z jonami chlorkowymi trudno rozpuszczalny chlorek srebra  $AgCl$ . W obecności chromianów azotan srebra  $AgNO_3$  strąca najpierw osad  $AgCl$  (biały serowaty) chlorku srebra:



i po całkowitym strąceniu jonów chlorkowych, wytrąca się osad chromianu srebra ( $Ag_2CrO_4$ ) o barwie czerwono-brunatnej. Zmiana zabarwienia miareczkowanej próbki wody świadczy o osiągnięciu punktu równoważnikowego, tj. o zakończeniu reakcji strącenia jonów chlorkowych w postaci osadu  $AgCl$ . Ponieważ brak już w roztworze jonów  $Cl^-$ , dalszy dodatek  $AgNO_3$  reaguje z  $K_2CrO_4$  według reakcji:



O kolejności wytrącania się osadów  $AgCl$  i  $Ag_2CrO_4$  (selektywności) decydują wartości iloczynów rozpuszczalności tych związków ( $L_{AgCl} < L_{Ag_2CrO_4}$ ). Ponieważ wartość ta dla  $AgCl$  jest mniejsza, wobec tego jest on trudniej rozpuszczalny i jego krytyczna wartość jest wcześniej przekroczona. Praktycznie więc, dopóki nie wytrąca się wszystkie jony chlorkowe w postaci  $AgCl$ , osad  $Ag_2CrO_4$  nie powstaje – tj. powstaje i natychmiast ulega rozpuszczeniu. Na tym polega selektywność wytrącania ww. trudno rozpuszczalnych osadów.

W oznaczeniu przeszkadzają kwasy, zasady, barwa powyżej 30° w skali platynowo-kobaltowej. Bromki, jodki i cyjanki strącają się jak chlorki. Ortofosforany przeszkadzają powyżej 25 mg/dm<sup>3</sup>, strącając fosforan srebra. Zawartość żelaza powyżej 10 mg/dm<sup>3</sup> maskuje końcowy punkt miareczkowania. Przeszkadzają również siarczki, tiosiarczany i siarczany(IV).

Można je wyeliminować w sposób następujący: zalkalizować próbkę wobec fenoloftaleiny roztworem wodorotlenku sodu, dodać 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wymieszać, po czym zobojętnić kwasem siarkowym.

Jeżeli woda ma wysoką barwę, należy dodać do 100 cm<sup>3</sup> próbki 3 cm<sup>3</sup> zawiesiny Al(OH)<sub>3</sub>, wymieszać, pozostawić do opadnięcia osadu, przesączyć, przemyć i przesącz połączony z wodą przemylającą użyć do badania.

### Wykonanie oznaczenia

Do 3 kolb stożkowych odmierzyć pipetą po 25 cm<sup>3</sup> badanej wody. Następnie dodać do każdej z nich po 75 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Jeśli trzeba usunąć czynniki przeszkadzające, to postępować jak podano wyżej.

Oznaczenie wykonać w zakresie pH 6,5 – 10. Gdy pH próbki wykracza poza ten zakres, należy odczyn skorygować, stosując kwas siarkowy lub wodorotlenek sodu. Następnie dodać 1 cm<sup>3</sup> 10% roztworu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> jako wskaźnika (rys. 3). Miareczkować mianowanym roztworem AgNO<sub>3</sub>. Pośredni etap tego miareczkowania przedstawiono na rys. 4, gdzie wyraźnie widać zmętnienie roztworu wskutek powstawania białego osadu AgCl. Miareczkowanie kontynuować do zmiany zabarwienia z zielonkawożółtego na czerwono-brunatne (rys. 5 i 6). W taki sam sposób miareczkować próbkę kontrolną zawierającą 75 cm<sup>3</sup> wody destylowanej (użytej uprzednio do rozcieńczenia badanej wody). Zużycie roztworu AgNO<sub>3</sub> na próbkę kontrolną wynosi zazwyczaj 0,2 – 0,3 cm<sup>3</sup>.



Rys. 3. Próbkę przygotowana do miareczkowania



Rys. 4. Pośredni etap miareczkowania



Rys. 5. Końcowy efekt miareczkowania



Rys. 6. Porównawcze zestawienie próbek po zmiareczkowaniu z wyjściową

## Obliczanie i podawanie wyników

Zawartość jonów chlorkowych obliczyć wg wzoru:

$$Z_{\text{Cl}^-} = \frac{(a-b) \cdot M \cdot 35,45 \cdot 1000}{V} [\text{mg Cl}^-/\text{dm}^3]$$

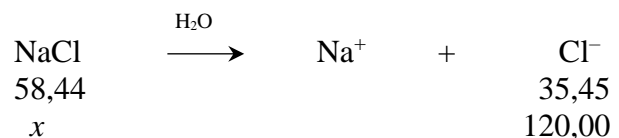
gdzie:

- $a$  – średnia objętość roztworu  $\text{AgNO}_3$  zużyta na miareczkowanie badanej próbki,  $\text{cm}^3$ ,
- $b$  – objętość roztworu  $\text{AgNO}_3$  zużyta na miareczkowanie próbki kontrolnej,  $\text{cm}^3$ ,
- $M$  – miano roztworu  $\text{AgNO}_3$ ,  $M = 0,028 \text{ mol/dm}^3$ ,
- 35,45 – masa atomowa chloru,
- $V$  – objętość badanej próbki wody użytej do oznaczania,  $\text{cm}^3$ .

Oznaczoną zawartość jonów chlorkowych w badanej wodzie kotłowej należy przeliczyć na równoważną zawartość chlorku sodu  $\text{NaCl}$ .

Sposób przeliczania zawartości jonów chlorkowych na zawartość  $\text{NaCl}$ .

Przykładowo, jeżeli oznaczona zawartość jonów chlorkowych w wodzie kotłowej wynosi  $120,00 \text{ mg/dm}^3$ , to przeliczenie tej zawartości na równoważną ilość  $\text{NaCl}$  jest następujące:



$$Z_{\text{NaCl}} = \frac{58,44 \cdot 120,00}{35,45} = 197,82 [\text{mg NaCl/dm}^3]$$

Stężeniu  $120,00 \text{ mg Cl}^-/\text{dm}^3$  odpowiada zawartość  $197,83 \text{ mg NaCl/dm}^3$ .

Na rys. 7 przedstawiono stanowisko laboratoryjne do badania przewodnictwa wody.



Rys 7. Stanowisko laboratoryjne do oznaczania przewodnictwa właściwego

### 3.2. Pomiar przewodnictwa właściwego

Pomiaru przewodnictwa właściwego konduktometrem cyfrowym (rys. 8) dokonać w poniższy sposób:

Przed serią pomiarów przewodnictwa przeprowadzić kalibrację konduktometru.

Elektrodę pomiarową zanurzyć w roztworze wzorcowym o znanej wartości przewodnictwa, tak aby poziom badanej cieczy mieścił się pomiędzy znacznikami min. max. na elektrodzie (rys. 8). Włączyć przyrząd, po ustabilizowaniu się wartości przewodnictwa (w razie potrzeby) śrubką kalibracyjną skorygować wynik przewodnictwa, aby był on zgodny z wartością przewodnictwa roztworu wzorcowego. Wyłączyć przyrząd następnie przepłukać elektrodę wodą destylowaną.

#### Pomiar właściwy:

- 1) Zanurzyć elektrodę pomiarową w badanej próbce, tak aby poziom badanej cieczy mieścił się w pomiędzy znacznikami min. max. na elektrodzie (rys. 8) i włączyć przyrząd;
- 2) Po ustabilizowaniu wartości odczytać na wyświetlaczu przyrządu wynik przewodnictwa.
- 3) Wyłączyć przyrząd następnie przepłukać elektrodę wodą destylowaną.
- 4) Pomiaru dokonać trzykrotnie.



Rys. 8. Konduktometr

## **Opracowanie wyników**

Przy przewodnictwie właściwym w zakresie 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  i poniżej, wyniki mogą różnić się między sobą o 10% wyniku najmniejszego.

Przy przewodnictwie właściwym powyżej 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , wyniki mogą różnić się między sobą o 5% wyniku najmniejszego.

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną z co najmniej 3 pomiarów.

## **4. OPRACOWANIE ĆWICZENIA**

1. Otrzymane wyniki zawartości jonów chlorkowych porównać z dopuszczalnymi ich stężeniami dla wody kotłowej wybranego typu kotła okrętowego lub dla wody chłodzącej.
2. Otrzymane wyniki pomiaru przewodności właściwej porównać z wartościami przewodności wody kotłowej wybranego typu kotła okrętowego lub wody chłodzącej.
3. Na podstawie uzyskanych wyników ocenić jakość i przydatność badanej wody do eksploatacji w wybranych typach kotłów parowych.
4. W tabelach pomocniczych 2 – 4 przedstawiono wymagania techniczne dla wody użytkowej u wybranych typach kotłów parowych, a w załącznikach 2 – 3 wymagania zalecane przez firmę Unitor dla wody kotłowej i chłodzącej.

## **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.

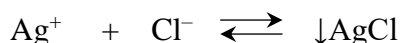
## Zestaw zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta

### I. Przykłady zadań z rozwiązaniami

1. Ile miligramów  $\text{Cl}^-$  zawierała próbka soli, jeżeli na jej zmiareczkowanie zużyto  $35 \text{ cm}^3$   $0,11 \text{ M}$  roztworu  $\text{AgNO}_3$ ?

Rozwiązanie

Iloczyn:  $35 \text{ cm}^3 \cdot 0,11 \text{ mmol/cm}^3$  określa liczbę milimoli użytego w miareczkowaniu  $\text{AgNO}_3$ . Liczba milimoli chlorku jest równoważna, ponieważ:



a więc w analizowanej próbce było:  $35 \cdot 0,11 = 3,85 \text{ mmol}$  chlorków. Chcąc obliczyć wynik w miligramach, należy liczbę milimoli pomnożyć przez masę atomową chloru:

$$3,85 \cdot 35,45 = 136,5 \text{ mg Cl}^-$$

Odpowiedź: Próbka zawierała  $136,5 \text{ mg}$  jonów  $\text{Cl}^-$ .

2. Obliczyć stężenie jonów magnezowych  $\text{Mg}^{2+}$  i jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$  w  $0,05 \text{ M}$  roztworze chlorku magnezu  $\text{MgCl}_2$ , jeżeli jego stopień dysocjacji  $\alpha = 75\%$  (czyli  $0,75$ ).

Rozwiązanie:

W stanie jonowym w roztworze istnieje poniższe stężenie  $\text{MgCl}_2$ :

$$\alpha \cdot C_{\text{całkowite}} = 0,75 \cdot 0,05 = 0,0375 \text{ mol/dm}^3$$

Równanie reakcji dysocjacji elektrolitycznej ma postać:



a zatem stężenie jonów chlorkowych w roztworze jest 2 razy większe niż jonów  $\text{Mg}^{2+}$ , stąd stężenia jonów wynoszą odpowiednio:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0,0375 \text{ mol/dm}^3, [\text{Cl}^-] = 2 \cdot 0,0375 = 0,0750 \text{ mol/dm}^3$$

Odpowiedź: Stężenie jonów  $\text{Mg}^{2+}$  wynosi  $0,0375 \text{ mol/dm}^3$ , a jonów  $\text{Cl}^-$  wynosi  $0,0750 \text{ mol/dm}^3$ .

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

### Zadania

1. Ile miligramów chlorków znajduje się w 250 miligramowej próbce soli, jeżeli po rozpuszczeniu jej w wodzie na zmiareczkowanie chlorków zużyto  $28,5 \text{ cm}^3$   $0,0985 \text{ M}$  roztworu  $\text{AgNO}_3$ .  
Odpowiedź: 99,5 mg chlorków.
2. Na zmiareczkowanie próbki 0,2230 g soli rozpuszczonej w wodzie zużyto  $30,15 \text{ cm}^3$   $0,1112 \text{ M}$  roztworu  $\text{AgNO}_3$ . Ile procent  $\text{NaCl}$  zawierała analizowana próbka soli?  
Odpowiedź: 87,88%  $\text{NaCl}$ .
3. Jakie było stężenie molowe roztworu  $\text{AgNO}_3$ , jeżeli na 250,5 mg próbki soli zawierającej 89,5%  $\text{KCl}$  zużyto podczas miareczkowania  $38,25 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$ ?  
Odpowiedź:  $0,07857 \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$ .
4. Ile  $\text{cm}^3$   $0,1515 \text{ M}$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  zostanie zużyte na zmiareczkowanie chlorków w roztworze zawierającym odważkę 0,5340 g rozpuszczonego  $\text{SrCl}_2$   
Odpowiedź:  $44,46 \text{ cm}^3$   $0,1515 \text{ M}$  roztworu  $\text{AgNO}_3$ .
5. W wodzie rozpuszczono 1,17 g zanieczyszczonego chlorku sodu  $\text{NaCl}$  i miareczkowano  $0,5 \text{ M}$  roztworem azotanu srebra  $\text{AgNO}_3$ . Po dodaniu  $36 \text{ cm}^3$  roztworu  $\text{AgNO}_3$  ustało strącanie się osadu. Obliczyć procentową zawartość  $\text{NaCl}$  w zanieczyszczonej soli.  
Odpowiedź: 90%  $\text{NaCl}$ .
6. Zawartość chlorku sodu  $\text{NaCl}$  w wodzie wynosi  $8,7 \text{ g/dm}^3$ . Obliczyć stężenie procentowe tego roztworu oraz stężenie jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$  w  $\text{mg/dm}^3$ . Gęstość roztworu wynosi  $d = 1,1 \text{ g/cm}^3$ .  
Odpowiedź: stężenie procentowe roztworu wynosi 0,79%, a zawartość jonów  $\text{Cl}^-$   $5,28 \text{ g/dm}^3$ .

### Pytania

1. Podać zasadę oznaczania jonów chlorkowych w wodzie metodą Mohra. Napisać odpowiednie równania reakcji chemicznych w postaci cząsteczkowej i jonowej.
2. Co to jest proces odsalania i demineralizacji wody.
3. Jak otrzymuje się destylat (kondensat) na statkach morskich?
4. Jaki jest cel i chemizm oznaczania zawartości jonów chlorkowych w wodzie kotłowej?
5. Jakie wnioski diagnostyczne można dokonać na podstawie systematycznej kontroli zawartości jonów chlorkowych w układach wodnych na statkach?
6. Na czym polega selektywność wytrącania się osadów:  $\text{AgCl}$  i  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  przy oznaczaniu jonów chlorkowych metodą Mohra?
7. Na czym polega działanie korozyjne  $\text{MgCl}_2$  w wodzie kotłowej? Odpowiedź uzasadnić odpowiednimi reakcjami chemicznymi.
8. Na czym polega pomiar zawartości soli w wodzie za pomocą solomierza.

## Tabele pomocnicze

Tabela 2

Wielkości fizykochemiczne wody dla kotłów  
typu VL 512/10-01 zalecane przez producenta

Wielkości fizykochemiczne	Rodzaj wody			
	Kondensat	Destylat	Woda zasilająca	Woda kotłowa
Zawartość $\text{Cl}^-$ w ppm	$\leq$	12 + 24	x	$\leq$ 1200
Twardość ogólna w °dH	x	$\leq$ 0,084	$\leq$ 0,84	< 0,56
Alkaliczność p w ppm	x	x	x	150 + 200
Zawartość $\text{PO}_4^{3-}$ w ppm	x	x	x	2 + 5
Wykładnik stężenia jonów wosniowych pH	x	x	6,5 + 9,5 <sup>xx</sup>	x
Zawartość oleju w ppm	x	0	< 3	ślady
Ogólna zawartość soli w ppm	x	x	x	$\leq$ 3000

<sup>x</sup> Nie ujęte w normie.

<sup>xx</sup> W temperaturze około 20°C.

Tabela 3

Dopuszczalne zakresy wielkości fizykochemicznych dla kotłów  
firmy „Unitor” pracujących pod różnymi ciśnieniami

Ciśnienie par w kotle MPa	Alkaliczność		Jony			$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 10^{-1}$ ppm	pH
	<i>p</i> ppm	<i>m</i> ppm	$\text{Cl}^-$ ppm	$\text{PO}_4^{3-}$ ppm	$\text{SO}_4^{2-}$ ppm		
0 – 1,75	100 – 150	2 <i>p</i>	200	20 – 50	20 – 50	1 – 2	8,3 – 9
1,75 – 3,1	100 – 150	2 <i>p</i>	200	20 – 50	20 – 50	1 – 2	8,3 – 9
3,1 – 4,2	100 – 150	2 <i>p</i>	200	20 – 50	20 – 50	1 – 2	8,3 – 9
4,2 – 6,0	100 – 120	2 <i>p</i>	50	15 – 30	x	1 – 1,5	8,3 – 9
6,0 – 8,0	–	–	30	10 – 25	x	0,5 – 1	8,3 – 9

<sup>x</sup> Nie ujęte w normie.



Tabela 4

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	
Woda zasilająca	śred.	dop.	śred.	dop.	śred.	dop.
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		1
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 <i>p</i> 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





Formularz raportu kontroli analitycznej wody chłodzącej firmy Unitor

**UNITOR** chemicals  
 c/o Kjem Service AS  
 P.O. Box 49  
 3140 Borgheim  
 NORWAY

**COOLING WATERTREATMENT PROGRAMME**  
**SHIPBOARD LOG PAD**

SPECTRAPAK 309

Ship \_\_\_\_\_ Flag \_\_\_\_\_ Owner \_\_\_\_\_

**MAIN ENGINE MANUFACTURER** \_\_\_\_\_ **TYPE** \_\_\_\_\_

Make up: Shore  Distilled  Mixed

PRODUCT Dieselguard NB

Rocor NB Liquid

Year \_\_\_\_\_ Month J F M A M J J A S O N D

JACKETS										PISTONS										
CAP. _____ TONS										CAP. _____ TONS										
DATE										DATE										
NORMAL CHLORIDE LEVEL 50 PPM MAX	NITRITE as ppm NO <sub>2</sub>	≥2700	0	0	0	0	0	0	0	0	≥2700	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2520	0	0	0	0	0	0	0	0	2520	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2340	0	0	0	0	0	0	0	0	2340	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2160	0	0	0	0	0	0	0	0	2160	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1980	0	0	0	0	0	0	0	0	1980	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1800	0	0	0	0	0	0	0	0	1800	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1620	0	0	0	0	0	0	0	0	1620	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1440	0	0	0	0	0	0	0	0	1440	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1260	0	0	0	0	0	0	0	0	1260	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1080	0	0	0	0	0	0	0	0	1080	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		900	0	0	0	0	0	0	0	0	900	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		≤720	0	0	0	0	0	0	0	0	≤720	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CHLORIDE ppm Cl	≥100	0	0	0	0	0	0	0	0	≥100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	80	0	0	0	0	0	0	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	40	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	20	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
pH										pH										
Dieselguard NB kg										Dieselguard NB kg										
Rocor NB liquid ltr										Rocor NB liquid ltr										
Make up ltr										Make up ltr										
FUEL VALVES										AUX. GENERATORS										
CAP. _____ TONS										CAP. _____ TONS										
DATE										DATE										
NORMAL NITRITE LEVEL 1200-2400 PPM	NITRITE as ppm NO <sub>2</sub>	≥2700	0	0	0	0	0	0	0	0	≥2700	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2520	0	0	0	0	0	0	0	0	2520	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2340	0	0	0	0	0	0	0	0	2340	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2160	0	0	0	0	0	0	0	0	2160	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1980	0	0	0	0	0	0	0	0	1980	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1800	0	0	0	0	0	0	0	0	1800	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1620	0	0	0	0	0	0	0	0	1620	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1440	0	0	0	0	0	0	0	0	1440	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1260	0	0	0	0	0	0	0	0	1260	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1080	0	0	0	0	0	0	0	0	1080	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		900	0	0	0	0	0	0	0	0	900	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		≤720	0	0	0	0	0	0	0	0	≤720	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CHLORIDE ppm Cl	≥100	0	0	0	0	0	0	0	0	≥100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	80	0	0	0	0	0	0	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	40	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	20	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
pH										pH										
Dieselguard NB kg										Dieselguard NB kg										
Rocor NB liquid ltr										Rocor NB liquid ltr										
Make up ltr										Make up ltr										
Comments																				