

$$V_{ш} = \frac{1}{6} \pi d^3, \text{ м}^3.$$

Величина объема частицы с воздушной оболочкой составляет – 0,7 мм³. Это принимается за элементарный объем.

Объем одной частицы без воздушной оболочки – $V_{ч} = 0,0005 \text{ мм}^3$.

Определяем количество частиц в объеме сухого материала V_m :

$$n = \frac{V_m}{V_{ч}} = 420 \cdot 10^9 \text{ частиц.}$$

Тогда объем занимаемый этими частицами с воздушной прослойкой составляет $V = 420 \cdot 10^9 \cdot 0,7 = 294 \text{ м}^3$.

Таким образом, для высушивания материала массой 70 кг необходимый объем воздуха, который не поддержит горение, в случае возникновения аварийной ситуации, составляет 294 м³.

Определяем показатель μ_6 для рассматриваемой гетерогенной системы по выражению:

$$\mu_6 = \frac{V - V_m}{V} \quad (1)$$

Он составляет 0,9993. Таким образом, выражение (1) определяет μ_6 , при соблюдении которого сушильное устройство будет работать устойчиво, как с точки зрения тепло- и массообменных процессов, так и пожаровзрывобезопасности. Если $\mu_6 > 0,9993$, мы имеем гетерогенную систему способную к распространению пламени, а значит и развитию аварийной ситуации. Если $\mu_6 < 0,9993$, гетерогенная система не способна к распространению пламени.

Полученный критерий имеет важное значение при выборе способа сушки взрывоопасных продуктов. Если предлагается непрерывный способ сушки, то необходимо строгое соблюдение этого критерия при организации процесса в сушильной камере, особенно в периоды пуска и останова производства.

Известно, что рабочий объем сушилок кипящего слоя, применяемых в химико-фармацевтической промышленности, составляет не более 3 м³, и, учитывая, что процесс является периодическим с единовременной загрузкой, объем, полученный в результате расчета, то есть 294 м³ сжимается до 3 м³, что создает повышенную концентрацию высушиваемого вещества в сушильном устройстве.

Таким образом, мы получили решение задачи по организации процесса сушки в сушилке кипящего слоя, при котором наличие источника зажигания не является определяющим, так как параметры системы не поддерживают процесс горения даже при наличии ЛВЖ, что говорит об устойчивой работе таких аппаратов.

Список литературы:

1. Романков П.Г., Рашковская Н.Б. Сушка во взвешенном состоянии. – Л.: Химия. 1979. – 272 с.
2. Задорожная Т.А. Разработка критериев к построению моделей огнепреградителей / Т.А. Задорожная, Д.А. Лаптев, А.А. Сечин, А.И. Сечин // Проблемы геологии и освоение недр: материалы XI Международного научного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М.А. Усова. – Томск: Издательство НТЛ. – 2007. – С. 643-645.
3. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. / Б. Льюис, Г. Эльбе; под ред. В.И. Кондратьева. – М.: Мир, 1968. – 592 с.
4. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович [и др.]. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
5. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами / А.И. Розловский. – М.: Химия, 2 изд. перераб., 1980. – 376 с.

Способ совместного фотометрического определения хрома (VI) и железа (III) в природных и сточных водах

Ларионова Е.В., Булыгина К.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

E-mail: kseniab66@mail.ru

Значительная биологическая роль ионов хрома и железа определяет необходимость контроля их содержания в водах различного происхождения. Известно, что железо и хром часто сопутствуют друг другу в объектах окружающей среды и промышленных образцах. В поверхностные воды соединения трех- и шестивалентного хрома попадают в результате

выщелачивания из пород (хромит, крокоит, уваровит и другие). Некоторые количества поступают в процессе разложения организмов и растений, из почв. Значительные количества могут поступать в водоемы со сточными водами гальванических цехов, красильных цехов текстильных предприятий, кожевенных заводов и предприятий химической промышленности. Понижение концентрации ионов хрома может наблюдаться в результате потребления их водными организмами и процессов адсорбции [1]. Главными источниками соединений железа в поверхностных водах являются процессы химического выветривания горных пород, сопровождающиеся их механическим разрушением и растворением. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и с сельскохозяйственными стоками [2].

В настоящее время известны достаточно чувствительные и избирательные спектрофотометрические методики последовательного определения хрома с дифенилкарбазидом и железа с ортофенантролином [3]. При этом возможно проявление мешающего влияния железа, требующего устранения химическими способами.

В связи с развитием аналитической химии в направлении экспрессности и компьютеризации методов анализа актуальным является разработка методики совместного определения железа и хрома из одной пробы. Эта задача может быть решена с использованием смешанного фотометрического реактива и математических приемов обработки сигналов.

Таким образом, целью данной работы является изучение возможности совместного фотометрического определения хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом (дифенилкарбазид и ортофенантролин).

Для достижения цели должны быть решены следующие задачи:

- исследование аддитивности совместных спектров железа и хрома со смешанным реактивом;
- исследование выполнения закона Бугера – Ламберта – Бера;
- выбор приема обработки перекрывающихся сигналов и анализ возможности его применения на модельных смесях.

Для исследования возможности совместного определения хрома (VI) и железа (III) были изучены их индивидуальные спектры поглощения с дифенилкарбазидом и ортофенантролином в их смеси в присутствии смешанного реактива в кислой среде. Спектры снимали на спектрометре Agilent Cary 60 UV-Vis в интервале длин волн от 300 до 800 нм с разрешением 10 нм. На рис. 1 представлены полученные спектры. Как видно, спектры комплексов достаточно сильно перекрываются, но условие аддитивности в этом случае выполняется.

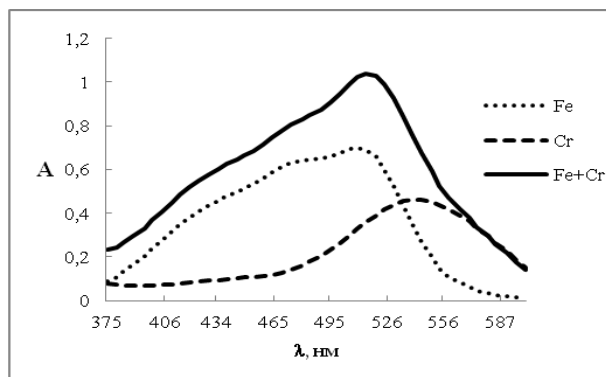


Рис. 1. Спектры поглощения окрашенных индивидуальных комплексов хрома (VI) и железа (III) и при совместном присутствии со смешанным реактивом (дифенилкарбазид и ортофенантролин)

Для определения индивидуальных веществ в данном случае необходимо применение математических приемов обработки сложных перекрывающихся

сигналов. Для получения информации о содержании отдельных компонентов в смеси применяют подходы, связанные с выделением отдельного сигнала из перекрывающегося контура (методы подгонки кривых, многомерное разрешение), либо с использованием общего контура без его разделения (методы многомерной калибровки, метод Фирордта и др.) [4–6]. В данной работе предлагается использовать модифицированный метод стандартных добавок. Метод не требует применения сложных процедур разрешения и является достаточно точным при выполнении условия аддитивности перекрывающихся сигналов и закона поглощения для отдельных комплексов.

Для модифицированного метода стандартных добавок (H-point method) требуется получить серию совместных сигналов, где к исследуемой пробе последовательно делаются добавки второго компонента в смеси. Метод основан на построении градуировочных характеристик по полученной серии сигналов при двух длинах волн. Точка пересечения

градуировочных графиков Н ($-C_H$, A_H) используется для определения концентрации двух компонентов в смеси, где $-C_H$ является неизвестной концентрацией первого компонента в смеси и A_H – оптическая плотность второго компонента [4, 5].

В работе предварительно были построены градуировочные характеристики индивидуальных комплексов хрома (VI) и железа (III) при максимуме поглощения при длинах волн 540 и 510 нм соответственно (Рис. 2). Найдено, что закон поглощения выполняется во всем исследуемом интервале концентрации.

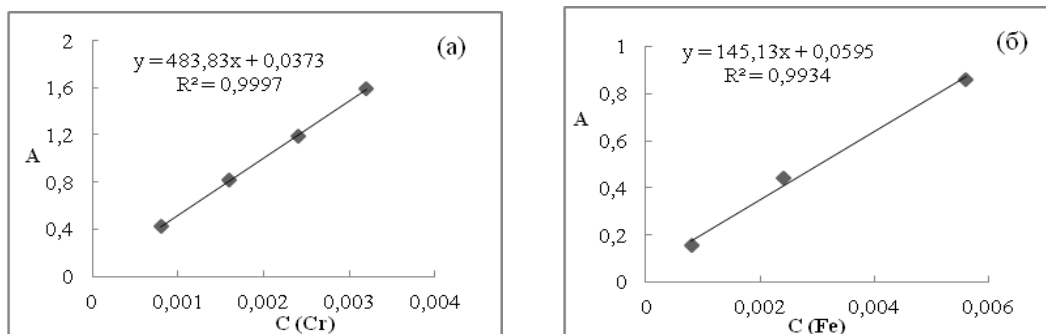


Рис. 2. Индивидуальные градуировочные графики: (а) хрома (VI) и (б) железа(III)

В данной работе получены серии спектрофотометрических сигналов хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом (дифенилкарбазид и ортофенантролин) при их различном соотношении в смеси путем последовательных добавок железа (III) и хрома (VI) соответственно (рис. 4).

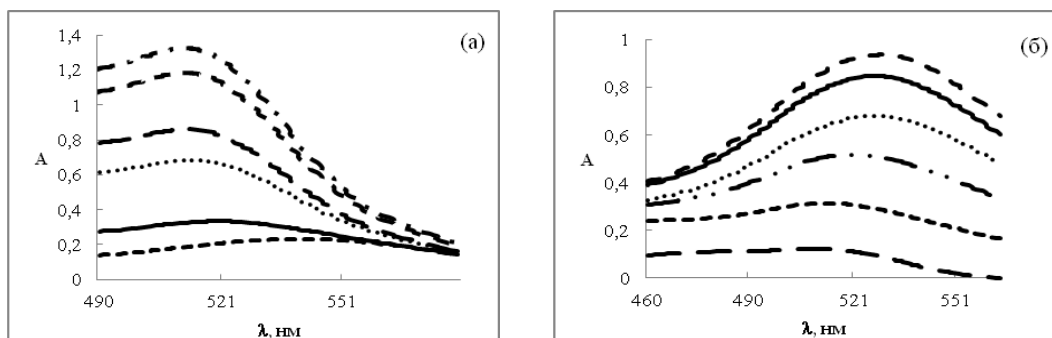


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов хрома (VI) и железа (III) при их совместном присутствии со смешанным реактивом (дифенилкарбазид и ортофенантролин): (а) 0,0008 мг/л Cr(VI) и 0,0008; 0,0024; 0,0040; 0,0056; 0,0064 мг/л Fe (III); (б) 0,0008 мг/л Fe (III) и 0,0008; 0,0016; 0,0024; 0,0032; 0,0040 мг/л Cr(VI).

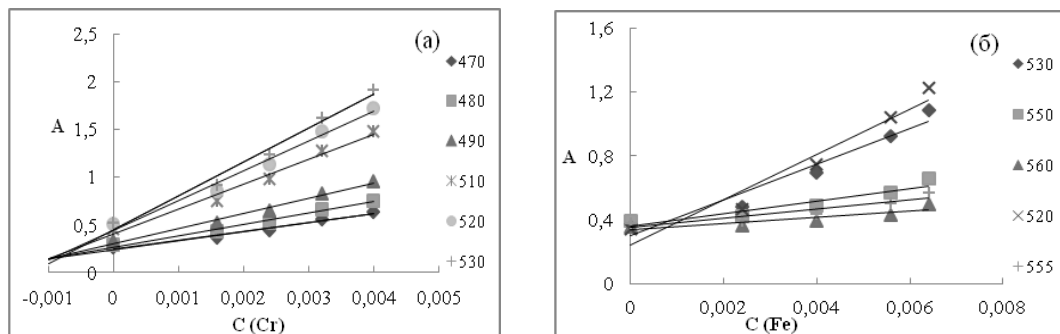


Рис. 4. Градуировочные характеристики совместных растворов: (а) железа (III) с добавками хрома (VI) при длинах волн 470, 480, 490, 510, 520, 530 нм и (б) хрома (VI) с добавками железа (III) при длинах волн 520, 530, 550, 555, 560 нм.

В модифицированном методе стандартных добавок необходимо определить пару длин волн, при которой определение концентраций двух компонентов в смеси будет вносить наименьшую систематическую погрешность [4, 5]. На рис. 5 представлена серия градуировочных графиков, полученных на основе спектров рис. 4 при различных парах длин волн. По точке пересечения двух градуировочных графиков определяли концентрации первого компонента в смеси: хрома (VI) и железа (III). Результаты определения концентрации хрома (VI) и железа (III) представлены в таблицах 1–2.

Как видно из таблиц 1 и 2, наименьшая систематическая погрешность определения хрома (VI) и железа (III) наблюдается при длинах волн 470/530 и 520/560 (или 530/560). Концентрацию второго компонента в смеси определяли из значения оптической плотности в точке пересечения двух градуировочных графиков при выбранной оптимальной длине волны. В таблицах 3–4 представлены результаты расчета концентрации второго компонента в смеси.

Таблица 1. Результаты расчета концентрации хрома (VI) для смеси, представленной на рис. 4а при различных парах длин волн

λ_1/λ_2 , нм	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
470/530	0,0008	0,0008
480/520	0,0008	0,0009
490/510	0,0008	0,0010

Таблица 2. Результаты расчета концентрации железа (III) для смеси, представленной на рис. 4б при различных парах длин волн

λ_1/λ_2 , нм	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
520/560	0,0008	0,0008
530/560	0,0008	0,0004
530/550	0,0008	0,0008

Таблица 3. Результаты расчета концентрации железа (III) для смеси, представленной на рис. 4а при различных парах длин волн

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Погрешность, %
0,0008	0,0008	0

Таблица 4. Результаты расчета концентрации хрома (VI) для смеси, представленной на рис. 4б при различных парах длин волн

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Погрешность, %
0,0008	0,0007	13

Найдено, что ошибка определения концентрации железа и хрома относительно известного введенного значения не превышает 13 %.

Таким образом, в работе показана возможность применения методики спектрофотометрического определения железа (III) и хрома (VI) со смешанным реактивом при использовании модифицированного метода стандартных добавок. Предлагаемая методика расширяет круг использования известных методик спектрофотометрического определения ионов железа и хрома и может быть использована для контроля их содержания в природных и сточных водах.

Список литературы:

1. Лаврухина А. К. Аналитическая химия хрома. – Л.: Химия, 1979. – 213 с.
2. Лурье Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
3. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с пол. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
4. Rerg F. B., Falw P. C. H-point Standard Additions Method Part 1 Fundamentals and Application to Analytical Spectroscopy // Analyst. – 1988. – V. 113. – P. 1011–1016.
5. Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of chromium(VI) and iron(III) with chromogenic mixed reagents by H-point standard addition method and partial least squares regression // Analytica Chimica Acta. – 2001. – V. 442. – P. 327–336.
6. Шараф М. А., Иллэн Д. Л. Хемометрика. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.