

## ОБ ОЦЕНКЕ ТОЧНОСТИ ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ КИСЛОРОДА В АЗОТЕ

В. Я. ДУБРОВИНСКИЙ, Р. П. ЕЛИКОВА

Для определения малых концентраций кислорода в газах чаще всего применяют различные варианты колориметрического способа, основанные на легкой окисляемости иона одновалентной меди в аммиачных растворах. Хотя некоторые из этих способов приняты в качестве аттестационных [1], сведения об их точности весьма противоречивы, что заставляет относиться осторожно к оценке получаемых результатов.

На примере наших экспериментальных данных мы хотим показать некоторые возможные причины получения различных оценок точности измерений микроконцентраций кислорода визуально-колориметрическим способом в приборах типа Мугдана [2].

Вследствие того, что при микроконцентрациях кислорода в азоте объем кислорода намного меньше объема азота, расчет результата анализа ведется по формуле:

$$C = \frac{V_{O_2}}{V_{N_2}} \cdot 100\% \text{ объемн.} \quad (I)$$

Проведение анализа статическим способом в приборах типа Мугдана сводится к сравнению окраски поглотительного раствора, помещаемого в прибор, с окрасками растворов шкалы эталонов до и после поглощения кислорода из анализируемого объема газовой смеси ( $V_{N_2}$ , объем прибора):

$$V_{O_2} = V_{p-ра} \cdot t, \quad (II)$$

где  $V_{p-ра}$  — объем поглотительного раствора в приборе, *мл*;

$t$  — изменение концентрации кислорода в поглотительном растворе, вычисленное по результатам колориметрирования, *мл O<sub>2</sub>/мл поглотительного раствора*.

С учетом (II) формула (I) принимает вид

$$C = \frac{V_{p-ра} \cdot t}{V_{N_2}} \cdot 100\% \text{ объемн.} \quad (III)$$

Величины  $t$  и  $V_{N_2}$  связаны между собой так, что увеличение  $V_{N_2}$  приводит к возрастанию  $t$ . С учетом этого формуле (III) должен быть придан вид:

$$C = \varphi \cdot V_{p-ра} 100\% \text{ объемн.} \quad (IV)$$

где величина  $\varphi = \frac{t}{V_{N_2}}$  имеет смысл количества кислорода, которое может быть зарегистрировано во время колориметрирования, приходящееся на единицу объема анализируемого газа, своего рода «колориметрический выход» прибора.

Суммарная среднеквадратическая погрешность вычисления концентрации кислорода по формуле (IV), оцененная обычным порядком, составляет:

$$\sigma^2 = C^2 \left[ \left( \frac{\Delta\varphi}{\varphi} \right)^2 + \left( \frac{\Delta V_{p-pa}}{V_{p-pa}} \right)^2 \right]. \quad (V)$$

По этой формуле (V) величина  $\sigma$  связана с величиной открываемой концентрации  $C$ , относительной погрешностью измерения объема поглотительного раствора, а также с относительной погрешностью вычисления «колориметрического выхода» прибора. Основную роль в формировании погрешности результата анализа играет величина  $\frac{\Delta\varphi}{\varphi}$ , поскольку погрешностью, вносимой измерением объема поглотительного раствора, можно пренебречь вследствие ее малости (0,3% отн. для КЛП II кл.).

Погрешность в вычислении величины «колориметрического выхода» прибора зависит, как видно, из приведенных выше соотношений, от объема использованного прибора и от разрешающей способности колориметрической шкалы, причем под последним понимается величина шага шкалы эталонов и удобство для глаза уверенно замечать изменения окраски поглотительного раствора в процессе колориметрирования.

Таблица 1

Концентрация кислорода, $C \cdot 10^3$ % объемн.	Объем прибора $V$	Число измерений, $n$	$S_n \cdot 10^3$	$\sigma \cdot 10^3$	$\frac{\sigma}{C} 100\%$
			% объемн.		
5,6	1,3	24	0,38	0,50*	8,9*
	2,9	11	0,50	0,79	14,1
8,5	1,1	11	0,60	0,96	13,0
	1,3	13	0,54	0,82	9,3
15,0	2,9	11	0,43	0,68	8,0
	1,0	8	0,39	0,70	4,6
	1,3	22	0,44	0,59	3,9
	2,9	15	0,38	0,56	3,7

\* ) Анализ проводился на пределе чувствительности прибора.

Ниже (табл. 1) приведены экспериментальные результаты по влиянию емкости прибора и величины открываемой концентрации  $C$  на величину предельного значения среднеквадратической погрешности результата анализа  $\sigma$ , (для перехода от  $S_n = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$  к величине  $\sigma$  по формуле  $\sigma \leq S_n(1+g)$  использованы табличные данные [3] при  $(\alpha = 0,95)$ ). Сравнение окрасок поглотительного раствора производилось со шкалой эталонов, приготовленных согласно табл. 2. Окраски раствора перед поглощением соответствовали 2–4 эталону.

Приведенные результаты показывают, что погрешность определения кислорода уменьшается при увеличении объема прибора. Увеличение открываемой концентрации кислорода уменьшает величину погрешности результата анализа, что, казалось бы, противоречит приведенной

формуле (V), но легко объясняется, если учесть, что значения «колориметрического выхода» не остаются постоянными при переходе от меньших концентраций к большим, так как рост концентрации кислорода заставляет вести колориметрирование в области больших интенсивностей окраски поглотительного раствора, что приводит к большим ошибкам в определении  $t$  и, соответственно,  $\varphi$ . Преимущественное изменение погрешности результата анализа в отмеченную сторону убеждает в том, что главной составляющей погрешности колориметрического метода являются причины, вызывающие изменение «колориметрического выхода» прибора.

Таблица 2

### ШКАЛА ЭТАЛОННЫХ РАСТВОРОВ

Указанное в таблице количество 0,05 н раствора  $\text{CuSO}_4$  вводилось в 3%-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$

№ п/п	Количество $\text{мл}$ 0,05 н $\text{CuSO}_4$ в 1 $\text{мл}$ раствора	Концентрация кислорода $\text{мл O}_2/\text{мл р-ра}$	№ п/п	Количество $\text{мл}$ 0,05 н $\text{CuSO}_4$ в 1 $\text{мл}$ раствора	Концентрация кислорода, $\text{мл O}_2/\text{мл р-ра}$
1	$0,4 \cdot 10^{-2}$	1,12	17	$4,1 \cdot 10^{-2}$	12,60
2	$0,6 \cdot 10^{-2}$	1,68	18	$4,9 \cdot 10^{-2}$	13,72
3	$0,8 \cdot 10^{-2}$	2,21	19	$5,3 \cdot 10^{-2}$	14,84
4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,80	20	$5,7 \cdot 10^{-2}$	15,96
5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	3,36	21	$6,2 \cdot 10^{-2}$	17,36
6	$1,4 \cdot 10^{-2}$	3,92	22	$6,7 \cdot 10^{-2}$	18,76
7	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,48	23	$7,2 \cdot 10^{-2}$	20,16
8	$1,8 \cdot 10^{-2}$	5,04	24	$7,8 \cdot 10^{-2}$	21,84
9	$2,0 \cdot 10^{-2}$	5,60	25	$8,4 \cdot 10^{-2}$	23,52
10	$2,2 \cdot 10^{-2}$	6,16	26	$9,0 \cdot 10^{-2}$	25,20
11	$2,4 \cdot 10^{-2}$	6,72	27	0,10	28,0
12	$2,7 \cdot 10^{-2}$	7,56	28	0,11	30,8
13	$3,0 \cdot 10^{-2}$	8,40	29	0,12	33,6
14	$3,3 \cdot 10^{-2}$	9,23	30	0,13	36,4
15	$3,7 \cdot 10^{-2}$	10,36	31	0,15	42,0
16	$4,1 \cdot 10^{-2}$	11,48	32	0,18	50,4

Наши результаты показывают, что описание точности колориметрических измерений требует обязательного наличия сведений о конструктивных особенностях прибора, а также особенностей использованной шкалы эталонов, без чего невозможно сравнение результатов, получаемых различными лабораториями.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. М. Малкова, Т. Л. Радовская. Методы аттестации поверочных газовых смесей. «Измерительная техника», 5, 1963.
2. Mugdan M., Sixt J., Angew. chemie 46, 5, 90, 1933.
3. Л. Румщиский. Элементы теории вероятностей. М., 1965.