

**Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

ПРИЛАДИ ТА МЕТОДИ КОНТРОЛЮ

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за освітньою програмою «Екологічна безпека»
спеціальності 101 Екологія*

**Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2025**

Прилади та методи контролю. Лабораторний практикум [Електронний ресурс]: навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Екологічна безпека спеціальності 101 Екологія / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад. О.В. Глушко., Т.В. Крисенко, В.О. Овсянкіна – Електрон. текст дані (1 файл: 1,37 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2025 р. 71 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 5 від 06.03.2025 р.)
за поданням вченої ради Інженерно-хімічного факультету
(протокол № 2 від 24.02.2025 р.)
Електронне мережеве видання*

ПРИЛАДИ ТА МЕТОДИ КОНТРОЛЮ

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Укладачі: *Глушко Олена Володимирівна*, канд. техн. наук, доц.
Крисенко Тамара Володимирівна, канд. техн. наук, доц.
Овсянкіна Вікторія Олексіївна, канд. хім. наук, доц.

Відповідальний

Редактор *Гомеля М.Д.*, д-р техн. наук., проф.

Рецензент *Фроленкова С.В.*, к.т.н., доцент кафедри
технології електрохімічних виробництв
Хіміко – технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

У навчальному посібнику викладені лабораторні роботи з дисципліни «Прилади та методи контролю». Лабораторний практикум передбачає ознайомлення з хімічними та фізико-хімічними методами аналізу визначення основних компонентів і токсичних речовин у природних і стічних водах. Наведені методики лабораторних робіт прикладного характеру, які можуть бути використані в індивідуальній науково-дослідній роботі студентів. Пропонований навчальний посібник укладено відповідно до навчальної програми з «Прилади та методи контролю» для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Екологічна безпека спеціальності 101 Екологія».

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	7
ВИМОГИ ДО ВИКОНАННЯ ТА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	9
ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	14
Лабораторна робота № 1	
Йодометричне визначення загального вмісту сульфідів і сірководню	16
Лабораторна робота № 2	
Йодометричне визначення розчиненого кисню за Вінклером	20
Лабораторна робота № 3	
Визначення загального вмісту усіх форм вуглецю діоксиду	24
СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ	28
Лабораторна робота № 4	
Фотометричне визначення йонів амонію та амоніаку	32
Лабораторна робота № 5	
Фотометричний метод визначення нітритів із сульфаніловою кислотою і α -нафтиламіном	35
Лабораторна робота № 6	
Фотометричний метод визначення нітратів з натрій саліцилатом	39
Лабораторна робота № 7	
Фотометричний метод визначення нікелю з диметилгліоксімом	41
Лабораторна робота № 8	
Спектрофотометричне визначення бісмуту у присутності свинцю	44
Лабораторна робота № 9	
Визначення фенолів з паранітроаніліном	46
Лабораторна робота № 10	

Спектрофотометричне визначення рівноважних концентрацій спряжених кисотно-основних форм метилового оранжевого в розчині	50
ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	54
Лабораторна робота № 11	
Розподіл індикаторів методом тонкошарової хроматографії	62
Лабораторна робота № 12	
Визначення арсеназо III, блакитного декстрину і нітрофенолу в їх суміші	64
Лабораторна робота № 13	
Концентрування йонів Cu^{2+} з розведених розчинів методом йонообмінної хроматографії	66
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	71

ВСТУП

Моніторинг хімічного складу повітря, поверхневих вод суходолу, ґрунтів є необхідною передумовою вирішення багатьох народногосподарських проблем, пов'язаних з охороною та раціональним використанням природних ресурсів. Основним джерелом інформації про стан об'єктів довкілля є аналіз, тому особливого значення набуває правильність визначення великої кількості хімічних інгредієнтів, наявних у цих об'єктах. Багато з них мають природне походження і є необхідними для нормального функціонування водного об'єкту. В той же час велика кількість сполук різного походження надходить до навколишнього середовища внаслідок дії антропогенного фактора. У більшості випадків ці сполуки токсичні, їх потрібно визначати на рівні гранично допустимих концентрацій. До того ж багатокомпонентний хімічний склад природних екосистем потребує ретельного вибору ефективних методів аналізу і майстерності їх виконання, тому що їх результати є базою даних для створення банку даних, без яких неможливо науково обґрунтоване здійснення технічних заходів, спрямованих на збереження або відновлення нормального екологічного стану.

Предметом навчальної дисципліни «Прилади та методи контролю» є формування у студентів знань з теоретичних основ хімічного аналізу і практичних умінь та навичок його виконання з урахуванням особливості складу довкілля.

Лабораторні заняття є доповненням до лекційного курсу, вони розглядають хімічні, фізико-хімічні і фізичні методи аналізу, які найчастіше використовуються при дослідженні хімічного складу об'єктів довкілля, вони озброюють студентів різноманітними методиками хімічного аналізу і тим самим допомагає їм опанувати під керівництвом викладача необхідний досвід експериментальної роботи.

Методичні вказівки призначені для виконання лабораторних робіт з дисципліни «Прилади та методи контролю» для студентів всіх форм навчання спеціальності 101 «Екологія» .

ВИМОГИ ДО ВИКОНАННЯ ТА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

При підготовці до лабораторних робіт студент має вивчити теоретичну частину даної роботи.

Перед початком лабораторних робіт студент повинен надати план виконання роботи, викладений у лабораторному журналі.

При обговоренні лабораторної роботи з викладачем студент повинен:

- пояснити хімізм і написати реакції, які покладені в основу процесів, що вивчаються;
- обґрунтувати всі розрахунки концентрацій речовин;
- викласти хід проведення лабораторної роботи.

Під час проведення лабораторної роботи студент повинен дотримуватися правил техніки безпеки.

До звіту з лабораторної роботи потрібно занести всі записи, які стосуються концентрацій розчинів, що використовувалися в роботі, проміжні та кінцеві результатів аналізів.

При проведенні експериментальних досліджень неодмінним супутником будь-яких вимірювань є, так звані, похибки (помилки).

Найбільш поширені варіанти класифікації похибок є наступні:

1) за способом обчислення – абсолютні (наприклад, стандартне відхилення) і відносні (наприклад, відносне стандартне відхилення, процентна помилка) похибки;

2) залежно від характеру причин, які їх викликають – випадкові, систематичні похибки та промахи;

3) за джерелами походження – інструментальні, реактивні, методичні, похибки відбору проб, тощо (наприклад, індикаторна помилка, помилка співосадження, тощо);

4) залежно від того, завищують або занижують результат вимірювання порівняно з дійсним або середнім значенням, їх можна розділити на позитивні або негативні;

5) за типом зв'язку між похибкою і вимірюваною величиною розрізняють постійні, значення яких не залежить від самої вимірюваної величини, і пропорційні похибки, значення яких є пропорційні вимірюваній величині.

При виконанні експериментальної роботи, величину аналітичного сигналу кожного (і-того) зразка вимірюють декілька разів у ідентичних умовах, тобто є n паралельних вимірювань. Усі ці данні обробляють з використанням методів математичної статистики, за допомогою якої розраховують основні характеристики вибіркової сукупності за нижче наведеними формулами у таблиці 1.

Таблиця 1 – основні характеристики вибіркової сукупності

Середнє для вибірки з n результатів	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$
Дисперсію, що характеризує розсіювання результатів відносно середнього	$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$
Стандартне відхилення	$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$
Відносне стандартне відхилення	$s_r = \frac{s}{\bar{x}}.$
Величину довірчого інтервалу	$x - x_{\text{ист.}} = \pm \frac{t_{P,f}s}{\sqrt{n}},$

де $t_{P,f}$ – розподіл Стюдента; s – стандартне відхилення вимірюваної величини, яке розраховано для вибіркової сукупності з n значень ($f = n - 1$); P – довірка вірогідності (звичайно приймають рівної 0,95); $x_{\text{ист.}}$ – істинне значення величини, що визначається.

Таким чином, за результатами дослідження слід зробити висновки щодо правильності даних аналізу, відсутність систематичної помилки, тощо (навести середнє, довірчий інтервал і відносну похибку середнього).

Значення $t_{P,f}$ для різних довірчих інтервалів вірогідності

Довірча вірогідність	Число ступенів свободи									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,90	6,31	2,92	2,35	2,13	2,02	1,94	1,90	1,86	1,83	1,81
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	63,6	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17
0,999	636	31,6	12,9	8,61	6,86	5,96	5,41	5,04	4,78	4,59

При побудові градуовального графіку за допомогою зразків порівняння, може спостерігатися значна розбіжність результатів вимірювань, особливо при визначенні дуже малих концентрацій речовин. У зв'язку з цим, побудову градуовального графіку проводять за результатами обробки експериментальних даних за методом найменших квадратів (МНК).

У хімічному аналізі найчастіше використовують прямолінійні градуовальні графіки, які отримані для певного діапазону вмісту речовини та можуть бути описані рівнянням прямої виду $y = a + bx$. У наведеному рівнянні коефіцієнти a та b – це параметри прямої, які розраховуються за формулами:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n},$$

де n – кількість зразків порівняння, що використані для побудови градуовального графіку; x_i та y_i – експериментальні значення, які відповідають концентраціям речовини у зразках порівняння та чисельним значенням оптичної густини розчинів.

Для градуовального графіку, якій проходить через початок координат та може бути описаний рівнянням $y = bx$, за МНК коефіцієнт b дорівнює: .

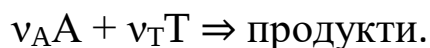
$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}.$$

Звіт з лабораторної роботи закінчується висновками, в яких узагальнюються результати виконаної роботи.

Під час захисту лабораторної роботи студент викладає теоретичний матеріал з даного методу аналізу, суть методу та отримані результати.

ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Титриметрія – метод, в якому в систему вводять змінну міру – реагент Т (його називаємо титрантом). Він реагує з аналітом – компонентом А, що його визначають (титрують), за реакцією



Титруючи, вимірюють кількість речовини Т, що відповідає речовині А за стехіометрією реакції.

Титрант вводять у систему поступово, намагаючись досягнути «точки стехіометрії» – її називають «точкою еквівалентності». Насправді реєструють близьку до неї «кінцеву точку», і розбіжність між цими точками спричиняє похибку титрування. В термінах метрології титриметрія – компенсаційний метод, де вплив аналіту компенсують змінною мірою – доданком титранту. Наочний приклад компенсаційного методу в гравіметричних вимірюваннях – зважування на терезах, де момент гравітаційної сили, створений невідомою масою на одному з плеч важеля, компенсують моментом відміри – комплекту гир на іншому плечі. Повній компенсації відповідає нульова позначка стрілки терезів ("нульовий метод"), а малий її відхил – малий поправці до компенсуючої маси гир.

Біля точки еквівалентності спостерігається мала буферність системи: малі відхилення у доданку титранту змінюють рівноважні концентрації реагентів на декілька порядків. Тоді легше визначити зміну фізичних властивостей, що свідчить про близькість до точки еквівалентності, та закінчити титрування при близькій до неї кінцевій точці титрування. Її визначають, спостерігаючи за зміною фізичних властивостей, у найпростішому випадку – забарвлення розчину, у якому створено невелику концентрацію індикатора, що утворює продукти з різним забарвленням. Переходячи через точку еквівалентності, різко змінюємо рівноважні концентрації A і T , а з ними – області переважання продуктів, що утворює індикатор, а отже і забарвлення розчину. Індикатори можуть не тільки утворювати продукти реакцій з контрастною зміною забарвлення, а й осадити або кольорові продукти адсорбції на осадах. Титрування з індикатором приваблює простотою, бо не потребує складних приладів - досить візуального спостереження. Вживають і "інструментальні методи титрування", знаходячи координати кінцевої точки за функціональною залежністю між виміряною приладом властивістю і витратою титранту. Наприклад, кінцеву точку ототожнюють зі зломом залежності світлопоглинання, різкою зміною – «стрибком» е.р.с. гальванічного елементу.

Відповідно до типу реакцій, на яких ґрунтується титриметричне визначення, титриметричні методики поділяються на декілька груп. Для кожної з них є характерними вибір титрантів, типові індикатори, тощо.

Лабораторна робота № 1

Йодометричне визначення загального вмісту сульфідів і сірководню

Сірководень може міститися у воді у вигляді недисоційованих молекул H_2S , йонів гідросульфиду HS^- і дуже рідко йонів S^{2-} . Співвідношення між вмістом цих форм визначається величиною рН води, у меншій мірі температурою і загальним солевмістом.

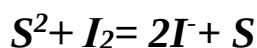
Наявність сірководню у воді є показником її сильного забруднення органічними речовинами. Для водоймищ санітарно-побутового та рибогосподарського користування наявність сірководню та сульфідів у воді недопустима.

Результати визначення сульфідів виражають у мг $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$.

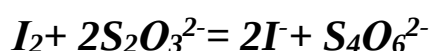
Сірководень – це летка і нестійка сполука, яка легко окиснюється, тому його визначення необхідно проводити одразу після відбору проби води. Якщо це неможливо, то застосовують фіксацію проб.

Сутність методу

Сірководень окиснюють до сірки в кислому середовищі надлишком йоду



Надлишок йоду, що не прореагував з сульфідом, визначають титруванням із натрій тіосульфатом



Йодометричне визначення використовується в двох варіантах (А і Б). У першому (А) розчинні сульфідні осаджують ацетатами Cd^{2+} або Zn^{2+} .



або



Осад фільтрують, розчиняють у кислоті і проводять йодометричне визначення.

В другому методі (Б) виділений кислотою сірководень переводять струменем азоту з пробки в поглинаючий розчин натрій гідроксиду з гліцерином. Потім визначають сірководень у цьому розчині йодометрично.

Чутливість варіанта А становить 0,5 мг H_2S /л, а варіанта Б – 0,05 мг H_2S /л.

Визначенню за варіантом А заважає наявність у воді розчинених органічних і неорганічних речовин, які реагують з йодом.

Визначенню за варіантом Б заважає наявність сульфідів, тіосульфатів та ціанідів, які при дії кислоти утворюють SO_2 та HCN .

Реактиви

1. Кислота хлороводнева (1:1).
2. Кадмій ацетат або цинк ацетат, 10 % розчин.
3. Натрій тіосульфат, 0,0200 моль/л, 0,1000 моль/л.
4. Йод, 0,0200 моль/л, 0,1000 моль/л.
5. Крохмаль, 0,5 % розчин.
6. Натрій гідроксид, 25 % розчин.

Методика визначення

Склянку певної ємкості наповнюють пробкою води по вінця і на місці відбору пробки піпеткою додають на дно склянки 1 мл 10 % розчину кадмій ацетату або цинк ацетату і 0,5 мл 25 % розчину натрій гідроксиду

на кожні 100 мл проби. Склянку закривають так, щоб під пробкою не залишалося повітряних пухирців, перемішують і залишають на добу, потім аналізують.

Склянку з утвореним осадом відкупорюють. Сифоном відсмоктують приблизно половину прозорої рідини, яку у випадку потреби фільтрують через скляний фільтр для уловлювання слідів сульфідів.

В окрему склянку додають 5-20 мл 0,02 моль/л або 0,1 моль/л розчину йоду залежно від вмісту сульфідів, 10 мл хлороводневої кислоти, виливають при перемішуванні залишок рідини з осадом із склянки, витримують 5 хв у темному місці, надлишок йоду титрують 0,0200 моль/л або 0,1000 моль/л розчином натрій тіосульфату до жовтого забарвлення. Додають крохмаль і дотитровують до знебарвлення розчину. Одночасно визначають об'єм розчину натрій тіосульфату, що витрачається на об'єм розчину доданого до проби йоду.

Якщо каламутна рідина була профільтрована через скляний фільтр, як було вказано вище, тоді сліди сульфідів, що залишилися на фільтрі, визначають способом, описаним нижче (їх титрують 0,0200 моль/л розчином йоду і витрачений об'єм розчину йоду додають до витрати його на титрування основної частини осаду проби).

У присутності розчинених сполук, що реагують із йодом, увесь вміст склянки необхідно профільтрувати через скляний фільтр. Якщо частинки осаду, що прилипли до стінок склянки, не можна кількісно змити, то доливають у склянку приблизно 30 мл дистильованої води, 5 мл 0,0200 моль/л розчину йоду і 10 мл розведеної соляної кислоти, витримують 5 хв у темноті, потім титрують надлишок йоду 0,0200 моль/л розчином тіосульфату по крохмалю. Підсумовують витрачений

обсяг розчину йоду й обсяг розчину йоду, що пішов на титрування основної частини проби. У широкогорлу колбу для титрування поміщають тигель з осадом, додають приблизно 30 мл дистильованої води, 5-20 мл 0,020 моль/л або 0,100 моль/л розчину йоду та 10 мл розчину хлороводневої кислоти (розведеної). Перемішування сприяє розчиненню осаду. Колбу прикривають годинниковим склом та лишають у темному місці на 5 хв. Потім титрують надлишок йоду 0,020 моль/л або 0,100 моль/л розчином натрій тіосульфату за крохмалем до знебарвлення. Одночасно проводять холостий дослід.

Обробка експериментальних даних

Концентрацію сульфід-іонів та сірководню у мг H_2S /л обчислюють по двох варіантах за формулою

$$X = \frac{(a-b) \cdot k \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 17,04 \cdot 1000)}{V - V_1} = \frac{(a-b) \cdot k \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 17040}{V - V_1},$$

де a – об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату, що витрачається на титрування доданого розчину йоду, мл; b – об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату, витрачений на титрування надлишку йоду, мл; K – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину натрій тіосульфату чітко до 0,1000 моль/л або 0,0200 моль/л; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрація титрованого розчину натрій тіосульфату, моль/л ; V – місткість склянки для проби, мл; V_1 – об'єм доданих консервуючих реактивів , мл; 17,04 – еквівалент H_2S .

Лабораторна робота № 2

Йодометричне визначення розчиненого кисню за Вінклером

Вода при контакті з повітрям насичується киснем, рівноважна концентрація якого залежить від атмосферного тиску, температури та концентрації розчинених у воді солей. Вміст кисню має велике значення при оцінці якості поверхневих вод і коливається в більшості випадків у межах 6 – 10 мг/л. Однак у сильно забруднених водах концентрація кисню може зменшитися майже до нуля, а в період інтенсивного фотосинтезу при «цвітінні» води досягти величини 15 – 16 мг/л у поверхневих шарах води.

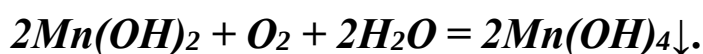
Вміст розчиненого кисню визначають переважно в чистих і стічних водах, що пройшли процес хімічної або біохімічної очистки перед спуском їх у водойми. Вміст кисню необхідно визначати також у стічних водах, що не піддаються очищенню, якщо незначний вміст домішок припускає їх безпосередній скид у водойми. Його вміст у стічній воді використовується для оцінки її корозійних властивостей і є частиною аналізу при визначенні біохімічного споживання кисню (БСК) стічної води.

Розчинений кисень визначають у воді титри метрично йодометричним методом Вінклера. Визначення проводять одразу після відбору проби води. Аналіз складається з двох етапів: фіксації розчиненого кисню, яку необхідно провести на місці відбору проби

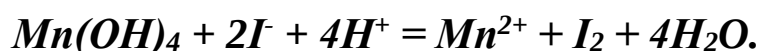
води, і титрування, яке можна виконувати через деякий час у стаціонарних умовах.

Сутність методу

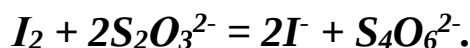
Титриметричне визначення розчиненого у воді кисню йодометричним методом за Вінклером ґрунтується на його взаємодії з манган (II) гідроксидом у лужному середовищі:



При цьому відбувається фіксація кисню. Утворений осад $Mn(OH)_4$ розчиняють у надлишку сірчаної кислоти і йодиду калію, при цьому відбувається реакція:



Йод, що виділився, титрують розчином натрій тіосульфату у присутності крохмалю як індикатора



За кількістю витраченого на титрування натрій тіосульфату розраховують вміст кисню у воді. Мінімальна кількість кисню, яку можна визначити цим методом, дорівнює 0,05 мгО/л.

Реактиви

1. Кисневі склянки з притертими пробками
2. Манган (II) сульфат, 48 % розчин.
3. Калій гідроксид, використовують один із наступних розчинів:

-Суміш калій гідроксиду з натрій азидом, 70 % розчин. Розчиняють 700 г КОН у 700 мл дистильованої води; окремо розчиняють 10 г натрій

азиду в 40 мл дистильованої води; змішують обидва розчини і доводять дистильованою водою до 1 л;

-Суміш калій гідроксиду, калій йодиду й натрій азиду. Розчиняють 700 г КОН і 150 г KI у 700 мл дистильованої води, окремо розчиняють 10 г натрій азиду в 40 мл дистильованої води, змішують обидва розчини і доводять до 1л дистильованою водою.

4. Сульфамінова кислота або карбамід, 40 % розчин.
5. Сульфатна кислота (ч. д. а.) (1:4)
6. Калій йодид, 15 % розчин,
7. Натрій тіосульфат, 0,0250 моль/л.
8. Крохмаль, 0,5 % розчин.

Методика визначення

Калібровка кисневих склянок. Суху склянку з пробкою зважують з точністю до 0,01 г. Потім заповнюють її по вінця дистильованою водою і закривають пробкою так, щоб не залишалось пухирців повітря, витирають і знову зважують. Об'єм склянки V в мл розраховують за формулою

$$V = (m_1 - m_2)/\rho,$$

в якій m_1 та m_2 – відповідно маса склянки з водою та без неї, г; ρ – густина води при температурі зважування, г/см³.

Заповнюють склянку природною водою до вінця, щоб на внутрішній поверхні не залишилось пухирців повітря, вводять 2 мл розчину манган сульфату. Наповнену цим розчином піпетку занурюють до самого дна кисневої склянки, відкривають верхній її кінець і повільно виймають піпетку (використовують спеціальну піпетку з довгим носиком). Потім іншою піпеткою наливають 2 мл розчину калій гідроксиду з азидом або

розчину калій гідроксиду з йодидом й азидом, або ж (коли азид замінюють сульфаміною кислотою або карбамідом) розчину тільки калій гідроксидом. У цьому випадку кінець піпетки підводять тільки під рівень проби в шийці кисневої склянки. Потім склянку обережно закривають пробкою так, щоб під пробкою не залишалося пухирців повітря. При цьому зі склянки виливається 4 мл аналізованої води, тобто стільки, скільки налили в склянку реактивів. На цю витрату вносять при розрахунку відповідну поправку.

Закриту пробкою склянку декілька разів перевертають наверх дном і навпаки для перемішування її вмісту. При цьому утворюється осад манган(II) гідроксиду, який частково окиснюється до манган(IV) гідроксиду розчиненим у воді киснем. Осад залишають відстоюватись протягом 10 хв, додають піпеткою 10 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти і, якщо азиду натрію не вводили, 0,15 мл 40 % розчину сульфамінової кислоти або карбамід.

Кисневу склянку знову закривають пробкою (на рідину, що виливається при цьому, не звертають увагу) і, перевертаючи, перемішують її вміст. Потім переливають розчин зі склянки у колбу для титрування й обполіскують склянку дистильованою водою, зливаючи в ту ж колбу. Якщо на початку визначення для фіксації кисню застосовували розчин лугу без йодиду, то доливають ще 2 мл розчину йодиду калію. Через 5 хв титрують йод, що виділився, розчином натрій тіосульфату до жовтого забарвлення. Потім доливають 1-2 мл розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

Обробка експериментальних даних

Вміст розчиненого кисню, мгО/л

$$X = \frac{a \cdot k \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 8 \cdot 1000}{V_1 - V_2} = \frac{a \cdot k \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 8000}{V_1 - V_2},$$

де а – об'єм розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування, мл;

К – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину тіосульфату до 0,0250 моль/л; V_1 – об'єм кисневої склянки, мл; V_2 – загальний об'єм реактивів, доданий у кисневу склянку при фіксації кисню, мл; 8 – молярна маса еквівалентного кисню.

Ступінь насичення води киснем (У) у масових частках (%) визначають за

формулою:

$$Y = \frac{C_1}{C_2} \cdot 100,$$

де C_1 – рівноважна концентрація кисню у воді, мгО/л, C_2 – рівноважна концентрація кисню при даній температурі, таблична величина. Поправка на атмосферний тиск враховується за формулою

$$C_u = C_p \cdot P / 760$$

де C_u – шукана рівноважна концентрація кисню при тиску Р, мг/л; C_p – рівноважна концентрація кисню (мг/л) для даної температури води (табличні дані); Р – атмосферний тиск, мм рт. ст.

Лабораторна робота № 3

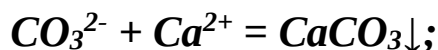
Визначення загального вмісту усіх форм вуглецю діоксиду

CO₂ звичайно є наявним у всіх природних водах. Він зустрічається у вигляді недисоційованої форми, гідрокарбонат- і карбонат-іонів.

Розчинений газоподібний CO_2 у воді частково гідратує, створюючи малодисоційовану кислоту карбонатну H_2CO_3 . Ця форма називається вільним діоксидом вуглецю. Частки CO_2 , які містяться в гідрокарбонат- і карбонат-іонах називаються бікарбонатним і карбонатним діоксидом вуглецю, сумарний вміст усіх трьох форм CO_2 – загальним діоксидом вуглецю. Співвідношення різноманітних форм CO_2 у воді знаходиться в залежності від рН.

Сутність методу

Розчин солі кальцію осаджує в лужному середовищі усі форми діоксиду вуглецю у вигляді кальцій карбонату



Осад фільтрують та визначають CO_2 методом зворотного титрування після розчинення кальцій карбонату CaCO_3 у титрованому розчині кислоти.

Метод призначений для визначення концентрації, що перевищує 100мг загального CO_2 на 1л води.

Впливи, що заважають, дуже численні, тому що крім CO_2 осаджуються разом з ним і титруються багато інших сполук. Ці заважаючи впливи звичайно не беруть до уваги, тому результати повинні вважатися орієнтованими.

Реактиви

1. Кальцій хлорид, лужний розчин. Розчиняють 400 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (або 200г CaCl_2) у 500 мл свіжопрокип'яченої дистильованої води, додають 100 мл концентрованого розчину амоніаку і доводять до 1л свіжоприготованою дистильованою водою.

2. Кислота хлороводнева, 1,000 моль/л.
3. Натрій гідроксид, 1,000 моль/л.
4. Метиловий оранжевий, 0,05 % водний р-н.

Методика визначення

У широку конічну колбу місткістю 750-1000 мл відмірюють піпеткою 10-100мл проби, розбавляють її свіжопрокип'яченою та охолодженою дистильованою водою до об'єму біля 400 мл та додають 10 мл розчину кальцій хлориду. Колбу закривають бунзеновським клапаном та нагрівають суміш приблизно 2 години на водяній бані. Вміст колби фільтрують через скляний фільтр під вакуумом або через паперовий фільтр середньої щільності (біла стрічка). Осад на фільтрі промивають кип'яченою гарячою дистильованою водою до зникнення у фільтраті лужної реакції. Скляний або паперовий фільтр із промитим осадом знову поміщають у колбу, в якій здійснювалося осадження, додають 50 мл розчину кислоти хлороводневої з концентрацією 1,0000 моль/л та 2 краплі метилового оранжевого. Суміш перемішують та титрують розчином натрію гідроксиду з концентрацією 1,000 моль/л до жовтого забарвлення індикатору.

Обробка експериментальних даних

Вміст загального діоксиду вуглецю, мг CO_2 /л розраховують

$$X = \frac{(ak_1 - bk_2) \cdot 22 \cdot 1000}{V},$$

де а – об'єм доданого розчину HCl з концентрацією 1,0000 моль/л, мл;

k_1 – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину HCl чітко до 1 моль/л; b – витрачений об'єм розчину NaOH концентрацією 1 моль/л, мл;

k_2 – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації NaOH чітко до 1 моль/л; V – об'єм проби, взятої на аналіз, мл; 22–молярна маса еквіваленту CO_2 .

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

Фотометричний аналіз ґрунтується на переведенні компоненту, що визначається, у розчинну сполуку, яка поглинає світло. Кількість отриманого продукту реакції виявляють за інтенсивністю світлопоглинання забарвленого розчину. Залежність світлопоглинання розчинів від концентрації забарвлених речовин та товщини світло поглинаючого шару відома як закон Бугера – Ламберта – Бера: *оптична густина розчинів за інших рівних умов прямо пропорційна концентрації речовини і товщині світло поглинаючого шару*

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

де D – оптична густина розчину; ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, який залежить від природи забарвленої речовини, довжини хвилі, температури розчину; C – концентрація речовини, яка поглинає світло; l – товщина поглинаючого шару.

Оптична густина розчину має лінійну залежність від концентрації забарвленої речовини при сталих ε і l . Ця залежність виконується лише для монохроматичного випромінювання і за відсутності в системі побічних процесів.

Колір розчину обумовлений нерівномірним поглинанням їм окремих ділянок спектру видимого світла. Залежність оптичної густини або молярного коефіцієнту світлопоглинання розчину від довжини хвилі падаючого світла називається *спектром поглинання* (рис.1).

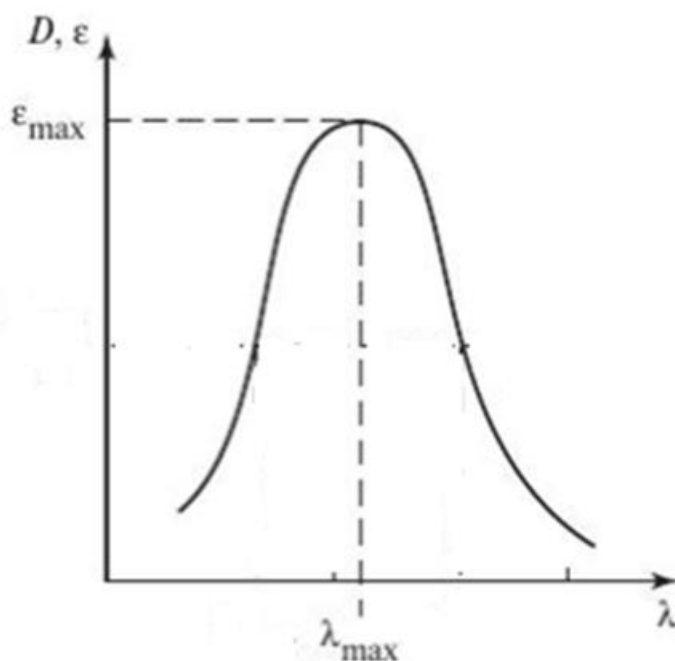


Рисунок 1– Спектр поглинання

Максимум світлопоглинання багатьох забарвлених сполук знаходиться у видимій області спектра (наприклад, розчин калій перманганату), деяких – в ультрафіолетовій області (наприклад, розчини калій хромату та калій біхромату). Довжину хвилі, яка відповідає максимуму світлопоглинання, прийнято позначати $\lambda_{\max}$.

Спектри поглинання дозволяють вибрати оптимальну довжину хвилі для аналітичних вимірювань (підвищення чутливості, точності аналітичних вимірювань, позбавлення впливу сторонніх йонів). Найбільша величина молярного коефіцієнта світлопоглинання, отже і найбільша чутливість визначення, відповідає максимуму світлопоглинання.

Фотоколориметричні методи дозволяють проводити визначення різних компонентів з чутливістю близько $10^{-6} - 10^{-9}$ моль/дм³. Основні

вимоги до реакцій, які лежать в основі фотоколориметричних методів аналізу такі:

- відповідність до закону Бугера-Ламберта-Бера;
- утворені забарвлені сполуки протягом деякого часу, достатнього для вимірювання, мають бути стабільні;
- сторонні речовини, які реагують з доданими реактивами чи речовиною, що визначається, з утворенням забарвлених сполук, повинні бути відсутні.

До обмежень фотометричних методів слід віднести залежність багатьох кольорових реакцій від кислотності середовища. Методи визначення концентрації забарвленої речовини поділяють на *візуальні* (колориметричні) і *фотоколориметричні*.

Серед візуальних методів найчастіше використовують *метод шкали* (стандартних серій) і *колориметричного титрування*. Метод шкали полягає в порівнянні забарвленої після додавання реактиву проби з відповідно забарвленими еталонами в пробірках чи нанесеними на скло. Цей метод зручний для польової практики.

Метод колориметричного титрування полягає в тому, що в дві однакові градуйовані пробірки вносять однакові кількості реактивів, які викликають забарвлення реактивів. В одну з них додають деяку кількість досліджуваної проби, а в іншу – стандартний розчин компонента, що визначається. Об'єм при цьому зрівнюється дистильованою водою. Після зрівняння забарвлень у пробірках вміст компонента в пробі визначають за формулою

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_x}$$

де V_x і $V_{\text{ст}}$ – об'єми досліджуваного і стандартного розчинів;

$C_{\text{ст}}$ – концентрація компонента, який визначається, в стандартному розчині.

При фотоколориметричному визначенні концентрацій забарвлених речовин найчастіше використовують метод калібрувального графіка і метод добавок, які ґрунтуються на пропорційній залежності між інтенсивністю забарвлення (тобто концентрацією) досліджуваної речовини і величиною фотострумів фотоелемента приладу.

За *методом калібрувального графіка* (аналогічно методу шкали) готується серія стандартних забарвлених розчинів, а потім за допомогою фотоелектроколориметра вимірюється їх оптична густина. За отриманими даними будується графік залежності оптичної густини від концентрації речовини. Вимірюючи й надалі оптичну густина досліджуваного розчину, за графіком знаходять вміст компонента, що визначається.

Метод добавок використовується для визначення дуже незначних кількостей речовин і є більш точним, ніж метод калібрувального графіка. За цим методом готують два розчини: стандартний і досліджуваний. Для цього в дві колбочки поміщують певну кількість реактиву і стандартного розчину. В одну з колбочок приливають досліджуваний розчин. Зрівнюють об'єми обох розчинів дистильованою водою і вимірюють їх оптичні густини. Між оптичними густинами розчинів і їх концентраціями має місце залежність

$$\frac{D_{\text{ст}}}{D_x} = \frac{C_x}{C_{\text{ст}} + C_x}.$$

Використовуючи фотометричні методи, завжди слід пам'ятати, що на забарвлення досліджуваних розчинів та її інтенсивність впливає багато факторів: температура розчину, наявність сторонніх речовин, рН.

Лабораторна робота № 4

Фотометричне визначення йонів амонію та амоніаку

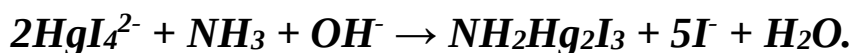
Для визначення загальної кількості амоніаку у формі амонійного азоту використовують фотометричні методи аналізу.

Якщо воду не аналізують одразу після відбору проб, то їх консервують, додаючи 1 мл концентрованої сульфатної кислоти або 2-4 мл хлороформу на 1 л води.

Результати виражають у ммоль/л або мг/л йонів NH_4^+ .

Сутність методу

У лужному середовищі амоніак взаємодіє з тетрайодомеркуратом (II) калію, утворюючи різноманітні жовто-коричневі сполуки, які випадають в осад або (за малих концентрацій) переходять у колоїдний стан. В умовах фотометричного визначення реакція в основному проходить за рівнянням



Вміст азоту, ртуті та йодиду в осаді виражається відношенням 1:2:3, проте можлива присутність в осаді й інших сполучень ($\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{I}$ і ін.). Деяка невизначеність складу сполуки, яка утворюється, потребує точного дотримання умов проведення визначення як при аналізі проби, так і при побудові градуовального графіку.

Чутливість визначення дорівнює 0,05 мг NH_4^+ /л, що значно нижче від ГДК. Без розведення можна визначити не більше 4 мг NH_4^+ в 1 л води.

Безпосередньому визначенню амоніаку у воді без його попереднього відгону заважає така велика кількість речовин, що рекомендувати використовувати цей метод без відгону можна лише для аналізу природних вод, питної води і лише деяких стічних вод. У присутності амінів, хлорамінів, ацетону, альдегідів, спиртів та деяких інших органічних сполук, які взаємодіють з реактивом Неслера, визначення амоніаку без відгонки неможливе.

Вплив твердості води усувають додаванням сегнетової солі або комплексону III. Велику кількість заліза, сульфідів та каламутність води усувають за допомогою солі цинку. Вплив хлору позбуваються додаванням розчину натрій тіосульфату або натрій арсеніту.

Реактиви

1. Усі реактиви, використовувані при попередньому відгоні аміаку.
2. Реактив Неслера.
3. Стандартний розчин хлориду амонію.

Основний розчин. Розчиняють у безаміачній дистильованій воді 296,5 мг безводного хлориду амонію NH_4Cl , висушеного при 100 °C, і розводять такою ж водою до 1000 мл; 1,00 мл одержаного розчину містить 100 мкг NH_4^+ .

Робочий розчин. Розбавляють безаміачною дистильованою водою 5 мл основного стандартного розчину до 100 мл; 1 мл отриманого розчину містить 5 мкг NH_4^+ .

Методика визначення

До 50,00 мл вихідної проби, або до 50,00 мл освітленої проби, чи до меншого її об'єму, доведеному до 50,00 мл бідистилятом, додають 1-2 краплі комплексону III або сегнетової солі та суміш старанно перемішують. При аналізі дуже жорстких вод необхідно додати 0,5-1,0 мл 50 % розчину комплексону III або 50 % розчину сегнетової солі. Потім додають 1,0 мл реактиву Неслера і добре перемішують. Через 10 хв вимірюють оптичну густину при $\lambda = 425$ нм на фоні холостого розчину. Забарвлення суміші не повинно змінюватися протягом 30 хв.

Концентрацію NH_4^+ знаходять за градувальник графіком.

Побудова градувального графіка. У мірні колби місткістю 50,00 мл послідовно додають 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0, ... 40,0 мл робочого стандартного розчину хлориду амонію і об'єм доводять бідистилятом до позначки. Одержані розчини з концентрацією 0,0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 . . . 4 мг/л йонів амонію, обробляють описаним вище способом і будують градувальний графік залежності оптичної густини розчинів від концентрації амоніаку, враховуючи холостий дослід.

Обробка експериментальних даних

Концентрацію йонів амонію NH_4^+ , мг/л, обчислюють за формулою

$$X = \frac{C \cdot 50}{V},$$

де С – знайдена концентрація NH_4^+ , мг/л; V – об'єм проби, взятої для аналізу, мл; 18,04 – молярна маса еквіваленту NH_4^+ ; 50,00 – об'єм проби, мл.

Лабораторна робота № 5

Фотометричний метод визначення нітритів із сульфаніловою кислотою і α -нафтиламином

Нітрита визначають фотометричним методом з реактивом Гріса, який являє собою суміш сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну. Нітрита є нестійкими сполуками, тому їх необхідно визначати одразу після відбору проб води. Якщо це неможливо, пробу консервують додаванням 1 мл концентрованої сульфатної кислоти або 2-4 мл хлороформу на 1 л відібраної проби. Можна також охолоджувати пробу води до 3-4 °С.

Результати аналізу виражають у мг/л або ммольх/л нітрит-іонів.

Сутність методу

У кислому розчині нітрита взаємодіють з первинними амінами з утворенням солей діафонію. При подальшому їх сполученні з ароматичними сполуками, що містять амінні та гідроксогрупи, утворюється азобарвник, концентрацію якого визначають фотометрично. Для визначення нітрит-іонів у водах запропоновано метод, який ґрунтується на діазотуванні сульфанілової кислоти присутніми у пробах води нітритами і взаємодії утвореної солі діафонію з α -нафтиламином, що спричинює утворення червоно-фіолетового барвника



Чутливість визначення становить 0,002 мг NO_2^- /л.

Визначенню нітритів заважають завислі речовини та каламутність води, тому пробу перед аналізом фільтрують. При необхідності проби освітлюють за допомогою гідроксиду алюмінію. Заважають сильні окисники і відновники. Залізо (III), ртуть (II), срібло, вісмут, свинець, золото (III), хлороплатинати та метаванадати в умовах визначення випадають в осад. Йони міді (II) знижують результати аналізу внаслідок каталітичної дії на розклад діазотованої сульфанілової кислоти.

Для забарвлених вод необхідно проводити холостий дослід, в якому до окремої проби води приливають тільки розчин сульфанілової кислоти. Отримане значення оптичної густини віднімають від оптичної густини досліджуваної проби.

Інтенсивність забарвлення зростає за законом Бера в межах 10-600 мкг/л у розрахунку на NO_2^- (від 3 до 160 мкг/л у розрахунку на азот) при товщині шару рідини в кюветі 1 см., $\lambda = 530$ нм. Молярний коефіцієнт поглинання $\epsilon = 3,3 \cdot 10^4$.

Недолік методу складається в тому, що α -нафтиламін отруйний. Тому при роботі з цим реактивом варто остерігатися попадання рідини в рот при набиранні її в піпетку, а також уникати зіткнення реактиву зі шкірою рук.

Оскільки при збереженні проби можливе бактеріальне перетворення нітритів у нітрати або в амоніак, визначення нітритів треба здійснювати як вимога швидше після відбору проби. Пробу можна консервувати на 1-2 дня додаванням 40 мг/л HgCl_2 та збереженням при 4 °С. Ні в якому разі з метою консервації не слід вносити кислоту .

Реактиви

1. Сульфанілова кислота, розчин. Розчиняють 600 мг сульфанілової кислоти в 70 мл гарячої дистильованої води, прохолоджують, додають 20 мл концентрованої соляної кислоти, розводять до 100 мл дистильованою водою і старанно перемішують.

2. Гідрохлорид α -нафтиламіну, розчин. Змішують 600 мг гідрохлориду α -нафтиламіну з 1 мл концентрованої хлороводневої кислоти і розводять дистильованою водою до 100 мл.

3. Розчин натрій ацетат, 2 моль/л.

4. Стандартний розчин натрій нітриту.

Основний розчин. Розчиняють 0,1500 г NaNO_2 (ч.д.а.), висушеного при 105 °С, у дистильованій воді і доводять водою до 1000,0 мл. Розчин консервують додаванням 1 мл хлороформу і зберігають у холодному місці; він стійкий протягом 1 місяця. У 1 мл розчину міститься 100 мкг NO_2^- .

Робочий розчин I. Розбавляють 100,0 мл основного розчину дистильованою водою в мірній колбі на 1000,0 мл. 1 мл розчину містить 10 мкг NO_2^- .

Робочий розчин II. Розбавляють 50,0 мл робочого розчину I дистильованою водою до 1000,0 мл. У 1 мл розчину міститься 0,5 мкг NO_2^- .

Робочі розчини I і II повинні бути свіжоприготовані

5. Кислота хлороводнева, розведена 1:3.

Методика визначення

Аналізовану воду нейтралізують до рН 7 і, якщо з'явиться осад або каламуть, фільтрують через мембранний фільтр №1 (розведення враховують при розрахунку результату визначення).

У конічну колбу місткістю 100 мл поміщають 50 мл аналізованої води (або фільтрату після відділення осаду, або менший об'єм, але розведений до 50 мл дистильованою водою). У відібраному обсязі повинно бути від 0,6 до 30 мкг NO_2^- . Додають 1,0 мл розчину сульфанілової кислоти і старанно перемішують. Значення рН отриманої суміші повинно бути біля 1,4. Дають постояти від 3 до 10 хв, після доливають 1,0 мл розчину α -нафтіламіну, 1,0 мл розчину ацетату натрію та перемішують. Отриманий забарвлений розчин повинний мати рН 2,0-2,5. Через 10-30 хв визначають його оптичну густину при $\lambda = 530$ нм, у кюветах із товщиною шару рідини 1 або 5 см у залежності від концентрації. Одночасно здійснюють холостий дослід із 50 мл дистильованої води й одержаний у холостому досліді розчин використовують як розчин для порівняння при вимірюванні оптичної густини. Результати визначення знаходять за градувальним графіком.

Побудова градувального графіка.

У мірні колби на 50 мл вводять 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; . . . 30 мл стандартного розчину, що містить 0,5 мкг NO_2^- /мл, розводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Далі продовжують, як при аналізі проби. За результатами вимірювання оптичної густини будують градувальний графік та здійснюють відповідні розрахунки по вмісту нітрит-іонів в аналізованій пробі води.

Лабораторна робота № 6

Фотометричний метод визначення нітратів з натрій саліцилатом

Сутність методу

У середовищі концентрованої сірчаної кислоти нітрат-іони реагують із саліцилатом натрію, створюючи суміш 3-нітросаліцилової та 5-нітросаліцилової кислот, солі яких у лужному середовищі мають жовте забарвлення. Без розведення або концентрування нітрат-іони можна визначити в концентраціях від 0,1 до 20 мг/л.

Заважають визначенню забарвлені органічні речовини. Їх можна попередньо видалити обробкою проби суспензією гідроксиду алюмінію. Якщо ж забарвлені речовини утворюються під дією сірчаної кислоти на залишок після випарювання, цей метод визначення нітратів застосовувати не можна. Хлориди заважають визначенню при концентрації, яка перевищує 200 мг/л. Їх можна видалити обробкою проби сульфатом срібла. Залізо заважає в кількостях що перевищують 5 мг/л. Його видаляють суспензією гідроксиду алюмінію. Нітрити заважають визначенню, якщо їхня кількість перевищує 2 мг/л. У цьому випадку їх видаляють випарюванням проби на водяній бані у присутності 0,05 г сульфату амонію.

Реактиви

1. Саліцилат натрію, 0,5%, свіжоприготований водний розчин.
2. Сірчана кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$.

3. Розчин гідроксиду натрію і сегнетової солі. Розчиняють 400 г гідроксиду натрію (ч.д.а.) і 60 г сегнетової солі (ч.д.а.) у дистильованій воді і після охолодження розводять до 1 л.

4. Стандартний розчин нітрату калію.

Основний розчин. Розчиняють 0,1631 г KNO_3 (ч.д.а.), висушеного при 105 °С, у дистильованій воді, додають 1 мл хлороформу та розводять водою до 1,0 л; у 1 мл цього розчину міститься 100 мкг NO_3^- .

Робочий розчин. Розбавляють 10 мл основного розчину дистильованою водою в мірній колбі на 100,0 мл; 1 мл отриманого розчину містить 10 мкг NO_3^- . Застосовують тільки свіжоприготований розчин.

5. Гідроксид алюмінію, суспензія.

Методика визначення

Якщо аналізована вода містить забарвлені органічні речовини, відбирають 150 мл проби, додають 3 мл суспензії гідроксиду алюмінію, старанно перемішують, залишають на декілька хвилин і відфільтровують, відкидаючи перші порції фільтрату. До 20 мл фільтрату (або початкової проби, якщо обробку гідроксидом алюмінію не здійснювали) додають 2 мл розчину саліцилату натрію і випаровують у фарфоровій чашці на водяній бані досуха. Після охолодження сухий залишок змочують 2 мл сірчаної кислоти і залишають на 10 хв. Потім вміст чашки розбавляють 15 мл дистильованої води, доливають 15 мл розчину їдкого натру і сегнетової солі, переносять кількісно в мірну колбу місткістю 50 мл, обмиваючи стінки чашки дистильованою водою, прохолоджують до кімнатної температури, доводять дистильованою водою до мітки й утриманий забарвлений розчин фотометрують при

довжині хвилі 410 нм в кюветі з товщиною шару, щоб оптична густина не перевищувала 1,50. Розчин порівняння – холостий дослід. Протягом 10 хв після додавання їдкого натру забарвлення не змінюється.

Результати визначення знаходять за градуовальник графіком, для приготування якого відбирають 0,0; 0,5; 1,0; 20,0 мл робочого стандартного розчину нітрату калію, у 1 мл якого міститься 10 мкг NO_3^- . Доводять дистильованою водою до 20 мл і здійснюють визначення, як зазначено вище. Будують градуовальник графік у координатах оптична густина – концентрація нітрат-іонів і визначають вміст нітрат-іонів в аналізованій воді (мг/л).

Лабораторна робота № 7

Фотометричний метод визначення нікелю з диметилгліоксिमом

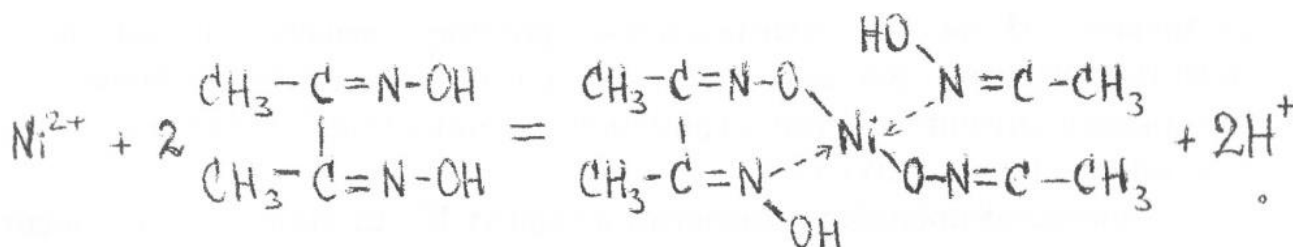
Нікель в природних водах визначають фотометричним методом з диметилгліоксिमом при його концентрації 0,2-5 мг/л. Проби консервують додаванням 2-5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л води. Для визначення нікелю у розчиненій і нерозчиненій формах пробу води перед консервацією фільтрують і визначають нікель у нефільтрованій та профільтрованій пробах відповідно. При наявності у воді ціанідів пробу не консервують.

Результати аналізу виражають у мг $\text{Ni}/\text{л}$.

Сутність методу

Йони нікелю у слабкоамонійному середовищі в присутності окисника реагують з диметилгліоксिमом з утворенням розчинної

комплексної сполуки, забарвленої у рожево-червоний колір. Склад комплексу відповідає співвідношенню компонентів Ni^{2+} : диметилгліоксим : окисник 1:2:2.



Механізм реакції однозначно не встановлений. Проте вважають, що утворюється сполука, у якій нікель має ступінь окиснення +3. Оптичну густину розчину забарвленого комплексу вимірюють при 540 нм.

Визначенню нікелю заважають йони заліза, хрому і міді, які необхідно попередньо видалити з розчину. Для видалення заліза до 100 мл проби додають 2 мл 3 % розчину пероксиду водню і при нагріванні розчину осаджують ферум (III) гідроксид амоніаком. Осад відфільтровують.

Хромати і дихромати відновлюють, додаючи кілька краплин етанолу після підкислення проби сірчаною кислотою. Далі осаджують хром (III) розчином амоніаку (1:4) і відфільтровують осад.

Мідь видаляють з проби, пропускаючи сірководень після підкислення до рН 2 хлороводною кислотою. Осад відфільтровують, надлишок сірководню видаляють із розчину кип'ятінням.

Реактиви

1. Диметилгліоксим, 1,2% водний розчин.
2. Персульфат амонію, свіжоприготований 5% водний розчин.

3. Аміак, концентрований ($\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$) і розведений (2 : 3).
4. Тартрат калію - натрію, 20% розчин.
5. Персульфат амонію (ч.д.а.).
6. Гідрохлорид гідроксиламіну, 10% розчин.
7. Хлороформ (х.ч.).
8. Стандартний розчин солі нікелю, 0,005 мгNi/мл.

Методика визначення

В мірну колбу на 50 мл вносять 25 мл проби води з вмістом 0,01 – 0,25 мг нікелю. Додають 10 мл насиченого розчину бром у і розчин перемішують. Після цього приливають 12 мл концентрованого розчину амоніаку, додають 4 мл 1,2% водного розчину диметилгліоксиму, доводять дистильованою водою до позначки і перемішують. Одночасно проводять холостий дослід з 50 мл дистильованої води.

Через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину по відношенню до холостого при 540 нм у кюветі з товщиною шару в 1 - 5 см залежно від вмісту нікелю. За градуовальним графіком визначають концентрацію нікелю.

Побудова градуовального графіку. У мірні колби на 100 мл вносять від 1,0 до 50,0 мл стандартного розчину солі нікелю з концентрацією 0,005 мгNi/мл, розбавляють до 50 мл і далі діють, як описано вище.

Обробка експериментальних даних

Концентрацію нікелю, мг/л (C_x), обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

де a – кількість нікелю, знайдена за градуовальним графіком, мг;

V – об'єм проби води, мл.

Лабораторна робота № 8

Спектрофотометричне визначення бісмуту у присутності свинцю

Визначення бісмуту в присутності свинцю за допомогою ЕДТА (трилону Б) засновано на використанні області спектру, в якій не спостерігається світлопоглинання комплексом свинцю.

Сутність методу

Бісмут та свинець утворюють з ЕДТА стійкі комплекси, максимуми поглинання яких знаходяться при різних довжинах хвиль. Комплекс свинцю $PbNa_2Y$ максимально поглинає при $\lambda=240$ нм, а комплекс бісмуту $BiNa_2Y$ – $\lambda=265$ нм (рис. 2). Це дозволяє визначити бісмут у присутності свинцю (визначення проводять в УФ області).

Для вимірювання вибирають спектральну область з $\lambda_{\max}=265$ нм, в якій речовина, що визначається (комплекс бісмуту), поглинає випромінювання, а друга речовина (комплекс свинцю) його не поглинає. Концентрацію бісмуту знаходять за калібрувальною кривою або обчислюють за формулою

$$C = \frac{D_{265}}{\epsilon_{265} \cdot l}$$

Концентрацію свинцю знаходять аналогічно за $\lambda_{\max}=240$ нм.

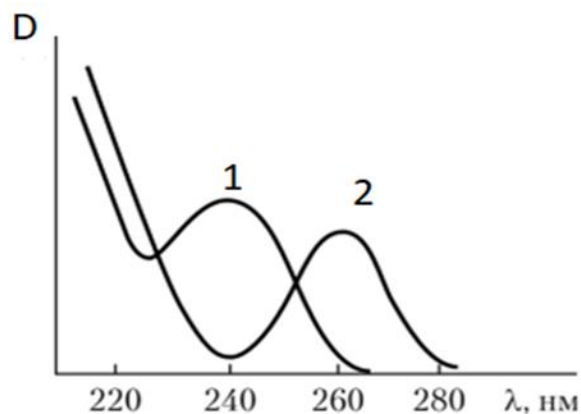


Рисунок 2 – Спектри поглинання комплексонатів свинцю (1) та бісмуту (2)

Реактиви та обладнання

Стандартний розчин бісмуту, 0,1 мг/мл. Наважку 0,1 г бісмуту обробляють HNO_3 , випарюють з 5 мл H_2SO_4 ($\rho=1,84$ г/см³), розбавляють 10% розчином H_2SO_4 до 1 л.

Стандартний розчин свинцю 0,1 мг/мл.

ЕДТА, 0,001 М розчин.

Спектрофотометр.

Кювети 1 см.

Колби мірні, 50 мл.

Методика визначення

Побудова калібрувального графіка. Стандартні розчини бісмуту та свинцю по 2; 3; 3,5; 4 мл поміщають у мірні колби по 50 мл, додають в ці колби по 20 мл 0,001 М розчину ЕДТА, розбавляють водою до мітки, перемішують. Вимірюють оптичні густини розчинів на спектрофотометрі відносно води для бісмуту при $\lambda_{\text{max}}=265$ нм, для

свинцю – при $\lambda_{\max} = 240$ нм у кюветах з товщиною шару 1 см. Будують калібрувальні графіки для цих довжин хвиль.

Досліджуваний розчин, що містить бісмут та свинець у кількості 0,2-0,4 мг, поміщають у колбу на 50 мл, додають 20 мл 0,001 М ЕДТА. Потім вимірюють оптичну густину цього розчину при $\lambda_{\max} = 265$ нм. За калібрувальним графіком визначають концентрацію бісмуту і свинцю в досліджуваному розчині.

У разі одиничного визначення бісмуту та свинцю можна, вимірявши оптичну густину одного еталона при $\lambda_{\max} = 265$ нм та $\lambda_{\max} = 240$ нм, розрахувати коефіцієнт поглинання, наприклад:

$$\epsilon_{265} = \frac{D_{265}}{C(\text{Bi})_{\text{станд.}}} ; \quad \epsilon_{240} = \frac{D_{240}}{C(\text{Pb})_{\text{станд.}}}$$

Знаючи ϵ_{265} та ϵ_{240} та вимірявши оптичну густину досліджуваного розчину при $\lambda = 265$ нм та $\lambda = 240$ нм, визначають концентрацію бісмуту та свинцю в пробі за формулами

$$C(\text{Bi}) = \frac{D_{265}}{\epsilon_{265}} ; \quad C(\text{Pb}) = \frac{D_{240}}{\epsilon_{240}}$$

Лабораторна робота № 9

Визначення фенолів з паранітроаніліном

У природних умовах феноли утворюються внаслідок процесів метаболізму водних організмів та біохімічного розкладу і трансформації

органічних речовин, які відбуваються у воді і донних відкладах. Крім цього, феноли є одним з найбільш поширених забруднювачів, які потрапляють у природні води зі стічними водами.

Феноли поділяються на дві групи: летуї з парою (фенол, крезолі, ксилоли, гваякол, тимол) і нелеткі (резорцин, пірокатехін, гідрохінон). Леткі з парою більш токсичні, мають інтенсивний запах і через те їх допустимі концентрації у водах дуже малі. При аналізі вод в першу чергу визначають вміст летких фенолів і часто цим обмежуються.

Для визначення сумарного вмісту фенолів (груповий показник) використовують гравіметричний метод, а для визначення летких з парою – фотометричний з паранітроаніліном.

Феноли визначають не пізніше, ніж через 4 год після відбору проби води. Якщо аналіз не можна виконати у названий термін, проби консервують і зберігають при температурі 2-4 °С протягом 3-4 діб (леткі феноли) і не більше 2 діб (нелеткі феноли). Леткі з парою феноли консервують додаванням у пробу води 4 г натрій гідроксиду, нелеткі – 1 мл концентрованої сірчаної кислоти на 1 л проби.

Реактиви

1. Вихідний розчин фенолу 2 г/л розводять в 100 разів.
2. Насичений розчин натрій нітрату NaNO_2 .
3. Na_2CO_3 , 5 %-й розчин.
4. CuSO_4 , 10 %-й розчин.
5. HCl , 10 %-й розчин.
6. Паранітроанілін.

Сутність методу

Діазотуваний паранітроанілін в лужному середовищі утворює з леткими фенолами речовини, які мають темне і жовто-буре забарвлення в залежності від концентрації. Леткі феноли відганяють з водяною парою.

Відгін летких фенолів.

При аналізі проб, що містять 1-50 мг/л фенолу, пробу перемішують, розбавляють перед перегонкою таким чином, щоб вміст фенолу був 0,1-1,0 мг/л. У круглодонну колбу поміщають 150 мл проби, додають 10 мл 10 %-го розчину хлороводневої кислоти HCl , 5 мл 10 %-го розчину купрум сульфату CuSO_4 , у приймач наливають 150 мл дистильованої води. Збирають прилад, як показано на рис. 3.

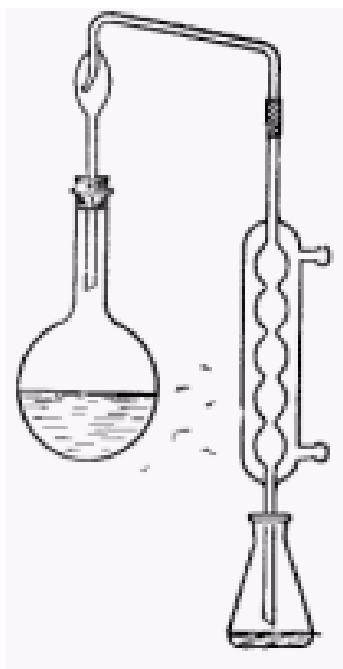


Рисунок 3 – Прилад для відгону фенолів

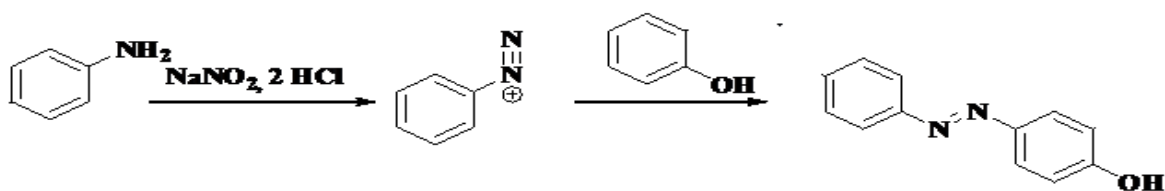
Відганяють феноли, доки у круглодонній колбі лишиться 30 мл вихідного розчину.

Визначенню заважають сірководень, ціаніди, двохатомні феноли, їх видаляють додаванням CuSO_4 . Гомологи фенолів, заміщені в п-положенні, з паранітроаніліном не визначаються.

Метод дозволяє визначити 0,05 мг/л фенолів.

Методика визначення

Діазотування реагенту паранітроаніліну проводять додаванням по одній краплі насиченого розчину NaNO_2 на кожні 5 мл реагенту.



В колбу на 100 мл наливають відповідний об'єм фенолів, доводять до rischi дистильованою водою, потім вміст колби переливають в стакан. Приливають 6-8 мл 5 %-го розчину Na_2CO_3 до утворення лужного середовища, після чого додають 4 мл діазотованого паранітроаніліна, перемішують і через 15 хв визначають оптичну густину розчину ($\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см). Паралельно готують холостий дослід.

Побудова градуувального графіку. У мірні колби на 100 мл вносять від 1,0 до 8,0 мл стандартного розчину фенолу, розбавляють до 100 мл і далі діють, як описано вище. Будують градуувальник графік у координатах оптична густина – концентрація фенолів і визначають вміст фенолів в аналізованій воді (мг/л).

Обробка експериментальних даних

Концентрацію фенолів, мг/л (C_x), обчислюють за формулою

$$X = C \cdot 150 / V,$$

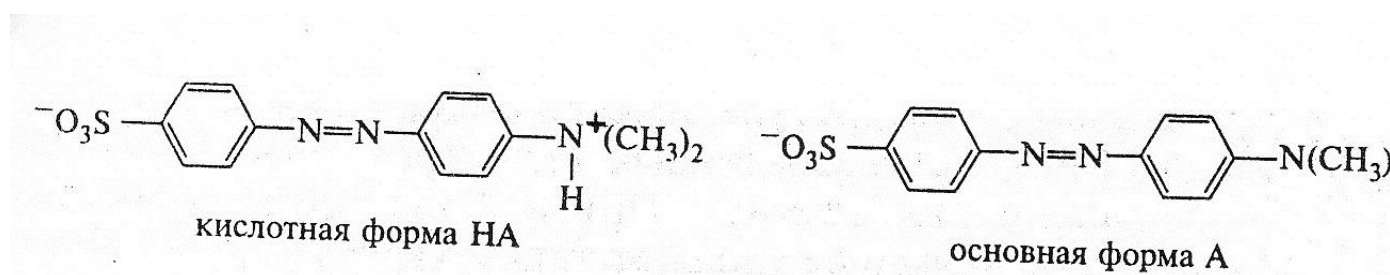
де C – концентрація фенолів за калібрувальним графіком, мг/л;

V – об'єм проби, мл; 150 – об'єм дистиляту, мл.

Лабораторна робота № 10

Спектрофотометричне визначення рівноважних концентрацій спряжених кислотно-основних форм метилового оранжевого в розчині

Рівноважні концентрації спряжених кислотно-основних форм речовин, які мають різні спектральні характеристики, можуть бути визначені по методу Фірордта. В якості об'єкта аналізу вибраний барвник метиловий оранжевий.



Реагенти і обладнання

Метиловий оранжевий, водний розчин $c(\text{HA}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Сірчана кислота, 1 М розчин.

Гідрооксид натрію, 0,01 М розчин.

Спектрофотометр.

Методика визначення

I. Вибір робочих довжин хвиль

1. В двох мірних колбах готують розчини:

розчин 1 – $c(\text{HA}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ M}$;

розчин 2 – $c(\text{HA}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{NaOH}) = 0,005 \text{ M}$.

2. Вимірюють спектри поглинання приготованих розчинів в діапазоні хвиль 390 – 560 нм. Результати вимірів заносять до табл. 2 і показують у вигляді графіку $A=f(\lambda)$.

Таблиця 2 – Світлопоглинання кислотною і основною формою метилового оранжевого

λ , нм	390	400	410	
A_{HA}				
A_A				
$A_{HA}-A_A$				

По отриманим результатам розраховують різницю $A_{HA}-A_A$ і результат записують в табл. 7.19. будують графік залежності $A_{HA}-A_A$ від λ і обирають робочі довжини хвиль λ_1 і λ_2 в області максимуму і мінімуму цієї кривої з врахуванням умови $A_{HA}, A_A > 0,08 - 0,1$.

II. *Визначення коефіцієнта молярного поглинання* спряжених кислотно-основних форм метилового оранжевого при вибраних довжин хвиль λ_1 і λ_2 .

1. Готують дві серії розчинів в співвідношенні з табл. 3 і 4.
2. Вимірюють оптичну густину кожної серії при двох вибраних довжин хвиль і розраховують коефіцієнти молярного поглинання обох форм барвників, результати заносять до табл. 3 і 4.

$$3. \quad \epsilon^{\lambda_1}_{HA} = \epsilon \pm \Delta\epsilon, \quad \epsilon^{\lambda_2}_{HA} = \epsilon \pm \Delta\epsilon,$$

$$4. \quad \epsilon^{\lambda_1}_A = \epsilon \pm \Delta\epsilon, \quad \epsilon^{\lambda_2}_A = \epsilon \pm \Delta\epsilon,$$

Значення ϵ являють в нормальному вигляді як цілу степінь десяти:
 $\epsilon = (N \pm \Delta N) \cdot 10^n$.

Таблиця 3 – Визначення молярних коефіцієнтів поглинання
кислотної форми метилового оранжевого ($\lambda_1 =$ нм, $\lambda_2 =$ нм,
 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ M}$)

$c(\text{HA}),$ М	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$A^{\lambda_1}_{\text{HA}}$					
$A^{\lambda_2}_{\text{HA}}$					
$\varepsilon^{\lambda_1}_{\text{HA}}$					
$\varepsilon^{\lambda_2}_{\text{HA}}$					

Таблиця 4 – Визначення молярних коефіцієнтів поглинання
кислотної форми метилового оранжевого ($\lambda_1 =$ нм, $\lambda_2 =$ нм,
 $c(\text{NaOH}) = 0,005 \text{ M}$)

$c(\text{HA}),$ М	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$A^{\lambda_1}_A$						
$A^{\lambda_2}_A$						
$\varepsilon^{\lambda_1}_A$						
$\varepsilon^{\lambda_2}_A$						

III. Визначення рівноважних концентрацій спряжених кислотно-основних форм метилового оранжевого в аналізую чому розчині.

1. Вимірюють оптичні густини розчину при обраних довжинах хвиль λ_1 і λ_2 . Результати вимірів повторюють не менше трьох разів і розраховують середнє значення.

2. По формулі визначають кислотну і основну форму барвника.

ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Хроматографія – галузь науки, яка вивчає процеси, що ґрунтуються на переміщенні зони речовини вздовж шару сорбента в потоці рухомої фази і пов'язані з багаторазовим повторенням сорбційних та десорбційних актів.

Розділення речовин відбувається завдяки різній спорідненості їх до рухомої фази (різній швидкості руху).

За механізмом розділення речовин хроматографічні методи аналізу класифікують таким чином:

- адсорбційна;
- розподільна;
- йонообмінна;
- ексклюзивна (ситова, проникаюча); її різновид – гель-хроматографія;
- електрохроматографія (електрофорез);
- хеміохроматографія, яка в свою чергу відповідно зі здатністю компонентів суміші, що розділяється, вступати в ті чи інші хімічні реакції з реагентом, присутнім у нерухомій фазі, поділяється на:

- осадову;
- лігандну (комплексоутворюючу);
- окисно-відновну;
- біоспецифічну.

За технікою експерименту хроматографію поділяють на:

- колонкову;
- площинну (тонкошарову, паперову);
- капілярну.

Розподільна хроматографія

Цей вид хроматографії ґрунтується на відмінності коефіцієнтів розподілу окремих компонентів аналізованої суміші між двома рідинами, які не змішуються; одна з них нерухома (найчастіше вода, яка знаходиться в порах носія), друга – рухома (органічний розчинник), що з невеликою швидкістю проходить через шар сорбенту.

Розподільна хроматографія може бути *колонковою* (газотвердофазна, газорідинна, рідинна) та *тонкошаровою* (її різновидом є паперова хроматографія).

Розподіл речовин між двома фазами кількісно характеризується *коефіцієнтом розподілу K_p* :

$$K_p = C_c / C,$$

де C_c і C – концентрація речовини в нерухомій і рухомій фазах відповідно.

Дві речовини можна розділити, якщо їх коефіцієнти розподілу K_p різні.

Основний закон лінійної хроматографії описується рівнянням :

$$U_c = \omega / V + V_a K_p,$$

де U_c – швидкість переміщення компонента з концентрацією C у рухомій фазі вздовж колонки;

ω – об'ємна швидкість рухомої фази;

V – об'єм рухомої фази; V_a – об'єм сорбенту.

Розподільну здатність або ефективність хроматографічні колонки, оцінюють за висотою ефективної теоретичної тарілки BETT і критерієм розділення $K_{розд.}$:

$$BETT = H = l/N = 1/(\Delta V/2V)^2,$$

де l – товщина шару сорбента; N – кількість ефективних теоретичних тарілок;

V – об'єм утримання; ΔV – півширина хроматографічної смуги (піка).

Критерії розділення $K_{\text{розд.}}$ речовини A і B розраховується за формулою:

$$K_{\text{розд.}} = (V_B - V_A) / (\Delta V_A + \Delta V_B) = (t_A - t_B) / (\Delta B / 2 + \Delta A / 2) = 2\Delta t / \Delta B + \Delta A,$$

де V_A і V_B – об'єм утримання речовин A і B ;

ΔV_A і ΔV_B – півширина хроматографічних смуг;

A і B – ширина хроматографічних смуг біля основи;

t_A і t_B – час утримання речовин A і B у хроматографічній колонці.

У розподільній хроматографії у тонкому шарі сорбенту розподіл речовин заснований на розходженні їхніх коефіцієнтів розподілу між двома не змішуваними рідкими фазами.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) є рідинно-твердофазною адсорбційною хроматографією, в якій сорбент знаходиться у вигляді тонкого шару на пластинці, тобто тонкошарова хроматографія є модифікованою формою рідинно-твердофазної хроматографії.

Хроматографічне розділення в площинних варіантах хроматографії обумовлено, як і в колонці, перенесенням компонентів рухомої фази вздовж шару нерухомої фази з різними швидкостями у відповідності з коефіцієнтами розподілу компонентів, які розділяють.

У методі тонкошарової хроматографії нерухома тверда фаза наноситься тонким шаром (100–300 мкм) на скляну, полімерну пластинку-підкладку або металеву пластинку із фольги.

У ТШХ розрізняють методи висхідної, низхідної і горизонтальної хроматографії, що залежать від напрямку розчинника, який надходить на пластинку. У методі висхідної хроматографії розчинник поступає на пластинку вгору під дією капілярних сил. У методі низхідної хроматографії розчинник поступає на пластинку зверху вниз під дією гравітаційних сил. Горизонтальний проточний метод ТШХ оснований на безперервному надходженні свіжого розчинника на пластинку. Після проходження всього шару сорбенту розчинник стікає з пластинки або випаровується. Цей метод застосовують для кращого розділення речовин з близькими значеннями R_f .

Одною з основних переваг ТШХ є простота і низька вартість обладнання.

Камера для розділення містить всі елементи хроматографічної системи: елюент, пристрій для введення проби, пристрій для розділення проби (пластинку з шаром сорбенту).

У висхідному методі елюент поміщають на дно камери для розділення (рис.3). Досліджувану речовину наносять на пластинку мікропіпеткою, відступивши від краю не менше 25 мм (стартова лінія). Діаметр плями не повинен перевищувати 2–3 мм. Після нанесення проби на пластинці паралельно стартовій лінії і на відстані близько 10 см від неї гостро відточеним олівцем проводять канавку для того, щоб елюент не дійшов до краю пластинки. Нижній кінець пластинки занурюють в елюент не більше ніж на 5 мм.

Хроматографування продовжують до тих пір, поки розчинник від лінії старту пройде приблизно 10 см. Після цього хроматограму виймають з камери і підсушують на повітрі. Якщо утворюються

невидимі зони, хроматограми проявляють відповідними реагентами (рис. 4).

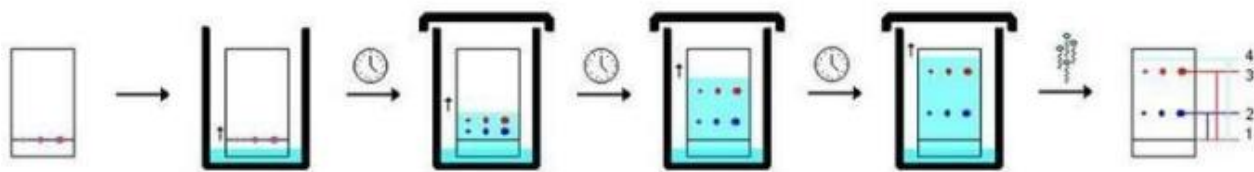


Рисунок 3 – Техніка виконання ТШХ

За характерним забарвленням кольорових зон судять про склад проби, яку аналізують. Наприклад, при розділенні суміші феруму(III), купруму(II) і цинку(II) хроматограми проявляють розчином калій гексаціаноферату(II). При цьому утворюються забарвлені зони: синя – для Fe(III), коричнева – для Cu(II) і біла на червонуватому фоні – для Zn (II).

Для виявлення компонентів використовують також метод, заснований на вимірюванні величин R_f в певному розчиннику на одній і тій же пластинці в одній камері для стандартного компонента і компонента, якій аналізують, оскільки величина R_f сильно залежить від природи сорбенту і розчинника, техніки експерименту та інших факторів.

Коефіцієнт руху R_f (від англ. "ratio of fronts" – відношення фронтів) – є важливою величиною, яка характеризує хроматографічні властивості речовин, що розділяють (в паперовій і тонкошаровій хроматографії).

Експериментально величину R_f визначають як відношення відстані l_s , пройденої речовиною (виміряно до центру плями), до відстані l_r , пройденої рухомим розчинником від старту до лінії фронту (рис. 4):

$$R_f = l_s / l_r.$$

Зіставляючи величини R_f стандартного компонента і компонента, який аналізують, роблять висновок про наявність в досліджуваному розчині тих чи інших компонентів.

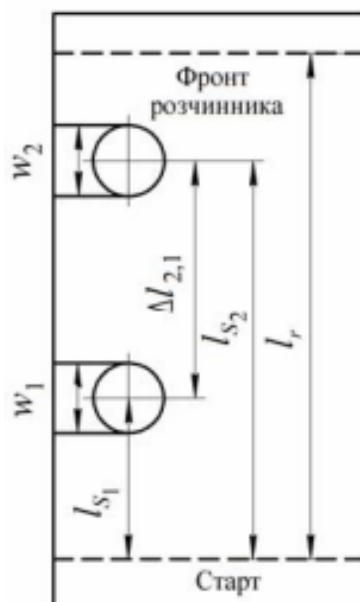


Рисунок 4 – Схема тонкошарової хроматографії

Гель-хроматографія

Рідинно-гелева хроматографія (РГХ) – процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподілі речовини між двома фазами, в якому рухомою фазою є рідина, а нерухомою фазою є гель. Рідинно-гелева хроматографія включає гель-проникаючу (ексклюзійну) хроматографію і йонообмінну хроматографію.

У даному розділі буде розглянута тільки гель-проникаюча хроматографія. Гель-проникаюча хроматографія – розділення, засноване головним чином на ефектах проникнення молекул через структуру набряклого гелю. При цьому молекули диференціюються за розміром та

масою. Гель-проникаючу хроматографію називають ще молекулярно-ситовою хроматографією або просто гель-хроматографією.

Гель-хроматографія – особливий різновид рідинної хроматографії, в якій розділення компонентів засновано на розподілі молекул в залежності від їх розміру (а також частково в залежності від їх форми і полярності) між розчинником, що знаходиться в порах сорбенту, і розчинником, який протікає між його частинками. На відміну від всіх методів рідинної хроматографії, розглянутих раніше, гель-хроматографія не заснована ні на якій фізичній або хімічній взаємодії з нерухомою фазою. У процесі розділення молекули з діаметром більшим, ніж середній діаметр пор сорбенту, не можуть проникнути в пори сорбенту і вимиваються з колонки рухомою фазою першими (рис. 5).

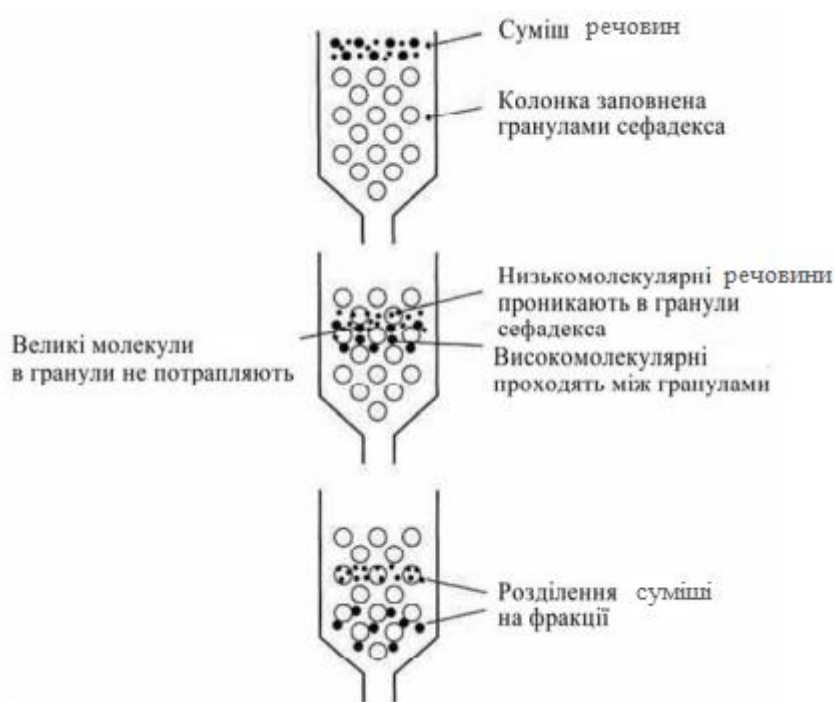
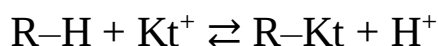


Рисунок 5 – Принцип гель-хроматографії

Йонообмінна рівновага

Якщо йоніт, який містить протиіони тільки одного виду, наприклад H^+ , помістити в розчин, в якому знаходяться йони іншого виду (Kt^+), то йони H^+ будуть залишати йоніт і переходити в розчин, а йони Kt^+ будуть в строго еквівалентній кількості переходити в йоніт.

При досягненні рівноваги йоніт і розчин будуть містити йони H^+ і Kt^+ у певному кількісному співвідношенні. Застосовуючи закон дії мас, встановлену рівновагу можна описати кількісно константою рівноваги, яка називається константою рівноваги йонного обміну. Наприклад, для реакції катіонного обміну:



отримаємо:

$$K_{обм} = \frac{[\overline{Kt^+}] \cdot [H^+]}{[H^+] \cdot [Kt^+]},$$

де $[\overline{Kt^+}]$, $[\overline{H^+}]$ – рівноважні концентрації йонів у фазі йонообмінника, $[H^+]$, $[Kt^+]$ – рівноважні концентрації іонів у розчині. Більш строго цю рівновагу характеризують термодинамічною константою рівноваги K_a обм:

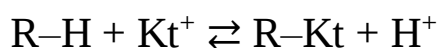
$$K_{обм}^a = \frac{\overline{a}(Kt^+) \cdot a(H^+)}{a(H^+) \cdot \overline{a}(Kt^+)}$$

За константою рівноваги можна визначити ступінь сорбованості йонів. Якщо $K_{обм} = 1$, сорбційна здатність йона, що витісняється, та йона, що витісняє, однакова; якщо $K_{обм} > 1$, сорбційна здатність йона, що витісняє, більша; якщо $K_{обм} < 1$, сорбційна здатність йона, що витісняється, вища. Таких констант відомо дуже багато.

Чим більша різниця між константами рівноваги йонного обміну, тим ефективніше розділення катіонів, тому процес йонного обміну може бути застосований для розділення сумішей катіонів, тобто для йонообмінної хроматографії.

Для опису йонообмінної рівноваги на практиці частіше застосовують концентраційний коефіцієнт розподілу.

Концентраційний коефіцієнт розподілу, D_c – це відношення аналітичних концентрацій йона в нерухомій і рухомій фазах. Слово «концентраційний» часто пропускають. Концентрація йону в нерухомій фазі зазвичай виражається в [моль/см³] набряклого йоніту, в рухомій фазі – в [моль/см³] розчину. Для реакції катіонного обміну:



$$D_c = \frac{[R-Kt]}{[Kt^+]}$$

Лабораторна робота № 11

Розподіл індикаторів методом тонкошарової хроматографії

Сутність методу

Розподіл індикаторів методом тонкошарової хроматографії на незакріпленому шарі сорбенту оксиду алюмінію засновано на різниці значень коефіцієнтів розподілу індикаторів між рухомою і нерухомою фазами. Якщо є розходження в коефіцієнтах рухомості для досліджуваних індикаторів, то розподіл можливий

$$R_f = h_{\text{плями}} / h_{\text{р-ка}}$$

де $h_{\text{плями}}$, $h_{\text{р-ка}}$ – висота підйому відповідно фронту розчинника і плями.

Дві речовини можна розділити, якщо $\Delta R_f > 0,04$.

Прилади і реактиви

1. Скляні пластинки для тонкошарової хроматографії.
2. Валик для нанесення оксиду алюмінію.
3. Мікрошприці, 1-4 мкл.
4. Фільтрувальний папір.
5. Камера для тонкошарової хроматографії.
6. Оксид алюмінію для хроматографічного аналізу.
7. Розчинник: суміш етилацетату, метанолу і 0,5 моль/л гідроксиду амонію у співвідношенні 6:3:1.
8. Лампа для висушування пластинки.
9. Набір розчинів індикаторів, 0,1%.

Методика визначення

На підготовлену скляну пластинку наносять валиком оксид алюмінію тонким шаром (0,2-0,5 мм) по поверхні скла. Намічають лінію старту (1 см від краю пластинки), потім позначають лінію підйому фронту розчинника 10 см. Мікрошприцем або капіляром наносять на лінію старту від 1 до 4 мкл (1 мкл $\sim$ 0,001 мл) досліджуваного розчину індивідуальної сполуки і суміші.

Пластинку висушують під лампою і на нижню частину, де знаходиться лінія старту, «одягають» чохол із фільтрувального паперу, але так, щоб він не доходив до лінії старту. Потім поміщають пластинку в камеру, на дно якої налитий розчинник: суміш етилацетату, метанолу і 5 моль/л розчину гідроксиду амонію в співвідношенні 6:3:1. Закривають

камеру кришкою і залишають для розподілу. При цьому стежать щоб розчинник не піднявся вище відзначеного рівня. Після розподілу пластинку виймають і визначають R_f . Роблять висновок про можливість розподілу.

Лабораторна робота № 12

Визначення арсеназо III, блакитного декстрину і нітрофенолу в їх суміші

Сутність методу

Розділення барвника арсеназо III (молекулярна маса 776,38) і нітрофенолу (молекулярна маса 139,1) на колонці з молселектом G-25 відбувається внаслідок розходження їхніх молекулярних мас.

Першим вимивається арсеназо III як маючий більшу молекулярну масу, а потім нітрофенол. Для визначення вільного об'єму колонки в суміш додають високомолекулярний полісахарид блакитний декстрин, що має молекулярну масу до 2 млн. Блакитний декстран вимивається з колонки у зовнішньому об'ємі.

Кількісне визначення блакитного декстрину, арсеназо III і нітрофенолу здійснюють фотометрично за власним забарвленням.

Прилади і обладнання

1. Хроматографічна колонка із сефадексом G-25 або молселектом G-25 довжиною 25 см, діаметром 1,5 см.
2. Градуйовані пробірки місткістю 5 мл.
3. Склянки на 100 мл.

4. Піпетки , 1,0 мл.
5. Аналізований розчин: суміш розчинів блакитного декстрину, арсеназо III і нітрофенолу, що містить по 0,2 мг/мл, підкислена 2 краплями 2 моль/л CH_3COOH .
6. Фотоелектроколориметр.
7. Натрій гідроксид, 20 %-й розчин.

Методика визначення

Увага! Не припускати проскакування рідини нижче рівня сорбенту. Аналізований розчин об'ємом 2 мл в один прийом обережно по внутрішній стінці колонки вливають із піпетки в колонку, намагаючись не змудити верхній шар сорбенту. Потім обережно відчиняють затискач і спускають розчин до рівня сорбенту, доливають воду по стінці, не допускаючи змудення сорбенту і згодом додають її за необхідністю.

Елюат, що витікає з колонки, відбирають порціями по 5 мл у пробірки (відбирають біля 20 порцій елюату).

Визначення блакитного декстрину та арсеназо III. Блакитний декстран і арсеназо визначають за власним забарвленням на фотоелектроколориметрі. Вміст пробірок переносять у кювету з товщиною шару 10 мм. Вимір оптичної густини здійснюють за власним забарвленням при 630 нм для блакитного декстрину і при 540 нм для арсеназо III.

За градувальним графіком, побудованим в інтервалі 0,05-1 мг, знаходять вміст обох компонентів у міліграмах і визначають їхній загальний вміст у пробі.

Визначення нітрофенолу. Вміст нітрофенолу визначають також фотометрично. Для цього до вмісту в пробірці доливають 1 мл 20 %-го

розчину лугу, закривають пробкою, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при 380 нм. За градувальник графіком, побудованим в інтервалі 0,05-1 мг, знаходять вміст нітрофенолу. Визначають його вміст у пробі, сумуючи результати усіх визначень.

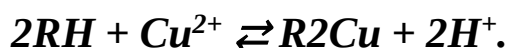
Лабораторна робота № 13

Концентрування йонів Cu^{2+} з розведених розчинів методом йонообмінної хроматографії

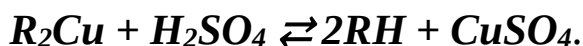
Сутність методу

Якщо будь-який йон у розчині має велику константу йонного обміну, то, пропускаючи цей розчин крізь шар йонообмінника, можна сконцентрувати його у невеликому об'ємі сорбенту. Так, наприклад, при концентруванні йонів Cu^{2+} з дуже розведених розчинів вихідний розчин, який аналізують, пропускають через сильнокислотний катіонообмінник КУ-2-8 в H^+ -формі.

Обмін йонів H^+ на Cu^{2+} відбувається за рівнянням:



При наступному промиванні колонки малим об'ємом сульфатної або хлоридної кислоти йони Cu^{2+} десорбуються з катіонообмінника:



В розчині, який витікає з колонки, досягається підвищення концентрації йонів Cu^{2+} у порівнянні з їх концентрацією у вихідному розчині, що дозволяє використовувати для визначення вмісту купруму(II) доступні методи аналізу (фотоелектроколориметрію або титриметричний аналіз).

Якщо концентрат йонів в подальшому не використовується, то немає необхідності вимивати йони, які визначають, з йонообмінника. Йоніт або частину його, що містить йони Cu^{2+} (йоніт забарвлюється у блакитний колір), переносять в колбу для титрування, додають кислоту для виділення йонів Cu^{2+} з йоніту у розчин.

Вміст купруму(II) в розчині визначають йодометричним титруванням. Йоннообмінне концентрування застосовують при визначенні вмісту йонів деяких важких металів у промислових і природних водах.

Прилади і реактиви

1. Хроматографічна колонка (діаметр 15 мм, довжина 300 мм), яка містить 10 г катіонообмінника КУ-2-8 в H^+ -формі; фотоелектроколориметр.

2. Кювети з товщиною 10 мм;

3. Мірна колба на 100 cm^3 (2 шт.).

4. Мірна колба на 500 cm^3 .

5. Мірні колби на 25 cm^3 (7 шт.).

6. Лабораторний штатив; мірна пробірка на 10 cm^3 .

7. Розчин амоніаку, концентрований.

8. Сульфатна кислота, 1 М розчин.

9. Купрум(II) сульфат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 2 \text{ мг/см}^3$.

Стандартний розчин купруму(II), що містить 2 мг $\text{Cu}^{2+}/\text{cm}^3$, готують розчиненням наважки масою 7,8586 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мірній колбі на 1 дм^3 (вибирають прозорі кристали, які не вивітрились). Для розчинення використовують дистильовану воду.

10. Розчин крохмалю (0,2%).

11. Розчин С (Cu^{2+}) = 0,06 мг/см³.

Наважку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 2,3580 г розчиняють дистильованою водою в мірній колбі на 1 дм³. 50,00 см³ одержаного розчину в день проведення аналізу розводять до 500,0 см³. Одержаний розчин містить 0,06 мг Cu^{2+} в 1 см³.

12. Градуйовані піпетки на 2,00 см³; 5,00 см³.

13. Піпетки на 10,00 см³;

14. Піпетки на 50,0 см³;

15. Колба для титрування на 300 см³ (500 см³).

Методика визначення

Концентрування йонів Cu^{2+} . 500,0 см³ аналізованого розчину з концентрацією 0,06 мг Cu^{2+} /см³ наливають у ділильну воронку або склянку з краном (рис. 6) і пропускають через колонку з катіонообмінником КУ-2-8 в H^+ -формі зі швидкістю 2 краплі/с. Звертають увагу на зникнення блакитного забарвлення розчину, який витікає з колонки.

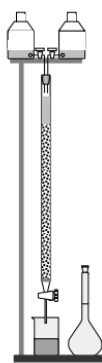


Рисунок 6 – Установка для концентрування йонів Cu^{2+} методом йонообмінної хроматографії.

Для десорбції йонів Cu^{2+} крізь колонку пропускають 100 см³ 1 М розчину H_2SO_4 зі швидкістю 1-2 краплі/с, збирають розчин, який витікає з колонки, в мірну колбу на 100,0 см³ (до мітки).

Слідкують за тим, щоб над шаром катіонообмінника завжди знаходилась рідина! В отриманому концентраті визначають вміст купруму(II) фотометричним методом за інтенсивністю забарвлення розчину амоніачного комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ методом градуювального графіка.

Побудова градуювального графіка. Для побудови градуювального графіка в мірні колби на 25 см³ відбирають 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ стандартного розчину, який містить 2 мг $\text{Cu}^{2+}/\text{см}^3$, що відповідає масі Купруму 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мг. В кожену колбу приливають по 10 см³ концентрований розчин амоніаку, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують.

Вимірюють оптичну густину (D) розчину амоніачного комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2 з червоним світлофільтром при 620 нм в кюветах з товщиною шару $l = 10$ мм. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

Будують градуювальний графік залежності оптичної густини розчину (D) від концентрації розчину Cu^{2+} .

Визначення вмісту йонів Cu^{2+} фотометричним методом. Отриманий після десорбції йонів Cu^{2+} розчин ретельно перемішують, відбирають 10,00 см³ цього розчину у мірну колбу на 25 см³, доводять його до мітки концентрованим розчином амоніаку і вимірюють оптичну густину.

За градуювальним графіком визначають вміст Купруму в аналізованому розчині та розраховують вміст Купруму (мг/см³). Отриманий результат порівнюють з вмістом йонів Cu^{2+} у вихідному розчині (0,06 мг $\text{Cu}^{2+}/\text{см}^3$).

Визначення вмісту йонів Cu^{2+} у концентраті методом йодометричного титрування. Йоніт з колонки, що містить йони Cu^{2+} (йоніт забарвлюється у блакитний колір), переносять в колбу для титрування. Для виділення йонів Cu^{2+} з йоніту у розчин в колбу для титрування додають сульфатну кислоту. Вміст купруму(II) в розчині визначають йодометричним методом, використовуючи робочий розчин натрій тіосульфату. За отриманими даними розраховують вміст Купруму (ммоль/см³) в концентраті, а потім – в досліджуваному розчині (ммоль/см³ і мг/см³). Отриманий результат вмісту Купруму (мг/см³) порівнюють з вмістом йонів Cu^{2+} у вихідному розчині (0,06 мг Cu^{2+} /см³).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Навчальний посібник для вивчення дисципліни «Моніторинг довкілля»/Рома В.В., Степова О.В., Мокін В.Б. – Полтава: ПолтНТУ, 2016. – 117 с.
2. Циганок Л.П. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник/ Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич; за ред. проф. Л.П. Циганок. – Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. – 252 с.
3. Мінаєва В.О., Нінова Т.С. Аналіз об'єктів навколишнього середовища: навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси: Вид. від. Чабаненко Ю.А., 2020. – 266 с.
4. Мінаєва В.О. Методи концентрування неорганічних речовин: навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2014. – 313 с.
5. Основи метрології: навчальний посібник/ І.В. Солтис, О.В. Деревянчук. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-тет, 2021. – 152 с.
6. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод: Монографія.- К.: Наукова думка, 2007. – 455 с.
7. Посібник до вивчення курсу «Експресні методи аналізу»/ Ф.О. Чміленко, С.М. Худякова. – Д.:РВВДНУ, 2021. – 24 с.