

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

«ГІДРОХІМІЯ. ПРАКТИКУМ»

Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт
з дисципліни «Гідрохімія»

Одеса 2009

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

«ГІДРОХІМІЯ. ПРАКТИКУМ»

Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт
з дисципліни «Гідрохімія»

Напрямок підготовки: екологія

«ЗАТВЕРДЖЕНО»
на засіданні методичної комісії
природоохоронного факультету
Протокол № 10 від «02» 06 2009 р.

Одеса 2009

«ГІДРОХІМІЯ. ПРАКТИКУМ». Збірник методичних вказівок до лабораторних робіт з дисципліни «Гідрохімія» для студентів-магістрів ІV курсу денної форми навчання. Спеціальність: екологія та охорона навколишнього середовища. Спеціалізація: гідроекологія.

Укладачі: Герасименко Г.І., доц., к.х.н., Гриб К.О., зав. лаб.
Одеса, ОДЕКУ, 2009. – 144 с.; укр. мова.

ЗМІСТ

Передмова	6
Правила безпеки при роботі в хімічній лабораторії	7
Вимоги до звіту про виконання лабораторної роботи	8
Розділ 1 ОРГАНОЛЕПТИЧНІ ПОКАЗНИКИ ВОДИ	9
Лабораторна робота № 1 «Визначення деяких інтегральних показників якості води».....	9
Загальні положення.....	9
Експериментальна частина.....	10
Запитання до самоконтролю.....	16
Розділ 2 УЗАГАЛЬНЕНІ ПОКАЗНИКИ ПРИРОДНИХ ВОД	17
Лабораторна робота № 2 «Визначення активної реакції води - <i>pH</i> ».....	17
Загальні положення.....	17
Запитання до самоконтролю	21
Приклади розв'язання завдань.....	22
Експериментальна частина.....	25
Індивідуальні завдання.....	29
Лабораторна робота № 3 «Визначення окиснюваності води перманганатометричним методом».....	31
Загальні положення.....	31
Експериментальна частина.....	33
Запитання до самоконтролю	39
Індивідуальні завдання.....	40
Лабораторна робота № 4 «Розчинені гази».....	43
«Визначення кисню йодометричним методом».....	44
Загальні положення.....	44
Експериментальна частина.....	45
Запитання до самоконтролю	47
Індивідуальні завдання.....	47
«Визначення діоксиду вуглецю (<i>CO₂</i>)».....	48
Загальні положення.....	48
Експериментальна частина.....	48
Запитання до самоконтролю	50
Індивідуальні завдання.....	50
Розділ 3 ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПРИРОДНИХ ВОД	52
3.1 «Твердість води і способи її усунення»	52
Лабораторна робота № 5	52
Загальні положення.....	52
Експериментальна частина.....	55
Запитання до самоконтролю	61
Індивідуальні завдання.....	62

3.2 «Визначення аніонів у природних водах»	65
Лабораторна робота № 6 «Визначення хлорид-іонів».....	67
Загальні положення.....	67
Експериментальна частина.....	68
Запитання до самоконтролю	72
Індивідуальні завдання.....	72
Лабораторна робота № 7 «Польове дослідження галогенід-іонів».....	74
Загальні положення.....	74
Експериментальна частина.....	75
Запитання до самоконтролю	77
Лабораторна робота № 8 «Визначення сульфат-іонів».....	78
Загальні положення.....	78
Експериментальна частина.....	79
Розрахунки за результатами аналізу.....	82
Запитання до самоконтролю	84
Індивідуальні завдання.....	84
3.3 «Визначення біогенних елементів»	87
Лабораторна робота № 9 «Визначення азоту в природних водах».....	87
Загальні положення.....	87
Експериментальна частина.....	90
Запитання до самоконтролю	97
Індивідуальні завдання.....	98
Лабораторна робота № 10 «Фотометричне визначення фосфатів з молібдатом амонію».....	102
Загальні положення.....	102
Експериментальна частина.....	105
Запитання до самоконтролю	107
Індивідуальні завдання.....	108
Лабораторна робота № 11 «Визначення силікат-іонів».....	111
Загальні положення.....	111
Експериментальна частина.....	112
Запитання до самоконтролю	113
Індивідуальні завдання.....	114
Розділ 4 ВИЗНАЧЕННЯ ДЖЕРЕЛ ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД	115
4.1 «Визначення металів-токсикантів»	115
Лабораторна робота № 12 «Хроматографічне визначення металів-токсикантів».....	115
Загальні положення.....	115
Експериментальна частина.....	118
Запитання до самоконтролю	123

4.2 «Іоннообмінна хроматографія»	125
Лабораторна робота № 13 «Іоннообмінна хроматографія».....	125
Загальні положення.....	125
Експериментальна частина.....	127
Запитання до самоконтролю	133
4.3 «Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР)»	134
Лабораторна робота № 14 «Визначення синтетичних поверхнево-активних речовин».....	134
Загальні положення.....	134
Експериментальна частина.....	135
Запитання до самоконтролю	142
Список рекомендованої літератури	143

ПЕРЕДМОВА

Вивчення дисципліни «Гідрохімія» є складовою частиною фахової підготовки магістрів за напрямом підготовки «Гідроекологія» і належить до циклу професійної та практичної підготовки.

Води (термальні, мінеральні, підземні) і їх властивості виклали інтерес ще в стародавні часи. Знання хімії води особливо потрібно при використанні її в господарських цілях – побутовій, технічній, курортологічній, меліоративній. Властивості води вивчають різні науки: гідрохімія, гідрогеохімія, гідроекологія, гідрологія, гідробіологія тощо.

Хімічний склад води визначається розчиненими газами, йонним складом розчинених сполук, біогенним, органічними, радіоактивними речовинами і забруднювачами.

Велику занепокоєність викликає забруднення води природними та антропогенними чинниками.

Мета збірника методичних вказівок дати можливість студентам вивчити хімічні, фізико-хімічні, фізичні та біологічні процеси, що відбуваються у водних об'єктах і навколишньому середовищі; визначити хімічний склад природних вод та їх забруднювачів; отримати практичні навички в дослідженні вод.

Збірник методичних вказівок містить передмову, правила безпеки виконання лабораторних робіт та 14 лабораторних робіт за розділами: «Органолептичні показники води», «Узагальненні показники природних вод», «Хімічні показники природних вод», «Визначення забруднень природних вод».

Лабораторні роботи містять теоретичні відомості, експериментальну частину методик виконання дослідів, запитання до самоконтролю та індивідуальні завдання, що є контролюючою частиною модульної системи оцінки знань, умінь та навичок студентів.

Після засвоєння загальних положень студент повинен *знати*:

- загальні характеристики хімічного складу природних вод;
- класифікацію природних вод за хімічним складом та мінералізацією;
- умови формування хімічного складу природних вод;
- особливості хімічного складу вод різного походження.

Одержані навички дозволяють *вміти*:

- проводити основні визначення складу природних вод та їх забруднень;
- вести розрахунки за результатами хімічних аналізів;
- робити висновки про якість води та можливість її застосування в різних цілях;
- класифікувати досліджені води.

ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1. Перед початком роботи в лабораторії отримайте у керівника інструктаж з техніки безпеки. Після отриманого інструктажу розпишіться в журналі про те, що з правилами безпечної роботи ви ознайомились, та зобов'язуєтесь їх виконувати.

2. Реакції з хімічними реактивами слід виконувати з такими кількостями, в такому посуді і приладах, і в тих умовах, як це зазначено в відповідних інструкціях та керівництвах.

3. Забороняється виконувати досліди у брудному посуді. Тому після закінчення роботи студенти зобов'язані вимити весь використаний посуд.

4. Роботи, пов'язані з виділенням летких та шкідливих речовин, необхідно проводити у витяжній шафі. Концентровані хлоридну та нітратну кислоти, а також концентрований розчин амоніаку потрібно розливати у витяжній шафі.

5. Забороняється пробувати на смак або нюхати будь-які речовини, пити воду з хімічного посуду. Треба пам'ятати, що всі речовини в лабораторії більш-менш отруйні. При нагріванні речовини в посуді забороняється схилитися над посудом. Якщо при кип'ятінні розчину випадає осад, необхідно його відфільтрувати і тільки потім продовжувати кип'ятіння.

6. Електронагрівальні прилади під час роботи повинні стояти на вогнетривких підставках. Категорично заборонено підключати до однієї розетки декілька електричних приладів без спеціальної перехідної вилки. Після закінчення робіт в лабораторії треба вимикати рубильник.

7. Заборонено працювати в лабораторії одному. Присутність другої особи потрібна для надання допомоги під час нещасного випадку, пожежі тощо.

8. Після закінчення роботи потрібно впорядкувати своє робоче місце.

Хімічні реактиви

Реактиви треба зберігати в склянках, закритих пробками. На кожній склянці обов'язково повинна бути етикетка з написом хімічної назви реактиву, його формули та концентрації. Наливаючи розчин із хімічної склянки, її тримають так, щоб етикетка на ній була зверху. Не можна реактивні склянки залишати відкритими. Не можна пробками з одних склянок закривати інші.

Тверді реактиви краще брати з банок спеціальним шпателем. Реактиви, які під дією повітря та вологи псуються, повинні бути герметично закриті. Реактиви, які змінюються під дією світла, зберігаються в банках з темного скла.

Вимоги до звіту про виконання лабораторної роботи

Звіт оформлюється у вигляді протоколу лабораторної роботи за схемою:

1 – Титульний лист.

На 2-4 сторінках протоколу треба вказати:

- мету роботи;
- устаткування, реактиви;
- малюнок або схему прибору;
- назву досліду, рівняння реакцій, спостереження;
- таблицю вихідних та експериментальних даних;
- виконати обробку результатів: формули, розрахунки, графіки;
- висновки про підсумки роботи.

Виконання лабораторної роботи *оцінюється* за:

- знанням теоретичних відомостей;
- оволодінням експериментальними навичками;
- вмінням вести розрахунки за експериментальними даними; визначати похибку дослідів;
- робити висновки про відповідність експериментальних результатів теоретичним положенням;
- оформленням звіту про виконання лабораторної роботи.

РОЗДІЛ 1 ОРГАНОЛЕПТИЧНІ ПОКАЗНИКИ ВОДИ

Лабораторна робота №1 «ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ІНТЕГРАЛЬНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ВОДИ»

Мета роботи: - визначення загальних фізичних властивостей досліджуваної води.

Загальні положення

Ступінь придатності води до питних, господарських цілей різна. Тому до якості води існують певні вимоги за фізичними властивостями та вмістом хімічних речовин – домішок. До органолептичних показників якості води відносяться такі параметри, які безпосередньо впливають на органи почуття людини (сприйняття на дотик, нюх, зір). Найбільш важливі з цих параметрів якості води – смак та запах – визначають експертним шляхом. Крім смаку та запаху виділяють такі показники якості води як присмак, кольоровість, прозорість, мутність. Основні вимоги до фізичних властивостей води – відсутність неприємного запаху та смаку, вода повинна бути прозорою, безбарвною, приємного смаку, присутність розчинених речовин не повинна перевищувати певні норми, вода повинна бути вільна від хвороботворних мікробів.

Негативним є також присутність кольору, який виникає внаслідок домішок гумусових речовин. Для міського водопостачання воду з кольоровістю вище за 30° очищують введенням невеликої кількості сірчанокислового алюмінію та вапна.

Смакові якості води визначаються кількістю розчинених солей.

Основним критерієм якості води є хімічний та бактеріологічний аналіз. Бактеріологічний аналіз проводять за загальним тестом шляхом пошуку індикаторних організмів, спостереження за якими дозволяє контролювати мікробіологічне забруднення води.

Санітарні норми і правила (СанПіН) – гігієнічний норматив показників якості та безпеки питної води, визначають їхні гранично допустимі концентрації (ГДК). В директиві Євросоюзу 1998 р. «По якості питної води, придатної для вживання людиною» граничні значення багатьох параметрів більш жорсткі. Однак, ГДК параметрів якості води найчастіше порівнюють з параметрами найвищої якості води зі Швейцарії.

Гранично допустимі концентрації у воді органолептичних показників

<i>Показник</i>	<i>СанПіН</i>	<i>Директива 98/83/ЕС</i>	<i>Швейцарія Вода вищої якості</i>
1. Мутність	2,6	1,0	0,5
2. Кольоровість	20 ⁰	не нормується	Безбарвна
3. Присмак	2 бали	не нормується	Відсутній
4. Запах при 20 °С/60 °С	2 бали	не нормується	Відсутній

Експериментальна частина

Дослід 1. Температура

Теплове забруднення води є антропогенним фактором. Підвищення температури води викликає прискорення біохімічних процесів, гідроліз солей, зменшення розчинених газів.

Температуру вимірюють за допомогою каліброваного ртутного термометра, з ціною поділки шкали 0,1-0,5 °С для діапазону температур 0-100°С протягом **5 хв.**

Показники записують таким чином:

- після встановлення постійних показників, якщо температури навколишнього повітря і води однакові;
- найвище значення, якщо температура води вища за температуру навколишнього повітря;
- найменше значення, якщо температура води нижча за температуру навколишнього повітря.

Зробити висновок про наявність теплового забруднення.

Дослід 2. Густина

а) гравіметричне визначення

Висушений при 20 °С пікнометр зважують (m_1) з точністю $2 \cdot 10^{-4}$ г, заповнюють пробую води так, щоб у ньому не було бульбашок повітря і термостатують при 20 °С протягом 20 хв. Поверхню пікнометра витирають досуха і зважують (m_2). Густину води ($\rho(H_2O)$, г/см³¹) розраховують за формулою

$$\rho(H_2O) = \frac{m_2 - m_1}{V(H_2O)}.$$

б) за допомогою ареометра

Пробу води заливають в циліндр об'ємом 50 см³. Занурюють у воду ареометри, підбирають такий, який знаходиться в ній в зваженому стані. За шкалою ареометра визначають густину води.

Дослід 3. Прозорість

Під дно скляного циліндра з плоским дном підкладають лист білого паперу з надрукованим на ній шрифтом з висотою букв **3,5 мм**. Заповнюють циліндр водою до такої висоти, щоб букви шрифту, що розглядаються зверху, стали погано розпізнаваними. Визначення повторюють 3-5 разів і розраховують середнє значення висоти шару води в **см**

¹ В системі СІ: 1 г/мл = 1 г/см³, 1 моль/л = 1 моль/дм³.

$$h_{\text{сер}} = \frac{\sum_{i=1}^n h_i}{n},$$

де n – число вимірювань,

h_i – результат одиничного вимірювання висоти шару води, см.

Прозорість питної води не менше 30 см, річкової – 25 см.

Дослід 4. *Мутність*

Визначення проводять турбидиметричним методом. Пробу води вносять до кювет завтовшки 10 мм і вимірюють світлопоглинання (T , %) при $\lambda = 750$ нм за допомогою фотоелектроколориметра. Фотометричне вимірювання проводять щодо прозорого центрифугату (фільтрату) природної води або іншого прозорого розчину, забарвленого в той же колір, що і природна вода.

Вміст завислих речовин (мутність) визначають за градувальним графіком.

Побудова градувального графіка

1,25 г безбарвного, прожареного і розтертого в агатовій ступці SiO_2 заливають 250 см³ дистильованої води, добре збовтують і залишають на 24 години. Потім відбирають 230 см³ отриманої суспензії, що відстоялася, і гравіметрично визначають в ній вміст SiO_2 .

З суспензії, що відстоялася, готують серію стандартних розчинів із вмістом 1; 2; 4; 8; 10 мг SiO_2 /л шляхом розведення її дистильованою водою. Визначають світлопоглинання стандартних розчинів як зазначено вище. Графік будують в координатах

$T(\%)$ - p (зависл. речовин), мг/л.

Дослід 5. *Кольоровість*

Кольоровість обумовлена, головним чином, присутністю гумінових речовин і комплексних сполук заліза (III), марганцю (IV).

Кольоровість води визначають візуально або фотометрично, порівнюючи з розчинами, що імітують природну кольоровість (із забарвленням стандартної хромово-кобальтової шкали). Для усунення впливу мутності, що заважає, воду перед визначенням кольоровості центрифугують або фільтрують крізь фільтр «синя стрічка». Результати визначають в градусах кольоровості.

Існують стандартні шкали кольоровості для прісних та морських вод, які складаються з пробірок, заповнених розчинами від синьо-жовтого до жовто-коричневого кольору. За цією стандартною шкалою порівнюють колір досліджуваної води.

Вода при кольоровості 20° вважається безбарвною та є її еталоном кольоровості.

Колір води впливає на глибину проникнення сонячного світла.

При використанні води для господарсько-питного водоспоживання колір не повинен спостерігатися в стовпчику води висотою 20 см, а для вод побутового призначення – в стовпчику висотою 10 см.

Кольоровість води визначають оптичною густиною за допомогою фотоколориметра чи спектрофотометра. Довжина хвилі світла, яка максимально поглинається водою, вказує її характеристичну кольоровість. Видимий колір розчину є додатковим до кольору, який поглинається. Додатковими називають кольори, які взаємно доповнюють один одного до білого.

Таблиця 1.1 – Довжина хвиль поглинання світла і видимі кольори

λ , нм	Колір поглинання	Додатковий колір	λ , нм	Колір поглинання	Додатковий колір
400 – 450	Фіолетовий	Жовто-зелений	560 – 575	Жовто-зелений	Фіолетовий
450 – 480	Синій	Жовтий	575 – 590	Жовтий	Синій
480 – 490	Зелено-синій	Жовтогарячий	590 – 605	Жовтогарячий	Зелено-синій
490 – 500	Синьо-зелений	Червоний	605 – 730	Червоний	Синьо-зелений
500 – 560	Зелений	Пурпуровий	730 – 760	Пурпуровий	Зелений

Прилади, посуд, реактиви. Фотоелектроколориметр (ФЕК), аналітичні терези, циліндр Несслера, посуд мірний, піпетки градуйовані місткістю 10 см³, колби конічні - 500 см³, циліндри місткістю 1 дм³ і 100 см³, діхромат калію ($K_2Cr_2O_7$), сульфат кобальту (II) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, сірчана кислота ($\rho = 1,84$ г/л), паперові фільтри «синя стрічка», вода дистильована, шкала кольоровості. Кольоровість від 0⁰ до 50⁰ визначається з точністю до 2⁰, від 51⁰ до 100⁰ - до 5⁰, від 101⁰ до 250⁰ - до 10⁰, від 251⁰ до 500⁰ - до 20⁰.

Підготовка до аналізу

1. Виготовлення діхромату калію і сульфату кобальту (II)

Розчин №1. Приблизно в 400 см³ дистильованої води, розчиняють окремо 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ і 2 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, потім їх змішують в мірній колбі та доводять дистильованою водою до 1 дм³. Цей розчин відповідає кольоровості 500⁰.

Розчин №2. 1 см³ H_2SO_4 доводять дистильованою водою до 1 дм³.

2. Виготовлення шкали кольоровості

Змішуючи розчини 1 і 2 в співвідношеннях, вказаних в таблиці 1.2, готують шкалу кольоровості.

Таблиця 1.2 – Шкала кольоровості з розчинів діхромату калію, сульфату кобальту і сірчаної кислоти

<i>Розчин</i>	<i>Градуси кольоровості</i>													
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
№1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	18	20
№2, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84	82	80

Визначення

При *візуальному* визначенні в циліндр Несслера, однотипний з тими, в яких виготовлена шкала, наливають 100 см³ досліджуваною, при необхідності профільтрованої, води і, переглядаючи зверху на білому фоні, підбирають розчин шкали з тотожним забарвленням.

При *фотометричному* визначенні досліджувану воду, при необхідності профільтровану, поміщають в кювету ($l = 5$ см) і фотометрирують при синьому світлофільтрі ($\lambda = 413$ нм) по відношенню до дистильованої води. Величину кольоровості обчислюють за градуювальним графіком.

Якщо досліджувана вода має кольоровість вище 80°, то її розводять дистильованою водою. Величину кольоровості в цьому випадку помножують на кратність розведення.

Побудова градуювального графіка

Розчини шкали кольоровості (табл. 1.2) фотометрирують за тих же умов, що і досліджувану пробу. За отриманими результатами будують градуювальний графік в координатах оптична густина – величина кольоровості в градусах.

Дослід 6. Запах

У конічну колбу об'ємом 250 см³ вносять 100 см³ води, закривають колбу пробкою і енергійно струшують. Після цього колбу відкривають і відразу органолептично визначають характер та інтенсивність запаху.

В іншу конічну колбу поміщають таку ж пробу води, закривають годинниковим склом і нагрівають на водяній бані до 60°C.

Відкривають колбу і визначають характер та інтенсивність запаху.

Таблиця 1.3 – Характер запаху

<i>Група</i>	<i>Призначення запаху</i>	<i>Характер запаху</i>
I	ароматичний болотний гнильний деревинний землистий плісневий рибний сірководневий трав'янистий невизначений	квітковий, огірковий мул, глина стічні води, фекалії деревна кора, мокра тріска свіжозорана земля, глина затхлий, застійний риба, риб'ячий жир тухлі яйця сіно, скошена трава все інше
II	штучного походження	

Таблиця 1.4 – Інтенсивність запаху

<i>Бали</i>	<i>Інтенсивність</i>	<i>Якість</i>
0	ніяка	відсутній
1	дуже слабка	виявляється досвідченим дослідником
2	слабка	не привертає уваги, але відчувається при зверненні уваги
3	помітна	несхвалення води
4	виразна	неприємна для пиття
5	дуже сильна	непридатна для пиття

Визначення порогової інтенсивності запаху

Порогову інтенсивність (P) запаху визначають при 20° і 60° С шляхом розведення проби до 200 см³ дистильованою водою, поки не зникне запах.

Об'єм проби, см ³	200	135	100	65	50	40	33	25	20
P	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10

Порогову інтенсивність (P) запаху обчислюють за формулою

$$P = \frac{200}{V(H_2O)}$$

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, см³.

Дослід 7. *Осад*

Пробу води збовтують і дають відстоятися протягом 1 години. Потім розглядають пробу і описують осад:

- **за величиною**: немає; незначний; помітний; великий (товщину вимірюють в мм);
- **за якістю**: пластівчастий; мулистий; пісочний;
- **за кольором**: сірий; бурий; чорний; білий і тому подібне.

Дослід 8. *Розчинені речовини*

Пробу води заздалегідь фільтрують або центрифугують.

Фарфорову чашку висушують при 100-105°C до сталої маси, охолоджують в ексікаторі і зважують (m_1). Пробу води [$V(H_2O)$, см³] поміщають в чашку, випаровують на водяній бані і висушують до сталої маси при 100-105°C, охолоджують в ексікаторі і зважують (m_2).

Вміст розчинених речовин розраховують в г/л, г/дм³ за формулою

$$x(\text{роз.реч.}) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V(H_2O)}$$

Дослід 9. *Завислі речовини*

Мембранний або паперовий фільтр висушують до сталої маси при 100-105 °С, охолоджують і зважують (m_1). Пробу води об'ємом $V(H_2O)$ (см³) фільтрують крізь фільтр, промивають осад на фільтрі дистильованою водою декілька разів. Висушують фільтр до сталої маси при 100-105°C і зважують (m_2).

Вміст завислих речовин (г/л, г/дм³) обчислюють за формулою

$$x(\text{завис.реч.}) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V(H_2O)}$$

Дослід 10. *Окисно-відновний потенціал Eh*

характеризує окисно-відновні процеси. В природних водах величина Eh знаходиться в межах -500 – +700 мВ. Позитивні значення Eh характерні для вод збагачених киснем, які містять йони Fe^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- – окисники. Негативні значення Eh спостерігаються в відновній системі в присутності йонів заліза (II).

Пробу води поміщають в осередок йономіра, опускають в неї платиновий і хлорсрібний електроди і через 5 хв вимірюють потенціал. Через 10-20 хв виміри повторюють. Вони не повинні відрізнятись більш ніж на 3-5 мВ.

Дослід 11. Дослідження електропровідності води.

За допомогою лампового реостата дослідити явище електролітичної дисоціації дистильованої та природної води та ступінь її виявлення.

Занурити електроди у стакан з дистильованою водою та включити прилад. Якщо лампочка не загоряється – ланцюг не замкнений і йони відсутні. Повторити дослід з природною водою. Якщо лампочка загориться, то ланцюг замкнений. Це вказує на наявність у воді розчинених солей (домішок).

Після дослідження інтегральних властивостей води зробити звіт за її показниками та визначити ступінь придатності води до питних та господарських цілей:

Таблиця 1.5 – Інтегральні властивості дослідженої води

<i>№ п/п</i>	<i>Показник</i>	<i>Ступень проявленого ефекту</i>
1	Температура	
2	Густина	
3	Прозорість	
4	Мутність	
5	Кольоровість	
6	Запах, його інтенсивність	
7	Осад	
8	Розчинені речовини	
9	Завислі речовини	
10	Окисно-відновний потенціал	
11	Електропровідність	

Запитання до самоконтролю

1. Яка ціна поділки шкали термометра придатна для вимірювання температури води?
2. Якими методами можна визначити густину води?
3. Як визначають прозорість води?
4. За яким методом визначають мутність розчину? В чому сутність цього методу?
5. Яка вода є еталоном кольоровості?
6. Які кольори світла зветься додатковими?
7. При якій довжині (λ , нм) поглинається світло, якщо його додатковий колір жовтий?
8. За якими показниками описують осад?
9. Як за інтенсивністю та характером запаху визначити якість води?
10. Як визначається порогова інтенсивність запаху?
11. Чим відрізняється визначення розчинених та завислих речовин у воді?
12. Як за електропровідністю з'ясувати наявність домішок електролітів у воді?

РОЗДІЛ 2 УЗАГАЛЬНЕНІ ПОКАЗНИКИ ПРИРОДНИХ ВОД

Лабораторна робота № 2 «ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОЇ РЕАКЦІЇ ВОДИ – pH »

- Мета роботи:** - визначення активної реакції (pH) природних вод;
- визначення загальної кислотності води;
 - визначення загальної лужності води;
 - визначення концентрацій йонів водню і гідроксид-іонів за значенням pH ;
 - оволодіння методом розрахунку значення pH і pOH за величиною концентрації йонів водню і гідроксид-йонів.

Загальні положення

Активна реакція води визначається концентрацією йонів водню (pH). pH води – один з найважливіших показників якості води. Величина концентрації йонів водню має велике значення для хімічних та біологічних процесів, що відбуваються в природних водах.

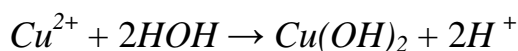
Від величини pH залежить розвиток та життєдіяльність водних рослин, стійкість різних форм міграції елементів.

Такі агресивні властивості води як руйнування бетону, кородуючі властивості, здатність розчиняти гірські породи визначаються величиною активної реакції води. Величина pH є важливим показником біологічних властивостей водного середовища.

Кислі і лужні властивості природних вод визначаються присутністю в них слабких кислот і їх солей – вугільною, кременевою, борною, органічних кислот, переважно гумусового походження, які присутні в кислих ґрунтах, перегної, болотних водах.

Для поверхневих вод, що містять невелику кількість діоксиду вуглецю, характерна лужна реакція. Зміна величини pH тісно пов'язана з процесами фотосинтезу через вживання CO_2 водними рослинами та розкладом органічних речовин.

Важливий вплив на значення pH має гідроліз солей важких металів в тих випадках, коли у воду потрапляє значна кількість сульфатів. В результаті гідролізу таких солей виділяються йони водню і середовище стає кислим

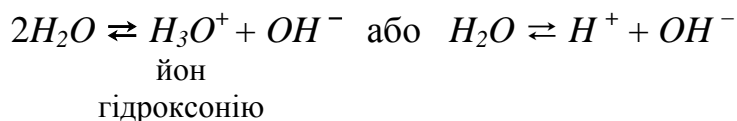


Такий процес є характерним для вод копалень та рудників.

Для фумарольних вод, пов'язаних з вулканічною активністю, значення pH дуже низькі через присутність сильних кислот. Сильні кислоти та сильні основи в великих кількостях містяться в стічних водах промислових підприємств.

Кількісно оцінку кислих і лужних властивостей водного середовища можна виразити концентрацією водневого або гідроксильного йонів.

Вільна від розчинених речовин чиста вода має незначну електропровідність, тобто вона слабо дисоціює на йони:



Константу дисоціації води записують як:

$$K_{dic} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Оскільки концентрація молекул води $[H_2O]$ – величина стала – 55,55 моль/л, то її можна включити до константи:

$$K_{H_2O} = K_{dic} [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 1 \cdot 10^{-14}$$
$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14},$$

де K_{H_2O} – **йонний добуток води** – для води і дуже розведених розчинів при 22 °С є величиною сталою.

Розчини, в яких $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, зветься нейтральними.

У кислих розчинах концентрація йонів водню $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. За умови, що $[H^+] < [OH^-]$ або при концентрації гідроксоіонів $[OH^-] > 7$, реакція середовища стає лужною.

У хімічній практиці мірою кислих і основних властивостей водних середовищ прийнята концентрація йонів водню. Кислотність (лужність) водних розчинів зручно виражати не абсолютною величиною концентрації йонів водню, а її від'ємним десятковим логарифмом, який за пропозицією С.П. Серенсена називають «водневим показником» і позначають символом **pH**

$$pH = -\lg[H^+]$$

Гідроксильний показник **pOH** – відповідно від'ємний десятковий логарифм молярної концентрації гідроксид-іонів

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Сума водневого і гідроксильного показників дорівнює 14:

$$pH + pOH = 14$$

тобто значення величини **pH** змінюється від 0 до 14.

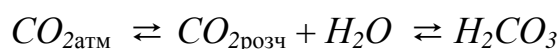
Для нейтральних розчинів $pH = 7$, якщо розчини мають $pH < 7$ – середовище кисле, а при $pH > 7$ – середовище лужне.

За наявності у воді розчинених речовин рівновага між концентрацією йонів водню $[H^+]$ і концентрацією гідроксид-іонів $[OH^-]$ може порушуватися.

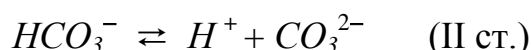
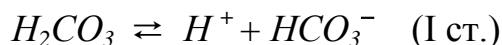
Величина концентрації йонів водню в природних водах визначається головним чином вугільною кислотою (карбонатною) і її солями – карбонатами.

Зміна величини активної реакції (pH) визначає зміну вмісту у воді вугільної кислоти.

При взаємодії оксиду вуглецю (IV), що міститься в атмосфері, з водою утворюється слабка вугільна кислота.



Рівновага цієї реакції сильно зрушена вліво і в розчині знаходиться приблизно 99% CO_2 і 1% H_2CO_3 . Вугільна кислота двоосновна і дисоціює ступінчасто, при цьому розчин набуває кислої реакції.



$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

Константи дисоціації за I і II ступенем дозволяють розрахувати кількісні співвідношення (%) між окремими формами вугільної кислоти при різних значеннях pH (див. табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Форми карбонатної кислоти при різних значеннях pH

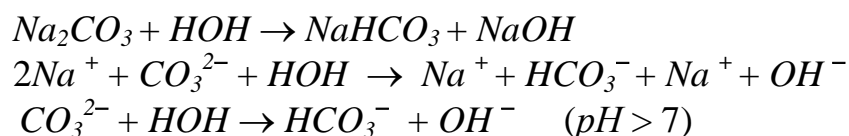
Форми (%)	pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$CO_2 + H_2CO_3$	99,7	96,2	71,5	20,0	2,4	0,2	-
HCO_3^-	0,3	3,8	28,5	80,0	97,5	95,7	70,4
CO_3^{2-}	-	-	-	-	0,4	4,1	29,6

Виходячи з таблиці 2.1, йони HCO_3^- в кислому середовищі ($pH < 4$) практично відсутні, а при pH 7–10 вони є основною формою вугільної кислоти. При $pH = 8,3$ в розчині знаходяться практично одні гідрокарбонат-іони HCO_3^- . При слабколужній реакції ($pH = 8$) в розчині з'являються карбонат-іони (CO_3^{2-}), вміст яких при збільшення pH зростає і при $pH > 10,5$ ці йони є головною формою існування вугільної кислоти.

Присутність у воді CO_2 , слабких кислот – неорганічних і органічних – визначає **кислотність** води. Проте для більшості природних вод вміст CO_2 є основною складовою частиною кислотності.



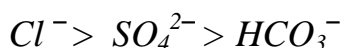
Якщо в розчині буде присутня будь-яка сіль вугільної кислоти, то рівновага зсунеться вліво, оскільки **введення в розчин слабого електроліту однойменних іонів, зменшує ступінь дисоціації цього електроліту**. При цьому буде спостерігатися гідроліз солі слабкої кислоти



В наслідок гідролізу утворюється слабо дисоційований йон HCO_3^- і сильний електроліт $NaOH$, який повністю дисоціює. Кисла реакція середовища у присутності солі змінюється. Вона стає лужною. Аналогічна поведінка в розчині спостерігається і для інших слабких кислот і їх солей.

Надлишок сильних основ, еквівалентний концентрації йонів слабких кислот, над сильними кислотами, що містяться в морській воді, визначають як **лужність** морської води.

У морських водах концентрація найважливіших аніонів змінюється в послідовності



де вміст HCO_3^- -іона складає лише 0,20% від загального сольового складу. Для вод материкового стоку спостерігається інша залежність



і середній вміст HCO_3^- складає 35,12% від загального солевмісту.

Вторгнення в море прісних вод стоку, багатих карбонатами, викликає зниження солоності і зміну величин лужності, характерних для відкритого моря. Опріснення моря, викликане атмосферними опадами і таненням льоду, знижує солоність, але не змінює величин лужності. У цьому основне значення визначення лужності. Величина лужності разом з величиною активної реакції (активної кислотності) – pH використовується для розрахунку балансу вуглекислоти в морях.

Величина pH , знаходячись в залежності від інтенсивності процесів продукування і споживання CO_2 , змінюється прямопропорційно вмісту CO_2 і біогенних речовин (NO_3^- , P) і обернено пропорційно до вмісту кисню.

Величина pH для морської води коливається у вузьких межах – pH 8,1 – 8,3 (для поверхні океану). З глибиною pH зменшується, але не виходить з діапазону 7,6 – 8,4.

Величина концентрацій йонів водню для річкових вод коливається в межах – pH 6,0 – 9,0. Води з нижчим значенням pH характерні для північних річок, а з вищим значенням pH – для південних. Річки з болотистим живленням мають pH 5,5 – 6,0, в атмосферних осадах pH 4,6 – 6,1. Режим йонів водню схожий з режимом CO_2 . Зимом величини pH для річкових вод найменші (pH 6,8 – 7,6), влітку – найбільші (pH 7,6 – 8,8). pH вод копалень та рудників досягає іноді одиниці, а содових озер та термальних джерел десяти.

Визначити кислотність (лужність) середовища можна за допомогою кислотно-основних індикаторів – речовин, які в певному інтервалі значень pH розчину змінюють свій колір.

Індикаторами можуть бути слабкі органічні кислоти ***HInd*** і основи ***IndOH***, молекули і йони яких розрізняються за кольором



У кислих розчинах, індикатори – слабкі кислоти (лакмус, фенолфталеїн) знаходяться в молекулярній формі і їх забарвлення в розчині обумовлене забарвленням молекул **HInd**.

Індикатори – слабкі органічні основи (метилоранж, метиловий червоний) в кислих розчинах знаходяться в йонному вигляді **Ind⁺**, який обумовлює забарвлення розчину.

Таблиця 2.2 – Кислотно-основні індикатори

Індикатор	Колір в середовищі		
	кислому	нейтральному	лужному
Метиловий, оранжевий	червоний $pH < 3,1$	оранжевий $3,1 < pH < 4,4$	жовтий $pH > 4,4$
Метиловий червоний	червоний $pH < 4,2$	оранжевий $4,2 < pH < 6,3$	жовтий $pH > 6,3$
Фенолфталеїн	безбарвний $pH < 8,0$	блідо-фіолетовий $8,0 < pH < 9,8$	малиновий $pH > 9,8$
Лакмус	червоний $pH < 5,0$	фіолетовий $5,0 < pH < 8,0$	синій $pH > 8,0$

Запитання до самоконтролю

1. Як впливає pH на стан природних вод?
2. Від яких факторів залежить значення pH ?
3. Що означає поняття йонний добуток води?
4. В яких розчинах pH дорівнює 4, 7 та 13?
5. Як визначити pH розчину, знаючи концентрацію йонів водню?
6. Як визначається pOH та що воно означає?
7. Які форми карбонатної кислоти характерні для pH 10, pH 4 та pH 6-8?
8. Що розуміють під поняттям кислотність? Які існують різновиди кислотності?
9. Як визначають загальну та вільну кислотність?
10. Що означає поняття лужність води? Які форми лужності існують? Чим вони відрізняються?
11. Як визначається лужність води? В яких одиницях?
12. В яких межах змінюються значення pH вод: прісних, морських, шахтних, рудничних, фумарольних, содових, термальних?

Приклади розв'язання завдань

Приклад 1. **Визначити концентрацію йонів водню (H^+), гідроксид-іонів (OH^-), pOH в розчині за значенням pH ($pH = 8,3$).**

Рішення:

Оскільки pH і pOH – від'ємні логарифми концентрацій йонів, то потрібно скористатися **таблицею логарифмів**

$lg 1 = 0$	$lg 5 = 0,70$
$lg 1,4 = 0,15$	$lg 6 = 0,78$
$lg 1,6 = 0,20$	$lg 6,31 = 0,80$
$lg 2 = 0,30$	$lg 6,61 = 0,82$
$lg 2,5 = 0,40$	$lg 7 = 0,84$
$lg 3 = 0,48$	$lg 8 = 0,90$
$lg 4 = 0,60$	$lg 9 = 0,95$

1. Визначаємо значення pOH за формулою

$$\begin{aligned}pH + pOH &= 14 \\pOH &= 14 - 8,3 = 5,7\end{aligned}$$

2. Розраховуємо концентрацію йонів водню.

Щоб визначити концентрацію йонів водню, необхідно за даним логарифмом знайти число (антилогарифм) так, щоб цілочисельна частина його (характеристика) була негативною, а дріб (мантиса) – позитивною. Для цього від характеристики віднімаємо, а до мантиси додаємо одиницю

$$\begin{aligned}pH &= -lg[H^+]; \quad lg[H^+] = -pH = -8,3 = -9 + 0,7 \\[H^+] &= 10^{-pH}; \quad [H^+] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}\end{aligned}$$

За мантисою з таблиці логарифмів знаходимо число X ($lgX = 0,7$; $X = 5$)
Характеристика (-9) – указує на степінь, в яку необхідно піднести основу десяткового логарифма (10).

3. Обчислюємо концентрацію гідроксид-іонів в розчині

$$pOH = -lg[OH^-]; \quad lg[OH^-] = -pOH = -5,7 = -6 + 0,3$$

Аналогічно визначаємо $[OH^-] = 10^{pH-14}$; $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Відповідь: у розчині з $pH = 8,3$

$$pOH = 5,7; [H^+] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}; [OH^-] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Приклад 2. За концентрацією іонів водню в розчині, яка дорівнює 0,25 моль/л, визначити значення pH , pOH .

Рішення:

1. Відповідно величині концентрації $[H^+] = 0,25$ моль/л визначаємо значення pH розчину *

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,25 = -\lg[2,5 \cdot 10^{-1}] = -[\lg 2,5 + \lg 10^{-1}] = -[0,40 + (-1)] = -(-0,6) = +0,6$$

(* див. таблицю логарифмів в прикладі 1)

2. Обчислюємо значення pOH

$$pOH = 14 - pH = 13,4$$

3. Визначаємо концентрацію гідроксид-іонів в розчині

$$pOH = -\lg[OH^-]; \quad \lg[OH^-] = -13,4 = -14 + 0,6$$
$$[OH^-] = 4 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Концентрацію $[OH^-]$ можна також визначити, використовуючи **йонний добуток води**

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-1}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{2,5 \cdot 10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Відповідь: при концентрації $[H^+] = 0,25$ моль/л

$$pH = 0,6; pOH = 13,4; [OH^-] = 4 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Приклад 3. Визначити концентрацію гідрокарбонат- і карбонат-іонів (HCO_3^- і CO_3^{2-}) в 0,01 М розчині вугільної кислоти, якщо pH цього розчину дорівнює 4,18.

Рішення:

1. Знаходимо концентрацію іонів водню в розчині

$$pH = -\lg[H^+] = 4,18; \quad \lg[H^+] = -4,18 = -5 + 0,82$$
$$[H^+] = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2. Визначаємо концентрацію гідрокарбонат-іонів (HCO_3^-) з константи дисоціації вугільної кислоти за першим ступенем



$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$

За умовою $[H_2CO_3] = 0,01 \text{ M} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]} = \frac{4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-2}}{6,61 \cdot 10^{-5}} = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3. Аналогічно записуємо вираз для константи дисоціації H_2CO_3 за другим ступенем і визначаємо концентрацію карбонат-іонів $[CO_3^{2-}]$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 6,73 \cdot 10^{-5}}{6,61 \cdot 10^{-5}} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Відповідь: у 0,01 М розчині вугільної кислоти з $pH = 4,18$

$[HCO_3^-] = 6,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $[CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$.

Експериментальна частина

Мета роботи:

- визначення активної реакції (pH) природних вод;
- визначення загальної кислотності води;
- визначення загальної лужності води;
- визначення концентрації йонів водню і гідроксид-іонів за значенням pH ;
- оволодіння методом розрахунку значень pH і pOH розчинів за величиною концентрацій йонів водню.

Прилади, посуд, реактиви: pH -метр зі скляним та хлорсрібним (каломельним) електродами, термометр з ціною поділки $0,1-0,05^{\circ}C$, скляні (поліетиленові) стакани на $100-150\text{ см}^3$; піпетки (2 см^3 , 1 см^3 , 10 см^3), мірні колби (200 см^3) – 2 шт, конічні колби (250 см^3) – 2 шт. Шкали для визначення pH в морській і прісній воді. Універсальний індикаторний папір.

Розчини: індикаторів фенолфталеїну, метилоранжу; $0,01\text{ М}$ розчин хлороводневої (соляної) кислоти; $0,01\text{ М}$ розчин їдкового натру; $0,01\text{ М}$ розчин карбонату натрію.

Буферні розчини: $0,05\text{ М}$ розчин діфталату калію ($pH\ 4,01$); фосфатний буферний розчин ($pH\ 6,88$); $0,01\text{ М}$ розчин тетраборату натрію ($pH\ 9,22$).

Дослід 1. Активна реакція (pH) води

Принцип методу

Для визначення pH використовують візуальний, колориметричний і потенціометричний методи.

Принцип колориметричного методу полягає в порівнянні забарвлення фарбника, доданого в досліджувану воду, зі шкалою розчинів з різною концентрацією йонів водню.

Шкала стандартних буферних розчинів, точна величина pH яких встановлена потенціометричним методом, випускається двох видів: шкала для визначення pH прісних вод і шкала для визначення pH морських вод, яка готується з доданням хлориду натрію.

Потенціометричний метод заснований на вимірюванні різниці потенціалів, що виникають на межі поділу зовнішньої поверхні скляного електроду і досліджуваного розчину. Вимірювання проводять щодо електроду порівняння хлорсрібного ($Ag/AgCl$) або каломельного (Hg/Hg_2Cl_2).

а) Візуальне визначення – орієнтовне визначення

Краплю досліджуваної води наносять на смужку універсального індикаторного паперу. Порівнюють забарвлення плями з кольоровою шкалою. При різних значеннях pH індикаторний папір забарвлюється в той або інший колір. Роблять висновок про приблизне значення pH і вказують реакцію середовища.

б) Колориметричне визначення

Ополіскують пробірку досліджуваною водою 2-3 рази, потім заповнюють її водою до мітки (відповідною об'єму розчинів шкали), додають 0,2-0,5 см³ індикатора, закривають пробкою і акуратно перемішують. Інтенсивність забарвлення досліджуваної води порівнюють зі шкалою для колориметричного визначення рН і визначають відповідне значення рН.

Для визначення рН у всьому діапазоні значень рН природних вод застосовується наступний набір індикаторів:

Метилловий червоний	рН - 4,4-6,0
Бромтимоловий синій	6,0-7,6
Крезоловий червоний	7,6-8,2
Тимоловий синій	8,2-9,0

в) Потенціометричне визначення

Потенціометричний метод є більш універсальний та більш точніший. Цей метод дозволяє вимірювати рН з точністю 0,05 – 0,02 одиниці рН. Він може застосовуватися для аналізу вод з високою мінералізацією, забарвлених та зі завислими речовинами.

Підготовка рН-метра до роботи. Включають рН-метр і після прогрівання і встановлення електричного нуля перевіряють і коректують його шкалу за двома-трьома буферними розчинами. Для цього в стакан з буферним розчином занурюють скляний і хлорсрібний електроди так, щоб нижній кінець останнього був нижче за кульку скляного електроду і оберігав його від механічних пошкоджень. Вимірявши величину рН буферного розчину, записують його і через 2-3 хв повторюють вимірювання. Електроди промивають дистильованою водою, і витирають їх чистим фільтрувальним папером. Потім визначають значення рН другого і третього буферного розчинів.

Хід визначення. Після перевірки і корекції шкали приладу приступають до визначення рН досліджуваної води. Стакан, електроди ретельно ополіскують дистильованою, а потім досліджуваною водою. Визначення рН досліджуваної води проводять аналогічно визначенню рН буферних розчинів. Вимірювання повторюють 2-3 рази з інтервалом в 2-3 хв. Останні показники приладу повинні співпадати.

За величиною рН досліджуваної проби розраховують концентрацію йонів водню в природній воді.

Дослід 2. **Визначення загальної кислотності води**

Кислотністю називають вміст у воді речовин, які вступають в реакцію з сильними основами (NaOH, KOH), тобто з гідроксид-іонами. Витрати основ визначають загальну кислотність води. В звичайних природних водах

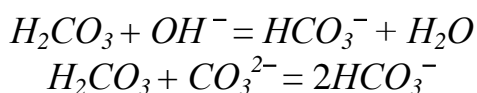
кислотність залежить тільки від вмісту вільного розчиненого CO_2 , гумінових та інших слабких органічних кислот. В усіх випадках pH води не буває нижче 4,5.

Кислотність води визначають титруванням її розчином сильної основи. Кількість титрованого розчину, витраченого до отримання pH 4,5, відповідає вільній кислотності (m). Кількість основи, витраченої до pH 8,3, відповідає загальній кислотності (p).

Якщо pH досліджуваної води більше pH 8,3, то її кислотність дорівнює нулю. Для визначення кислотності воду титрують розчином $NaOH$ чи Na_2CO_3 . Так як титрування проводиться до pH 8,3, то на 1 мг-екв кислотності потрібно 1 мг-екв $NaOH$ або 2 мг-екв Na_2CO_3 . Закінчення титрування визначають візуально за зміною кольору індикатора.

Принцип методу

Визначення загальної кислотності води засноване на титруванні води розчином лугу ($NaOH$ або Na_2CO_3), який реагує з вугільною кислотою



Застосовуючи в якості індикатора фенолфталеїн і титруючи до слабо-рожевого забарвлення можна кількісно перевести H_2CO_3 в HCO_3^- при значеннях pH 8,2-8,4.

Хід визначення. До конічної колби об'ємом 250 см³ вносять 10 см³ досліджуваної води, додають 2-5 крапель фенолфталеїну і титрують 0,01 М розчином гідроксиду натрію до появи слабого рожевого забарвлення, стійкого не менше ніж 2-3 хв. Невеликий об'єм розчину лугу ($n \cdot 10^{-1}$ см³), що пішов на титрування, робить визначення наближеним.

Тому слід повторити титрування знову з тією різницею, що підливають 0,01 М розчин Na_2CO_3 відразу в кількості меншому, ніж пішло на титрування в перший раз, а потім дотитровують пробу остаточно до слабо-рожевого забарвлення, стійкого на протязі 2-3 хв.

Титрування повторюють 2-3 рази і для розрахунку беруть середній об'єм $NaOH$.

Величину кислотності ($AC = K_{заг}$, ммоль/л) обчислюють за формулою

$$AC = K_{заг} = \frac{C_M(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

$V(NaOH)$ – середній об'єм лугу, витраченого на титрування, см³;

$C_M(NaOH)$ – молярна концентрація розчину лугу, моль/л;

$V(H_2O)$ – об'єм досліджуваної води, см³.

Дослід 3. *Визначення загальної лужності води*

Лужність – це концентрація суми аніонів слабких кислот (переважно аніонів карбонатної кислоти), присутніх у водах, яка може бути визначена при титруванні проби води сильною кислотою. Розрізняють три форми лужності: вільну, карбонатну та загальну.

Вільна лужність обумовлена гідроксильними та карбонатними йонами. Її визначають кількістю кислоти, яка пішла на титрування води до pH 8,3.

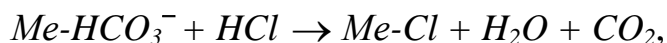
Карбонатна лужність залежить від наявності у воді тільки аніонів вугільної (карбонатної) кислоти: CO_3^{2-} , HCO_3^- і визначається кількістю кислоти, яка пішла на титрування води до точки еквівалентності $pH \sim 4$.

Загальна лужність обумовлена присутністю в воді аніонів слабких кислот органічного та неорганічного походження, а також гідроксильних йонів.

У незабруднених прісних водах карбонатна лужність досить велика в порівнянні з лужністю, обумовленою іншими аніонами, що її можна приймати такою, що дорівнює загальній лужності.

Принцип методу

Загальна лужність води визначається прямим титруванням проби досліджуваної води розчином хлороводневої (соляної) кислоти



де *Me*– катіон металу

Титрування проводять у присутності індикатора метилоранжу до переходу забарвлення з жовтого в помаранчевий.

Хід визначення. У конічну колбу (250 см³) вносять пробу води об'ємом 10 см³, додають 3-4 краплі метилоранжу і титрують 0,01 М розчином хлороводневої кислоти (*HCl*) до переходу забарвлення з жовтого в помаранчевий, стійкого протягом 2-3 хв. Титрування повторюють 2-3 рази і для розрахунку беруть середнє значення $V(HCl)_{сер}$.

Величину лужності (*Alk*, ммоль/л) обчислюють за формулою

$$Alk = \frac{C_M(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

$V(HCl)$ – середній об'єм розчину *HCl*, витрачений на титрування, см³.

$C_M(HCl)$ – молярна концентрація розчину кислоти, моль/л;

$V(H_2O)$ – об'єм досліджуваної води, см³.

Індивідуальні завдання

Варіант	Завдання 1	Завдання 2	Завдання 3
		Визначити концентрацію йонів $[H^+]$, $[OH^-]$ та pOH в розчині, pH якого дорівнює:	Обчислити pH , pOH , концентрацію гідроксид-іонів, якщо концентрація йонів водню (моль/л) становить:
1	2	3	4
1	Визначите pH 0,002 н розчину азотної кислоти, враховуючи дисоціацію повною.	3,7	0,5
2	Обчисліть pH 0,01 н розчину оцтової кислоти, ступінь дисоціації якої дорівнює 4,2%.	10,1	0,6
3	Визначите pH розчину, що містить в 1 л 0,1 г $NaOH$, враховуючи дисоціацію повною.	1,9	0,014
4	Чому дорівнює pH розчину, в 1 л якого міститься 0,0051 г гідроксид-іонів?	10,5	0,0007
5	Обчисліть концентрацію йонів водню і гідроксид-іонів 0,5 М розчину HCl , йонізованого на 85%.	2,8	0,06
6	Скільки йонів водню міститься в 1 см ³ розчину, pH якого дорівнює 13?	12,7	0,08
7	Як зміниться pH чистої води, якщо до 1 л її додати 0,001 моль $NaOH$?	2,2	0,05
8	Дистильована вода містить в 1 л $1,35 \cdot 10^{-5}$ моль CO_2 . Обчисліть pH води, $[HCO_3^-]$, враховуючи перший ступінь дисоціації вугільної кислоти $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$.	7,8	0,009
9	У скільки разів треба змінити концентрацію йонів водню в розчині, щоб pH його збільшився на одиницю?	4,0	0,03
10	Який об'єм 0,1н розчину лугу треба додати до 10 см ³ 0,5 н розчину кислоти, щоб довести його pH до 7?	5,6	0,04

1	2	3	4
11	Як зміниться концентрація йонів водню, якщо до 1 л 0,005 М розчину ацетатної кислоти додати 0,05 моль ацетату натрію? При $I = 0,055$; $f = 0,88$.	6,8	0,01
12	Розрахувати $[H^+]$ в 0,02 М розчині сірчистої кислоти. Дисоціацією кислоти за другим ступенем знехтувати. $K_{\text{дис}}(H_2SO_3) = 1,6 \cdot 10^{-23}$	7,2	0,2
13	Чому дорівнює концентрація йонів водню $[H^+]$ у водному розчині мурашиної кислоти ($HCOOH$) якщо $\alpha = 0,03$?	12,3	0,002
14	Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти у 0,2 н розчині дорівнює 0,03. Розрахувати значення $[H^+]$, $[OH^-]$ та pOH для цього розчину.	1,2	0,04
15	Розрахувати pH 0,1н розчину оцтової кислоти, який містить 0,1 моль/л CH_3COONa . Коефіцієнт активності йонів вважати рівним одиниці.	8,7	0,0005
16	Як зміниться pH , якщо вдвічі розвести водою: а) 0,2 М розчин HCl ; б) 0,2 М розчин CH_3COOH ; в) розчин, що містить 0,1 моль/л CH_3COOH та 0,1 моль/л CH_3COONa .	7,8	0,07
17	Визначити pH розчину в 0,4 л якого міститься 0,39 моль NH_3 , якщо $K_{\text{дис}}(NH_4OH) = 1,77 \cdot 10^{-4}$?	5,6	0,009
18	Визначити pH розчину в 3 л якого міститься $0,81 \cdot 10^{-3}$ моль йонів OH^- .	13,1	0,08
19	pH 0,08 н розчину слабкої одноосновної кислоти становить 2,4. Чому дорівнює константа дисоціації цієї кислоти?	3,1	0,06
20	Визначити молярність розчину ацетатної кислоти CH_3COOH , pH якого дорівнює 3. $K_{\text{дис}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.	5,4	0,0009

Лабораторна робота № 3
«ВИЗНАЧЕННЯ ОКИСНЮВАНOSTІ ВОДИ
перманганатометричним методом»

Мета роботи: вивчити способи визначення окиснюваності вод перманганатометричним методом – методом Кубеля – в різних середовищах:

- а) у кислому середовищі;
- б) у нейтральному середовищі;
- в) у лужному середовищі.

Загальні положення

У будь-якій природній воді міститься деяка кількість розчинених органічних та неорганічних сполук, які легко окиснюються (Fe^{2+} , H_2S , SO_3^{2-} -сульфітів, NO_2^- -нітритів і інших). Органічна речовина, що легко окиснюється, в природних водах, в основному, утворюється в результаті розкладання органічних залишків водних рослин і тварин, продуктів їх життєдіяльності. Річковий сток, що дренує ґрунти і гірські породи, виносить мінеральні і органічні речовини. Скидання побутових і промислових стічних вод призводить до забруднення природних вод, замору риби і іншої фауни в прибережній зоні.

В залежності від ступеня забруднення вода містить різні кількості речовин, які окиснюються сильними окисниками – перманганатом, діхроматом, йодом.

Величина окиснюваності води характеризується кількістю кисню, що еквівалентна кількості витраченого окисника.

Окиснюваність води виражають числом міліграм кисню, що витрачений на окиснення органічних і інших речовин, які містяться в 1 л води (мг О/л).

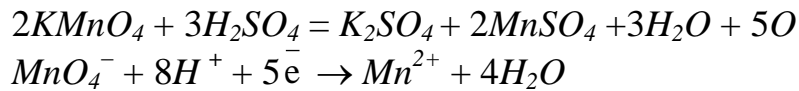
Визначення окиснюваності води засноване на окисненні відновників, що містяться у воді, активними хімічними окисниками – $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, I_2 .

Тому розрізняють окиснюваність перманганатну, діхроматну, йодатну.

Результати визначення окиснюваності однієї й тієї самої води з застосуванням різних окисників, зазвичай різняться внаслідок неоднакової ступені окиснення цими окисниками різних речовин, присутніх у воді. Це залежить не тільки від властивостей окисника, але ще від його концентрації, температури, pH води тощо. Тому всі методи визначення окиснюваності умовні та результати можна порівнювати, якщо точно спостерігаються умови проведення визначення.

Для аналізу питних та поверхневих вод, окиснюваність яких не перевищує 100 мг О/л застосовують перманганатний метод Кубеля.

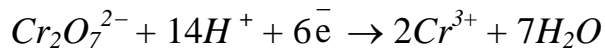
У *перманганатометричному методі* в якості окисника застосовується розчин перманганату калію. Більш повно реакція протікає в кислому середовищі



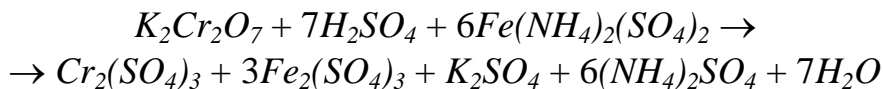
Іноді титрування розчином перманганату калію проводять в лужному або нейтральному середовищі, якщо досліджувані води містять більше 300 мг/л хлоридів.

Найбільш повне окиснення досягається обробкою діхроматом калію в присутності великої кількості (> 50%) сірчаної кислоти. Діхроматну окиснюваність найчастіше називають «хімічним поглинанням кисню» – **ХПК**. Цей метод застосовують при аналізі стічних та забруднених вод, окиснюваність яких становить чи перевищує 100 мг О/л.

Діхроматна окиснюваність заснована на окисненні діхроматом калію ($K_2Cr_2O_7$) органічних речовин і неорганічних відновників при кип'ятінні у присутності надлишку сірчаної кислоти. Для повноти окиснення додають сірчаноокисле срібло (Ag_2SO_4) в якості каталізатора



Після окиснення надлишок діхромату відтитровується розчином солі Мору [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$]

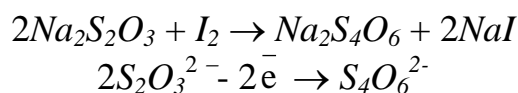


Вміст в природній воді органічного вуглецю (С, мг/л) в органічній речовині визначають за діхроматною окиснюваністю (**a**, мг О/л)

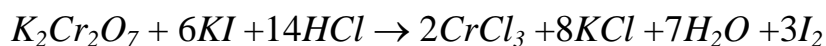
$$C = \frac{a \cdot 12}{32},$$

У **методі йодометрії** основною речовиною в якості окисника є елементарний йод.

Тіосульфат натрію ($Na_2S_2O_3$) застосовується як відновник



Для визначення титру тіосульфату застосовують стандартний розчин діхромату калію ($K_2Cr_2O_7$), до якого додають надлишок йодиду калію



Йод, що виділився, відтитровують тіосульфатом натрію у присутності крохмалю до знебарвлення розчину. Крохмаль з йодом утворюють адсорбційну сполуку синього кольору.

При зберіганні (інкубації) води в склянці з притертою пробкою за умовою повної темряви вміст розчиненого кисню зменшується. Він витрачається на життєдіяльність мікроорганізмів, на окиснення ними нестійкої (легкозасвоюваної) органічної речовини. Значне джерело її становлять стічні води – господарсько-побутові, харчової промисловості тощо. Стійка (важкозасвоювана) органічна речовина – водорозчинний гумус ґрунтового та планктонного походження.

За аеробних умов витрати розчиненого кисню за певний проміжок часу (5 діб при $t = 20^{\circ}\text{C}$) звуться *біологічним поглинанням кисню (БПК₅)* та визначається в мг О/л).

Зменшення вмісту кисню пов'язано як із легкоокисненою органічною речовиною, так із високим вмістом гумінових сполук. Тому результати визначення БПК₅ співвідносять з величиною перманганатної окиснюваності в мг О/л чи зі вмістом органічного вуглецю в мг С/л. Якщо співвідношення величини БПК₅ до кисню за перманганатною окиснюваністю чи до органічного вуглецю менше ніж 0,5, то у воді переважна більшість стійкої органічної речовини. Це визначення має велике значення для оцінки ступеня забрудненості водоймищ та їх здатності до природного самоочищення.

Експериментальна частина

Мета роботи: вивчити способи визначення окиснюваності вод перманганатометричним методом (методом Кубеля) у різних середовищах:

- а) у кислому середовищі;
- б) у нейтральному середовищі;
- в) у лужному середовищі.

Посуд і реактиви: Конічні колби (250 см³) – 6 шт. Піпетки (50 см³, 20 см³). Бюретки. Воронки. Скляні капіляри або кульки для рівномірного кипіння.

Розчини: перманганат калію (KMnO₄) (0,01 н розчин, для титрування); сірчана кислота (H₂SO₄); щавлева кислота (0,01 н розчин); соляна кислота (36%); 0,5% розчин крохмалю; тіосульфат натрію (0,01 н); 33% розчин NaOH. Йодистий калій кристалічний, х.ч (по 0,5 г).

Вживані розчини:

1. Сірчана кислота (1:3), 25 см³ H₂SO₄ (х.ч.) з $\rho = 1,84$ г/см³ підливають дуже обережно малими дозами до 75 см³ дистильованої води (**не навпаки!**).

2. Щавлева кислота – 0,01 н розчин.

Навішування 0,6302 г H₂C₂O₄·2H₂O (х.ч.) розчиняють в мірній колбі на 1 дм³ в сірчаній кислоті, яка розведена водою (1:15), і доводять цією кислотою до мітки. 1 см³ такого розчину відповідає 0,08 міліграм кисню.

3. Перманганат калія – 0,1 н основний розчин.

Навішування 3,2 г $KMnO_4$ розчиняють в 1 дм³ дистильованої води. Розчин відстоюють в темному місці в темній склянці протягом 10-15 діб, потім обережно зливають сифоном з осаду, що випав, в темну склянку для зберігання.

Робочий розчин – 0,01 н – готують з 100 см³ основного розчину, що відстоявся, шляхом розведення до мітки дистильованою водою, в мірній колбі на 1 л. Через декілька днів зберігання в темній склянці встановлюють $C_{екв}$ цього розчину: до 100 см³ дистильованої води, додають 10 см³ 0,01 н розчину $H_2C_2O_4$ і 5 см³ розбавленої сірчаної кислоти. Суміш нагрівають до кипіння і, злегка охолодивши до 80-90 °С, титрують 0,01 н розчином до слабо-рожевого забарвлення.

4. Тіосульфат натрію – 0,01н розчин

2,5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (х.ч) розчиняють в 1 дм³ кип'яченої дистильованої води. Для кращого збереження до розчину слід додати 10 см³ амілового спирту або 2 см³ ксилолу або хлороформу. Розчин зберігають в темній склянці. Приготовлений розчин слід вживати не раніше ніж через 10 днів, оскільки титр його спочатку змінюється. Розчин придатний протягом року.

5. 0,5% розчин крохмалю

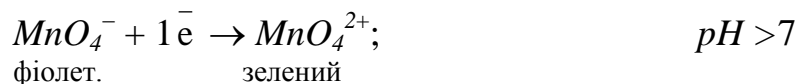
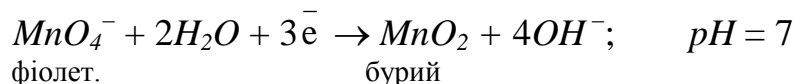
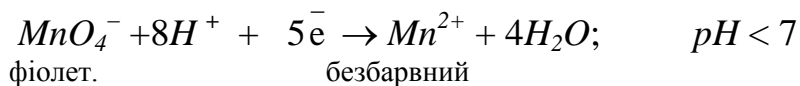
0,1 г рисового або пшеничного крохмалю перемішують на холоді з 20 см³ дистильованої води, і нагрівають до кипіння. Такий розчин крохмалю придатний лише протягом одного дня.

6. Йодистий калій кристалічний (х.ч) – 0,5 г або по 10 см³ 10%-ного розчину *KI*.

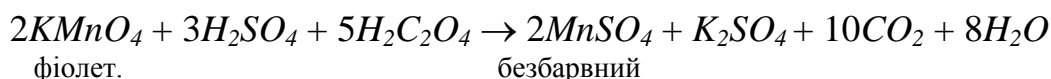
Принцип методу

Визначення окиснюваності води засноване на окисненні відновників, що містяться у воді, активними хімічними окисниками.

В якості окисника речовин, що легко окиснюються та містяться у воді, в даному методі застосовується розчин перманганату калію. Окиснювальна здатність залежить від умов перебігу реакцій (кислотності (*pH*) середовища) і відновлені форми тому можуть бути різноманітними

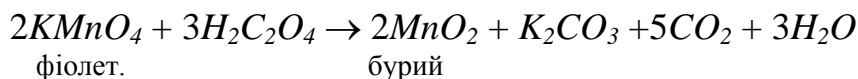


Найкращі умови окиснення перманганатом калію спостерігаються в *кислому середовищі*. Наприклад, реакція між $KMnO_4$ і органічним відновником шавлевою кислотою $H_2C_2O_4$ протікає за рівнянням



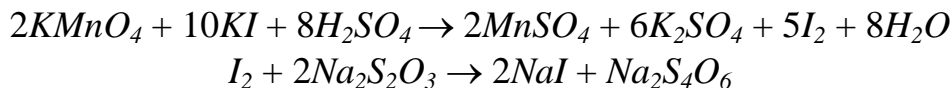
Фіолетове забарвлення розчину перманганату калію в кислому середовищі знебарвлюється.

Якщо в природній воді міститься велика кількість хлоридів (> 300 мг/л), то в кислому середовищі створюються умови для окиснення хлорид-іонів до елементарного хлору, що вносить значну помилку до результатів аналізу. Тому визначення окиснюваності води проводиться в *нейтральному середовищі*. Наприклад

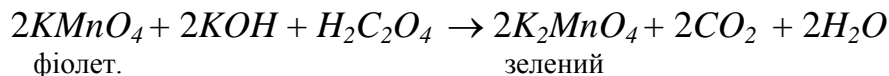


$KMnO_4$ внаслідок відновлення змінює фіолетове забарвлення на буре за рахунок утворення нерозчинного діоксиду марганцю.

У цьому варіанті методу після кип'ятіння проби морської води з надлишком $KMnO_4$ перманганат калію, що залишився, руйнують йодидом калію в кислому середовищі, а йод, що виділився, відтитровують тіосульфатом натрію



У водах, багатих хлоридами (>300 мг/л) можливе визначення перманганатної окиснюваності води в *лужному середовищі*



У цьому варіанті методу, також як в попередніх, береться надлишок $KMnO_4$, який після кип'ятіння, руйнується йодидом калію в кислому середовищі (див. визначення в нейтральному середовищі) і відтитровується тіосульфатом натрію.

Відбір і зберігання проб

Для визначення окиснюваності води проби відбирають в добре вилужені склянки з гумовими або пришліфованими пробками. Перед наповненням склянки ополіскують двічі досліджуваною водою. Визначення окиснюваності повинне проводитися щонайшвидше (в день відбору проби), оскільки при зберіганні проб, може відбутися окиснення відновників киснем повітря або розкладання органічних речовин. Проби можна консервувати доданням 2 мл розведеної (1:2) сірчаної кислоти на кожні 100 мл води, якщо їх неможливо проаналізувати протягом 48 годин.

Дослід 1. *Визначення окиснюваності води в кислому середовищі*

Хід визначення: Перед аналізом обробити колбу концентрованим розчином $KMnO_4$ (100-150 cm^3), який підкислений сірчаною кислотою. Суміш прокип'ятити 3-5 хв, закривши колбу воронкою. Вилити розчин і осад, що утворився на стінках, розчинити в невеликому об'ємі концентрованої хлороводневої (соляної, HCl) кислоти. Колбу промити дистильованою водою 2-3 рази.

У чисту колбу відміряти піпеткою 50 cm^3 досліджуваної води, додати 10 cm^3 розчину сірчаної кислоти (1:3) і 20 cm^3 0,01 н розчину перманганату калію ($C_{екв}(KMnO_4) = 0,01$ моль/л).

Колбу з реакційною сумішшю закрити воронкою, помістити на електроплитку, нагрівати до початку кипіння (~ 5 хвилин) і кип'ятити протягом 10 хв (точно) з початку закипання. Якщо розчин стає бурим, це свідчить про нестачу сірчаної кислоти. Якщо по закінченню кип'ятіння не зберігається забарвлення, характерне для $KMnO_4$, то до проби необхідно додати ще 10 cm^3 0,01 н розчину $KMnO_4$ (V_1) і знов кип'ятити 10 хв.

До гарячого забарвленого розчину додати з бюретки 20 cm^3 0,01 н розчину щавлевої кислоти ($C_{екв}(H_2C_2O_4) = 0,01$ моль/л) і перемішати. Якщо розчин при цьому не знебарвився, то додають ще 5 cm^3 0,01 н розчину щавлевої кислоти.

Надлишок щавлевої кислоти відтитрують стандартним розчином ($C_{екв}(KMnO_4) = 0,01$ моль/л) – V_2 до появи слабо-рожевого кольору, не зникаючого протягом 3-5 хв.

Розрахунок окиснюваності води (x) в мг O /л ведуть за формулою

$$x = \frac{[C_n(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) - C_n(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)] \cdot M_{екв}(O) \cdot 10^3}{V(H_2O)}$$

де $V(KMnO_4) = 20 + V_1 + V_2$ – загальний об'єм розчину перманганату калію, доданий до досліджуваної води, cm^3 ;

$V(H_2C_2O_4)$ – об'єм розчину щавлевої кислоти, доданий до реакційної суміші, cm^3 ;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, cm^3 ;

$C_n(KMnO_4)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $KMnO_4$, моль/л;

$C_n(H_2C_2O_4)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $H_2C_2O_4$, моль/л;

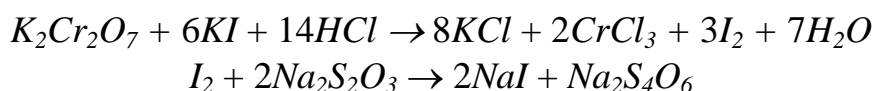
$M_{екв}(O)$ – молярна маса еквівалента кисню, яка дорівнює 8 г/моль.

Записати рівняння окисно-відновних реакцій в молекулярній і йонній формі, розставити коефіцієнти методом електронно-йонного балансу. Зробити висновок про вміст органічних речовин і відновників в 1 dm^3 води.

Дослід 2. *Визначення окиснюваності води в нейтральному середовищі*

Перевірка концентрації розчинів: У підготовлені (див. дослід 1) дві колби для перевірки концентрації перманганату калію вносять по 0,5 г кристалічного йодиду або по 5 см³ 10% розчину KI, 100 см³ дистильованої води і 3 см³ розчину сірчаної кислоти (1:3). Додають 10 см³ 0,01 н розчину KMnO₄. Йод, що виділився, титрують 0,01 н розчином Na₂S₂O₃. За наслідками 2-х визначень обчислюють молярну концентрацію еквівалента KMnO₄.

Для визначення концентрації розчину тіосульфату натрію в конічну колбу для титрування вносять 1 г KI і 50 см³ дистильованої води або вливають 10 см³ 10% розчину KI і 50 см³ дистильованої води. Потім підливають 15 см³ стандартного 0,01н розчину K₂Cr₂O₇, додають 10 см³ розчину сірчаної кислоти (1:3) або розчину соляної кислоти (2:1). Вміст колби ретельно перемішують



Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію (0,01 н). Титрування ведуть спочатку без індикатора до ясно-жовтого забарвлення розчину, потім додають 1 см³ розчину крохмалю і 50 см³ дистильованої води. Продовжують титрування до переходу синього забарвлення в злегка зеленувате. Визначення повторюють 2-3 рази і беруть середнє значення.

Хід визначення окиснюваності проби: у дві колби відмірюють 50 см³ досліджуваної води, додають 10 см³ 0,01 н розчину KMnO₄, закривають склянню воронкою, доводять до закипання і кип'ятять 10 хв. Після кип'ятіння забарвлення проби повинне залишитися фіолетово-синім або фіолетово-червоним. Пробу охолоджують. Потім в колбу з пробєю вносять навішування 0,5 г йодистого калію і 5 см³ розбавленої (1:3) сірчаної кислоти. Вміст колби ретельно перемішують і відразу титрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію. Спочатку без індикатора до слабо-жовтого забарвлення. Потім додають 1 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до зміни забарвлення в зеленуватий колір. Визначення повторюють 2-3 рази і розрахунок ведуть за середнім результатом.

Перманганатна окиснюваність в нейтральному середовищі в мг О/л визначається за формулою

$$x = \frac{C_n(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M_{екв}(O) \cdot 10^3}{V(H_2O)}$$

де $V(Na_2S_2O_3)$ – об'єм витраченого на титрування тіосульфату натрію, см³;

$C_n = C_{екв}(Na_2S_2O_3)$ – молярна концентрація еквівалента розчину Na₂S₂O₃, моль/л;

$M_{екв}(O)$ – молярна маса еквівалента кисню, яка дорівнює 8 г/моль;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, см³.

Записати окисно-відновні реакції в молекулярній та йонній формі, визначити коефіцієнти методом електронно-йонного балансу. Зробити висновок про вміст відновників в 1 дм³ води.

Дослід 3. *Визначення окиснюваності води в лужному середовищі*

Визначення перманганатної окиснюваності води в лужному середовищі проводиться у водах, що містять велику кількість хлоридів (> 300 мг/кг).

Концентрацію розчинів перманганату калію і тіосульфату натрію перевіряють перед початком визначення окиснюваності води як описано в досліді 2.

Хід визначення: До підготовленої конічної колби (див. дослід 1) вносять 50 см^3 досліджуваної води, 3 см^3 33% розчину їдкого натру, 20 см^3 0,01 н розчину перманганату калію і декілька капілярів (для рівномірного кипіння).

Суміш нагрівають до початку кипіння (приблизно 5 хв) і кип'ятять, точно 10 хв. Якщо під час кипіння забарвлення суміші стало зеленим, визначення треба повторити з пробою, розбавленою дистильованою водою. У всіх визначеннях необхідний надлишок $KMnO_4$ при кип'ятінні.

Після кип'ятіння вміст колби охолоджують до кімнатної температури. Потім в колбу обережно вносять необхідну кількість розбавленої сірчаної кислоти (приблизно $3,5\text{--}4\text{ см}^3$) для нейтралізації лужності води і внесеного лугу. Після перемішування в колбу додають 0,5 г кристалічного йодиду калію і ще 3 см^3 розбавленої сірчаної кислоти. Двоступінчате внесення кислоти необхідне, щоб перманганат калію окислив органічну речовину, яка може окиснюватися тільки в кислому середовищі. Йод, що виділився, відтитрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю.

Обчислення результату перманганатної окиснюваності води в лужному середовищі в міліграмі O/l визначається за формулою

$$x = \frac{C_n(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M_{екв}(O) \cdot 10^3}{V(H_2O)}$$

де $V(Na_2S_2O_3)$ – об'єм витраченого на титрування тіосульфату натрію, см^3 ;

$C_n = C_{екв}(Na_2S_2O_3)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $Na_2S_2O_3$, моль/л;

$M_{екв}(O)$ – молярна маса еквівалента кисню, яка дорівнює 8 г/моль;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, см^3 .

Записати окисно-відновні реакції в молекулярній та йонній формі, визначити коефіцієнти методом електронно-йонного балансу. Зробити висновок про вміст відновників в 1 дм^3 досліджуваної води.

Запитання до самоконтролю

1. Що таке «окиснюваність води»? Що краще – висока або низька «окиснюваність»? Відповідь пояснити.
2. Які речовини можуть додати природній воді високу «окиснюваність»: H_2S , NH_3 , PH_3 , CH_4 , CO_2 , H_2SO_4 , Na_2SO_3 , $NaNO_2$, $FeSO_4$?
3. Які з вище вказаних речовин тільки відновники, тільки окисники, які виявляють окисно-відновну двоїстість?
4. Які речовини використовують для окиснення домішок та розкладання органічних залишків у воді?
5. Чим визначається окиснюваність води? В яких одиницях?
6. Які методи визначення окиснюваності води ви знаєте?
7. Коли застосовується перманганатний метод визначення окиснюваності води?
8. Які варіанти методу Кубеля існують? Чим вони відрізняються? Коли такі варіанти застосовуються?
9. На яких реакціях заснований метод Кубеля?
10. Що означає поняття «хімічне поглинання кисню» (ХПК)?
11. На чому засновано метод визначення діхроматної окиснюваності води?
12. В яких випадках застосовують діхроматний метод окиснюваності води?
13. У чому полягає хімізм діхроматного методу визначення окиснюваності води? Записати рівняння реакції.
14. В чому полягає метод йодометрії при визначення окиснюваності води?
15. В чому полягає хімізм методу йодометрії? Яка роль належить крохмалю в цьому методі?
16. Що означає поняття «біологічне поглинання кисню» (БПК)?
17. В яких випадках визначають БПК?
18. Для чого зіставляють значення БПК з перманганатною окиснюваністю води?
19. За якою ознакою можна відрізнити легкоокиснювану органічну речовину від стійкої органічної речовини?
20. Який чинник застосовується для визначення ступеня забрудненості водоймищ?

Індивідуальні завдання

Методом електронно-йонного балансу в окисно-відновних реакціях (ОВР) сполук марганцю, хрому, йоду:

- визначити коефіцієнти;
- вказати реакції окиснення, відновлення;
- визначити окисник, відновник;
- обчислити молярну масу еквівалентів окисника та відновника в даній реакції.

а) сполуки марганцю

1. $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + Na_2SO_4 + KOH$
2. $KMnO_4 + H_3AsO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
3. $MnO_2 + FeCl_3 + KOH \rightarrow KMnO_4 + FeCl_2 + HCl + H_2O$
4. $Na_2MnO_4 + NaNO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + NaNO_3 + NaOH$
5. $KMnO_4 + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
6. $Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow MnO_2 + KCl + H_2O$
7. $KMnO_4 + Cu_2O + H_2O \rightarrow MnO_2 + Cu(OH)_2 + KOH$
8. $KMnO_4 + HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + HNO_3 + H_2O$
9. $KMnO_4 + Na_3AsO_3 + KOH \rightarrow Na_3AsO_4 + K_2MnO_4 + H_2O$
10. $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + H_2SO_4 + K_2SO_4$
11. $KMnO_4 + PH_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
12. $KMnO_4 + NaI + KOH \rightarrow I_2 + K_2MnO_4 + NaOH$
13. $KMnO_4 + Na_2S + H_2O \rightarrow S + MnO_2 + NaOH + KOH$
14. $KMnO_4 + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOK + MnO_2 + KOH + H_2O$
15. $KMnO_4 + Cd + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
16. $KMnO_4 + K_4[Fe(CN)_6] + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] + K_2SO_4 + H_2O$
17. $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
18. $KMnO_4 + AsH_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
18. $KMnO_4 + NaCl + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$
20. $KMnO_4 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + KOH + H_2O + O_2$

б) сполуки йоду

1. $NaIO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$
2. $NaI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + MnSO_4 + I_2 + H_2O$
3. $NaI + NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO + I_2 + Na_2SO_4 + H_2O$
4. $I_2 + NaOH \rightarrow NaIO_3 + NaI + H_2O$
5. $I_2 + As_2O_3 + KOH \rightarrow K_3AsO_4 + KI + H_2O$
6. $KI + Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KIO_2 + H_2O$
7. $K_2[SnCl_4] + KIO_3 + HCl \rightarrow K_2[SnCl_6] + KI + H_2O$
8. $KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
9. $NaI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + H_2S + Na_2SO_4 + H_2O$
10. $KI + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KCl + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
11. $I_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KIO_3 + H_2O$
12. $KI + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
13. $HI + H_2SO_4 \rightarrow S + I_2 + H_2O$
14. $KI + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + NO + H_2O$
15. $I_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HI$
16. $I_2 + KNO_2 + H_2O \rightarrow KNO_3 + HI$
17. $I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$
18. $I_2 + Na_2S_2O_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + S + NaI$
19. $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(IO_3)_2 + BaI_2 + H_2O$
20. $KI + Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuI + I_2 + KNO_3$

в) сполуки хрому

1. $K_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + S + KOH + NH_4OH$
2. $CrO_3 + Fe(OH)_2 + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + Fe(OH)_3$
3. $K_2Cr_2O_7 + HBr \rightarrow Br_2 + CrBr_3 + KBr + H_2O$
4. $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$
5. $NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + Na_2PbO_2 + H_2O$
6. $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
7. $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl \rightarrow H_2[SnCl_6] + CrCl_3 + KCl + H_2O$
8. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + (NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
9. $Na[Cr(OH)_4] + NaClO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$
10. $K[Cr(OH)_4] + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + H_2O$
11. $CrO_3 + C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$
12. $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + 2KCl + H_2O$
13. $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$
14. $KCrO_2 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + H_2O$
15. $Na_2Cr_2O_7 + Na_3AsO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_3AsO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + H_2O$
16. $K_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O + Na_2SO_4$
17. $K_2Cr_2O_7 + Al + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$
18. $K_2Cr_2O_7 + Na_2S + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + Cr(OH)_3 + KOH$
19. $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + K_2SO_4 + H_2O$
20. $K_2Cr_2O_7 + HI \rightarrow KI + CrI_3 + I_2 + H_2O$

Лабораторна робота №4 «РОЗЧИНЕНІ ГАЗИ»

Крім головних йонів, мікроелементів у воді завжди присутні розчинені гази. Найбільше значення мають розчинений кисень та діоксид вуглецю. В поверхневих водах містяться також азот N_2 та метан CH_4 . Гази завжди знаходяться в вигляді молекул. В поверхневих та підземних водах зустрічаються також H_2 , H_2S , He , Ar , вуглеводні C_nH_{2n+2} , де n змінюється від 1 до 4 (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}). В підземних водах, які пов'язані з процесами вулканічної діяльності, дегазацією мантиї, присутні CO_2 , H_2S , NH_3 , SO_2 , HCl , HBr , HI .

Кількість розчинених газів залежить від тиску, температури (зі зростанням температури зменшується), від сезону, часу, глибини та клімату.

Вміст газів в природних водах коливається в межах від 0 до 20 мг/л: O_2 – 0 - 14 мг/л; CO_2 – $n \cdot 10^{-2}$ мг/л; N_2 – 10 - 16 мг/л.

Кисень знаходиться в природних водах в вигляді молекул і його присутність є обов'язковою умовою існування більшості організмів. На вміст кисню у воді впливають дві групи чинників – одні збагачують воду киснем, інші – зменшують його вміст. До процесів, що збагачують воду киснем відносяться: збагачення киснем з атмосфери; виділення кисню водною рослинністю в процесі фотосинтезу. Фотосинтез відбувається як в поверхневих водах, так і на глибині.

При даній температурі та тиску збагачення вод киснем відбувається тільки в поверхневих шарах, а в глибину кисень потрапляє при перемішуванні.

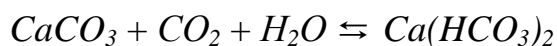
До процесів, що зменшують вміст розчиненого кисню відносяться процеси окиснення органічних речовин, дихання організмів, бродіння, гниття органічних решток. Вони посилюються з підвищенням температури. Якщо вода перенасичена киснем, то відбувається його виділення в атмосферу. Коливання вмісту кисню в воді залежить від часу – в день кисень накопичується (фотосинтез), вночі витрачається.

Діоксид вуглецю (IV) знаходиться в вигляді розчинених молекул CO_2 . Однак, тільки 1 % CO_2 вступає у взаємодію з водою, утворюючи карбонатну (вугільну) кислоту H_2CO_3 . Зазвичай їх не поділяють та під діоксидом вуглецю розуміють їх суму – $CO_2 + H_2CO_3$.

Джерелом CO_2 в природних водах є процеси окиснення органічної речовини з виділенням CO_2 , які відбуваються в ґрунтах, мулах; дихання водних організмів, різні види бродіння; складні геохімічні процеси в глибинах земної кулі. Поглинання CO_2 з атмосфери спостерігається в морях та дуже рідко в водах суші.

Найважливішими процесами, що зменшують вміст CO_2 в воді є:

- виділення в атмосферу через перенасиченість води CO_2 ;
- витрати на розчинення карбонатних порід



- поглинання CO_2 водною рослинністю при фотосинтезі.

Вміст CO_2 в природних водах коливається в широких межах – від $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^2$ мг/л. Найменша його кількість в морях, найбільша в підземних водах. В річках та озерах через виділення в атмосферу та поглинання при фотосинтезі рідко більше ніж 20-30 мг/л.

Присутність H_2S у воді рідке явище через його легку окиснюваність. Кількість H_2S в воді не перевищує $n \cdot 10$ мг/л. Через парціальний тиск ($p(H_2S) = 0$ атм) присутність його в поверхневих водах неможлива, він легко окиснюється киснем, розчиненим у воді. Тому H_2S в річках та озерах зустрічається лише в придонних шарах взимку. В підземних водах зустрічається частіше, особливо в глибинних водах.

Дослід 1. *Визначення кисню йодометричним методом*

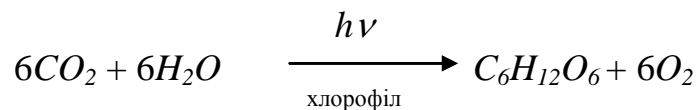
Мета роботи: оволодіння методом Вінклера – методом визначення вмісту кисню, розчиненого у воді.

Загальні положення

Одним з найважливіших газів, постійно присутніх у воді, є кисень.

Вміст кисню у воді є важливим чинником, що визначає інтенсивність біологічних і біохімічних процесів в природних водах.

Джерелом розчиненого кисню є атмосфера і фотосинтез водних рослин, в процесі якого під дією світлової енергії ($h\nu$) поглинається CO_2 і виділяється O_2 .



Розчинений кисень в воді знаходиться в вигляді молекул O_2 . Розчинність його зростає зі зниженням температури, мінералізації та підвищенням тиску. Величину розчинності кисню при нормальному тиску називають *нормальною концентрацією*.

Вміст кисню в поверхневих водах становить близько 100% при даній температурі і солоності. На глибині зі збільшенням інтенсивності діяльності водних рослин кількість розчиненого кисню росте. Проте, при цьому збільшується і його витрата на дихання живих організмів, окиснення органічних і неорганічних речовин, що легко окиснюються. На деякій глибині кількість продукованого кисню дорівнюватиме кількості споживаного, і така глибина називається *глибиною компенсації*.

Оцінка якості поверхневих вод, стічних вод, контроль роботи станцій біологічного очищення, корозійні властивості води визначається за вмістом розчиненого кисню.

Вміст кисню в поверхневих водах коливається від 6 до 10 мг/дм³ і рідко перевищує 15 мг/дм³.

Експериментальна частина

Мета роботи: визначити вміст розчиненого у воді кисню йодометричним методом Вінклера.

Посуд і реактиви:

Колби конічні – 2 шт.(250 см³), піпетка (2 см³, 1см³).

Розчини: кристалогідрату $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ або $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (45%); лужній суміші ($KOH + KI$); хлороводневої (соляною) кислоти (36%, конц.); тіосульфату натрію (0,01 н); крохмалю (0,5%).

Приготування розчинів

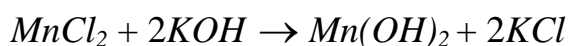
Лужний розчин суміші ($KOH + KI$) реактивів, що не вимагають очищення², готують розчиненням 75 г KI в 50 см³ дистильованої води і 350 г KOH в 150-200 см³ дистильованої води. Злив розчини, доводять їх загальний об'єм до 500 см³. Замість KI і KOH можна використовувати NaI (68 г) і $NaOH$ (250 г).

Приготування інших розчинів описане в лабораторній роботі №3 «Визначення окиснюваності води».

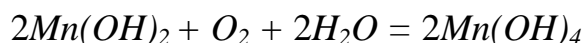
Принцип методу

Йодометричний метод визначення розчиненого кисню або метод Вінклера, заснований на взаємодії в лужному середовищі гідроксиду марганцю з розчиненим у воді киснем. Гідроксид марганцю, кількісно зв'язує розчинений кисень, переходить у нерозчинну сполуку марганцю (IV) бурого кольору. При підкисленні розчину в присутності надлишку йодиду калію утворюється йод, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню. Йод відтитрують тіосульфатом натрію.

До проби води додають розчин хлориду (сульфату) марганцю (II) і лужну суміш ($KOH + KI$). Хлорид марганцю реагує з лугом

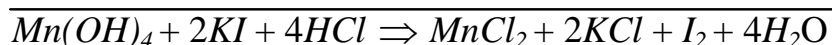
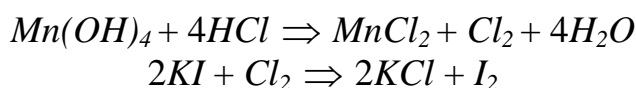


з утворенням білого осаду гідроксиду марганцю (II), який окиснюється розчиненим у воді киснем в бурій гідроксид марганцю (IV)



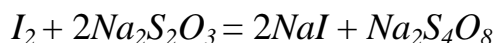
При підкисленні хлороводневою (соляною) кислотою марганець (IV) відновлюється за реакцією до марганцю (II)

² при необхідності очистку препаратів KI и KOH ($NaI+NaOH$) проводять відповідно до видання: О.А. Алекин, А.Д. Семенов, Б.А. Скопинцев. Руководство по химическому анализу вод суши. –Л.: Гидрометиздат, 1973г. с 41-44.



Хлор, що виділився, окиснює йодид калію з утворенням вільного йоду, маса якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню.

Йод, що утворився, відтитровують тіосульфатом натрію у присутності крохмалю.

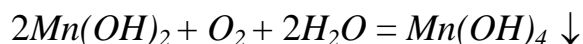


Метод є достатньо точний. Межа виявлення кисню становить 0,05 мг O_2 /л.

Хід визначення: Склянку з притертою пробкою ополіскують 3 рази досліджуваною водою і заповнюють її так, щоб вода переливалася крізь край.

Після чого (не закриваючи склянку пробкою) вводять обережно піпеткою 1 см³ розчину $MnCl_2$ і 1 см³ лужного розчину ($KOH+KI$), занурюючи піпетки до половини склянки і у міру виливання розчину піднімаючи їх вгору. **Піпетки не плутати!**

Зливання рідини через край не має значення для визначення. Склянку швидко закривають пробкою так, щоб під нею не залишалося бульбашок повітря, і перемішують вміст. При цьому відбувається фіксація розчиненого кисню і утворення осаду



Осад відстоюють не менше 10 хв.

Осад, що відстоявся, розчиняють введенням 2-3 см³ концентрованої хлороводневої (соляної) кислоти, опускаючи піпетку до осаду і поволі піднімаючи її, щоб не змучувати осад. Частина прозорого розчину при цьому виливається зі склянки і не впливає на результати визначення.

Склянку закривають і ретельно перемішують.

Через 5 хв склянку відкривають, відбирають 50 см³ отриманого розчину (аліквоту), переносять в колбу для титрування, додають 1 см³ розчину крохмалю (0,5%) і титрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію до зникнення синього кольору. Титрування повторюють 2-3 рази.

Обчислення результатів. Вміст розчиненого у воді кисню (мг/л) розраховують за формулою

$$[O_2] = \frac{C_H(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M_{екв}(O) \cdot 1000}{V_{аліквоти}}$$

де $C_H(Na_2S_2O_3)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $Na_2S_2O_3$, моль/л;

$V(Na_2S_2O_3)$ – середній об'єм $Na_2S_2O_3$, витраченого на титрування, см³;

$M_{екв}(O)$ – молярна маса еквівалента кисню, яка дорівнює 8 г/моль;

$V_{аліквоти}$ – об'єм води, узятий для титрування, см³.

Запитання до самоконтролю

1. Як зміниться режим кисню зі зміною температури та глибини води, порою року? Пояснити.
2. Які межі вмісту кисню у воді?
3. В чому полягає принцип визначення вмісту кисню за методом Вінклера?
4. Записати хімічні рівняння, які відповідають принципу метода визначення кисню.
5. Що є еквівалентом кисню в методі Вінклера?
6. Чому дорівнює межа визначення вмісту кисню?
7. Що означає поняття «глибина компенсації»?
8. Що зветься «нормальною концентрацією кисню»?
9. За якою ознакою визначають точку еквівалентності при титруванні йоду?
10. В яких одиницях визначається вміст кисню?

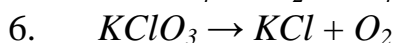
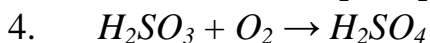
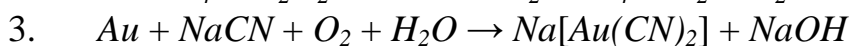
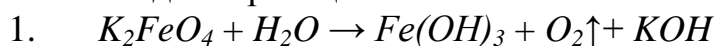
Індивідуальні завдання

Методом електронно-йонного балансу в окисно-відновних реакціях (ОВР) 1 – 6: - визначити коефіцієнти;

- вказати реакції окиснення, відновлення;

- визначити окисник, відновник;

- обчислити молярну масу еквівалентів окисника та відновника в даній реакції.



7. Хлорат калію $KClO_3$ масою 12,25 г підвергли розкладу. При цьому утворився кисень, об'єм якого за нормальних умов дорівнює 336 мл. Розрахуйте масову частку хлориду калію у сухому залишку після завершення реакції. Відповідь: 6,33 %

8. Залишок, отриманий після термічного розкладу хлорату калію $KClO_3$ у присутності оксиду мангану (IV), розчинили у воді. До отриманого розчину додали надлишок розчину нітрату срібла, отримавши осад масою 5,74 г. Який об'єм (за нормальних умов) кисню виділився при розкладі $KClO_3$? Відповідь: 13,44 л.

9. При прожарюванні суміші хлорату калію $KClO_3$ та хлориду калію KCl масою 50 г виділився газ об'ємом 6,72 л (н.у.). Визначте масову частку хлориду калію у суміші солей. Відповідь: 51 %

10. Який об'єм кисню, визначений при температурі 18 °С та тиску 100 кПа, потрібен для горіння сірководню H_2S масою 5 г.

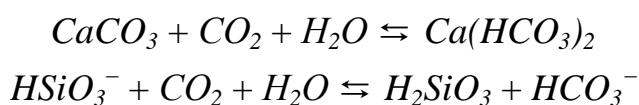
Дослід 2. *Визначення діоксиду вуглецю (CO₂)*

Мета роботи: визначити вміст діоксиду вуглецю прямим титруванням проби води.

Загальні положення

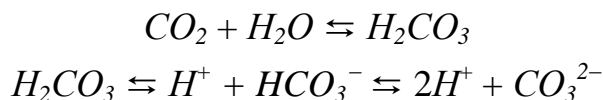
Процеси біохімічного розкладу органічних речовин, окиснення решток, дихання водних організмів є головним джерелом постачання діоксиду вуглецю в природні води. Підвищення концентрації CO₂ в підземних водах обумовлено виділенням вулканічних газів з надр землі.

Одночасно значна кількість CO₂ витрачається при фотосинтезі та на розчинення карбонатів і хімічне вивітрювання алюмосилікатів



Зменшення CO₂ також відбувається при виділенні його в атмосферу.

Діоксид вуглецю міститься у воді в вигляді розчинених молекул CO₂ та 1 % при взаємодії з водою утворює карбонатну (вугільну) кислоту, яка дисоціює двоступінчато



Вміст CO₂ у воді значною мірою визначається величиною *pH*. При *pH* нижче 4,5 в воді присутня тільки вільна вуглекислота. При *pH* 8,3 та більших значеннях вмістом вільної вуглекислоти можна знехтувати.

Вміст CO₂ в природних водах коливається від десяткових долей до 3 – 4 мг/л, рідко досягає 10 – 20 мг/л.

Вміст CO₂ в воді має важливе значення для рослинних організмів як постачальник вуглецю. В той же час підвищені концентрації гнітюче діють на тваринні організми.

При великих концентраціях CO₂ вода стає агресивною по відношенню до металів та бетону в результаті утворення розчинних гідрокарбонатів, які руйнують структуру цих матеріалів.

Експериментальна частина

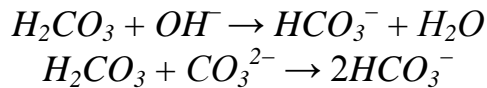
Мета роботи: визначити вміст CO₂ прямим титруванням проби води лугом.

Посуд і реактиви: Піпетка (2 см³, 1 см³), колби мірні – 2 шт (250 см³), мікробюретка (2 см³) чи товстостінна мікропіпетка з поділками через 0,01 мл.

Розчини: Na₂CO₃ (0,02 н), готується з 0,424 г Na₂CO₃ (чда) висушеного при t = 270°C; фенолфталеїн (0,1% спиртовий розчин); розчин сегнетової солі (KNaH₄C₄O₆): 50 г солі розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл.

Принцип методу

Метод об'ємного аналізу заснований на кількісному переводі вугільної кислоти в гідрокарбонат-йони HCO_3^- при титруванні води лугом (NaOH чи Na_2CO_3) до $\text{pH} \sim 8,2 - 8,4$ в присутності індикатора фенолфталеїну



Мінімальна визначена концентрація CO_2 дорівнює 1 мг CO_2 /л.

Визначення CO_2 прямим методом можливо, коли вода задовольняє таким вимогам: загальна мінералізація не перевищує 1 г/л; загальна твердість не вище 10 мг-екв/л; невелика кольоровість води; вміст заліза менше 1 мг/л.

Хід визначення: Мірні колби (200 мл) попередньо ополіскують досліджуваною водою 2 – 3 рази, потім заповнюють водою за принципом сифону до мітки, не допускаючи появи бульбашок повітря. В колбу додають 2 мл розчину фенолфталеїну, перемішують, перевертаючи колбу, але не збовтують. Якщо вода стала рожевою, це вказує на відсутність CO_2 . Якщо колір води не змінився, то воду титрують, додаючи по краплям з мікробюретки розчин Na_2CO_3 до появи рожевого кольору. Титрування закінчується, коли рожевий колір не змінюється впродовж 5 хв.

Якщо при доданні Na_2CO_3 вода в колбі стає каламутною, то визначення повторюють, додаючи після наповнення колби водою до 200 мл, 1 мл розчину сегнетової солі.

Після закінчення титрування визначають об'єм розчину витраченого на титрування з точністю 0,005 мл.

Вміст CO_2 в мг CO_2 /л знаходять за формулою

$$[\text{CO}_2] = \frac{44 \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де $C_H(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярна концентрація еквівалента розчину Na_2CO_3 , моль/л;

$V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – об'єм Na_2CO_3 , витраченого на титрування, cm^3 ;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, взятий для визначення, cm^3 ;

44 – еквівалент CO_2 відповідний 1 мг-екв (чи 1 мл нормального розчину) Na_2CO_3 , бо в молекулі H_2CO_3 нейтралізується лише один йон водню.

Запитання до самоконтролю

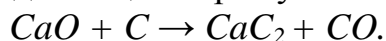
1. Вказати джерела CO_2 у природній воді.
2. На що витрачається діоксид вуглецю з води?
3. Як впливає pH на карбонатну систему, її рівноважні форми у воді?
4. В яких межах коливається вміст CO_2 у воді?
5. Коли вода стає агресивною, які її агресивні форми?
6. Який метод дозволяє визначити кількість CO_2 у воді?
7. Вказати принцип методу визначення CO_2 та межу визначення
8. Яким умовам повинна задовольняти вода при прямому визначенні CO_2 ?

Індивідуальні завдання

1. Які рівноваги встановлюються у водному розчині CO_2 ? Як впливає підвищення температури розчину на зміщення цих рівноваг? Чи можна приготувати 1 н розчин вугільної кислоти?
2. Чому при добуванні діоксиду вуглецю з мармуру на останній діють хлороводневою кислотою, а не сірчаною? Який об'єм CO_2 (н.у.) можна отримати з 1 кг мармуру, у якому вміст карбонату кальцію $CaCO_3$ 96 %?
3. Який об'єм CO_2 (н.у.) можна отримати із 210 г $NaHCO_3$:
а) прокалюванням; б) дією кислоти?
4. Яку кількість речовини вапняку з масовою часткою $CaCO_3$ 80 % треба взяти, щоб отримати оксид вуглецю (IV) об'ємом 112 л (н.у.)

Відповідь: 5 моль

5. У промисловості карбід кальцію отримують за схемою



Розрахуйте, яка кількість оксиду кальцію потрібна для отримання 3,2 т карбіду. Який об'єм оксиду вуглецю (II) за нормальних умов виділиться при цьому?

Відповідь: $m(CaO) = 2,8$ т; $V(CO) = 1120$ м³

6. Розрахуйте, який об'єм оксиду вуглецю (IV) на нормальних умовах можна отримати із вапняку масою 2 т, у якому масова частка карбонату кальцію становить 95 %?

Відповідь: 424 м³

7. При дії надлишку хлороводневої кислоти на карбонат кальцію масою 25 г отримали оксид вуглецю (IV), масою 10 г. Розрахуйте вихід продукту.

Відповідь: 90,9 %

8. Розрахуйте масу карбонату натрію, отриманого при пропусканні оксиду вуглецю (IV) масою 0,88 г, через розчин масою 10 г, з масовою часткою $NaOH$ 20 %.

Відповідь: 2,12 г.

9. Розрахуйте масу діоксиду вуглецю CO_2 , який можна отримати при взаємодії карбонату кальцію масою 7 г з розчином хлороводневою кислоти масою 30 г, вміст кислоти у якому 20 %.

Відповідь: 3,08 г.

10. Суміш діоксиду вуглецю CO_2 та нітрогену займають за нормальних умов об'єм 4,032 л. Масові частки газів у ній однакові. Яка маса солі утворюється при пропусканні цієї суміші, об'ємом 2 л крізь розчин масою 20 г з масовою часткою $NaOH$ 28 %.

Відповідь: Na_2CO_3

11. При пропусканні повітря, об'ємом 2 м^3 (н.у.) крізь розчин гідроксиду кальцію, утворився карбонат кальцію, масою 3 г. Визначте об'ємну частку оксиду вуглецю (IV) у повітрі. Відповідь: 0,0336 %
12. При спалюванні суміші газів CO та CO_2 , об'ємом 48 мл у надлишку кисню об'єм суміші зменшився на 6 мл. Розрахуйте масову частку оксиду вуглецю (II) у суміші. Всі об'єми за нормальних умов. Відповідь: 17,4 %
13. Яка сіль утворюється при пропусканні усього об'єму оксиду вуглецю (IV), утриманого при спалюванні метану, об'ємом 2,24 л (н.у.) крізь розчин, об'ємом 19,1 мл з масовою часткою $NaOH$ 32 % та густиною $\rho = 1,35 \text{ г/мл}$? Визначте масову частку солі у отриманому розчині. Відповідь: $\omega(Na_2CO_3) = 35 \%$
14. Суміш солей Na_2CO_3 , $NaNO_3$, Na_2SO_4 масою 41,8 г, обробили при нагріванні розчином H_2SO_4 , масою 98 г з масовою часткою кислоти 10 %. При цьому виділився газ, об'ємом 2,24 л (н.у.). До отриманого розчину додали розчин хлориду барію $BaCl_2$, утворився осад масою 46,6 г. Визначте маси солей у суміші. Відповідь: $m(Na_2CO_3) = 10,6 \text{ г}$.
 $m(NaNO_3) = 17,0 \text{ г}$.
 $m(Na_2SO_4) = 14,2 \text{ г}$.
15. Газ, який здобули дією надлишку розчину хлороводневою кислоти на карбонат кальцію, масою 40 г, обробили розчином гідроксиду натрію. У результаті утворився карбонат натрію Na_2CO_3 . Розрахуйте об'єм розчину з масовою часткою $NaOH$ 20 % та густиною $\rho = 1,22 \text{ г/мл}$, який пішов на поглинання утвореного газу. Відповідь: 131,15 мл.
16. При прожарюванні вапняку, масою 54 г втрата маси склала 22 г. Розрахуйте масову частку карбонату кальцію у вапняку. Відповідь: $\omega(CaCO_3) = 92,6 \%$
17. При пропусканні оксиду вуглецю (IV) крізь розчин, масою 200 г з масовою часткою $Ca(OH)_2$ 0,148 % на початку утворився осад, а потім він почав розчинятися. Який мінімальний об'єм CO_2 (н.у.) необхідно пропустити крізь розчин для утворення та абсолютного розчинення осаду? Яка маса твердої речовини випадає в осад при кип'ятінні утриманого розчину? Відповідь: $V(CO_2) = 179,2 \text{ мл}$;
 $m(\text{осаду}) = 4,0 \text{ г}$.
18. За допомогою яких реакції можна здійснити наступні перетворення?
 $C \rightarrow CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3$
Напишіть рівняння реакції.
19. За допомогою хімічних рівнянь здійснити наступні перетворення
 $CO_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3$.
20. 1 л води насичений CO_2 при 0°C під тиском 506,6 кПа (3800 мм.рт.ст.). Який об'єм займе розчинний газ, якщо виділити його з води та привести до нормальних умов? Розчинність CO_2 при 0°C дорівнює 171 мл у 100 мл H_2O .

РОЗДІЛ 3 ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПРИРОДНИХ ВОД

3.1 «Твердість води і способи її усунення»

Лабораторна робота №5

Мета роботи - оволодіти методами:

- визначення загальної та карбонатної твердості води;
- трилонометричним методом визначення йонів кальцію;
- визначенням гідрокарбонатних йонів;
- методами усунення твердості води.

Загальні положення

Природна вода містить розчинні і нерозчинні домішки, що потрапляють у воду в процесі її природного кругообігу, які роблять воду непридатною для багатьох технологічних процесів з її участю.

Великий вплив на якість води мають солі кальцію, магнію і заліза (II), які визначають *твердість води (Т)*.

Основними джерелами йонів кальцію та магнію для поверхневих вод є процеси хімічного вивітрювання та розчинення мінералів – вапняків $CaCO_3$, доломітів $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, кальцієвмісних силікатів – під впливом діоксиду вуглецю (CO_2) чи в наслідок біохімічних процесів, які відбуваються в ґрунтах на площі водозбору.



Розчиненню мінералів сприяють мікробальні процеси розкладання органічних речовин, які супроводжуються зниженням *pH* середовища. Велика кількість кальцію та магнію потрапляє до водоймищ зі стічними водами підприємств металургійної, силікатної, текстильної, хімічної промисловості.

Йонні форми Ca^{2+} та Mg^{2+} характерні для мало мінералізованих вод. При збільшенні мінералізації значна кількість йонів знаходиться в вигляді нейтральних ($CaCO_3^0$, $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$), заряджених йонних пар ($CaHCO_3^-$, $MgHCO_3^-$) чи комплексів з органічними речовинами.

В річних водах міститься до 1 г Ca^{2+} /л та $n-(n \cdot 10)$ мг Mg^{2+} /л, в мінералізованих та підземних водах їх вміст збільшується до десятків грамів на кг.

Велика твердість погіршує органолептичні властивості води, впливає на органи травлення. В паросилових конструкціях така вода утворює накип, що знижує теплопровідність металів та призводить до втрати палива та руйнування металевих котлів. Негативно тверда вода впливає на виробництво текстильної промисловості, на застосування в господарсько-побутових цілях.

Загальна твердість обумовлена сумарною концентрацією йонів кальцію та магнію та дорівнює сумі карбонатної та некарбонатної твердості

$$T_{заг} = T_{карб} + T_{некарб}$$

Карбонатна твердість визначається кількістю кальцію та магнію еквівалентною кількістю гідрокарбонатів та карбонатів (при $pH > 8,3$) $Ca(HCO_3)_2$ та $Mg(HCO_3)_2$. Така твердість може бути усунена при кип'ятінні та зветься *тимчасовою* твердістю.

Некарбонатна твердість визначається як різниця між загальною та карбонатною твердістю та вказує кількість катіонів лужноземельних металів, що відповідають аніонам сильних мінеральних кислот: хлорид-, сульфат-, нітрат-іонам та ін.

Загальну твердість визначають в питних, поверхневих та підземних водах.

$$T = n_{екв}Ca^{2+} + n_{екв}Mg^{2+}$$

або

$$T = \frac{m}{M_{екв}}Ca^{2+} + \frac{m}{M_{екв}}Mg^{2+} = \frac{m}{20,04}Ca^{2+} + \frac{m}{12,15}Mg^{2+},$$

де m – маса йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} в міліграмах, що містяться в 1 дм³ води;

$M_{екв}$ – молярні маси еквівалентів Ca^{2+} і Mg^{2+} , мг-екв/л.

Твердість води визначається в моль/м³, ммоль/дм³, мг-екв/л. Вона коливається в широких межах.

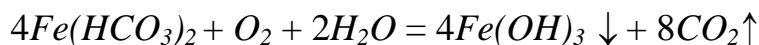
Вода з твердістю менше ніж 1,5 мг-екв/л – дуже м'яка; від 1,5 до 3 мг-екв/л – м'яка; 3 – 6 мг-екв/л – середньої твердості; 6 – 10 мг-екв/л – тверда; 10 – 12 мг-екв/л – дуже тверда. За даними санітарних показників та норм (СанПіН) загальна твердість води не повинна перевищувати 7 мг-екв/л, а за нормами Євросоюзу – 2,5 мг-екв/л.

Усунення карбонатної твердості відбувається при нагріванні (кип'ятінні) води. При цьому розкладання гідрокарбонатів протікає за схемою

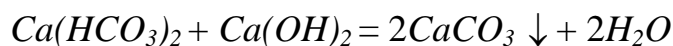


У разі гідрокарбонату магнію його розкладання супроводжується також гідролізом карбонату з утворенням осадів $(MgOH)_2CO_3$ і $Mg(OH)_2$.

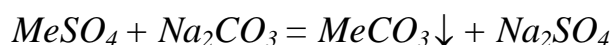
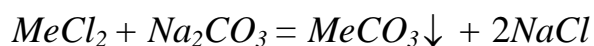
Розпад гідрокарбонату заліза супроводжується повним його гідролізом з одночасним окисненням

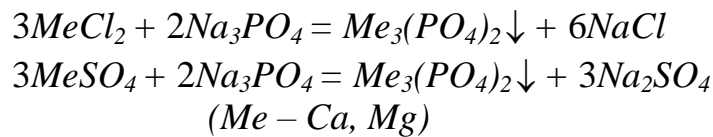


Карбонатну твердість можна усунути також додаванням до води лугу (зазвичай гідроксиду кальцію)

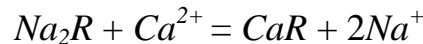


Усунення некарбонатної твердості може відбутися при доданні соди або фосфатів за рахунок переходу сульфатів і хлоридів кальцію і магнію в практично нерозчинні карбонати або фосфати

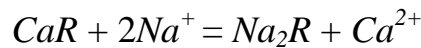




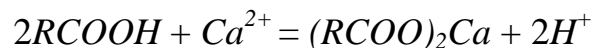
У промисловості твердість води усувають за допомогою йонітів (катионітів або аніонітів) – складних речовин, здатних зв'язувати йони, що містяться у воді: катіони або аніони. В якості катионітів використовують алюмосилікати типу $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$ або скорочено Na_2R . Тверда вода, пропущена крізь шар катионіту, повністю звільняється від йонів кальцію і магнію за рахунок обміну з катионітом на йони натрію



Після насичення катионіту йонами кальцію (або магнію) його регенерують обробкою розчином хлориду натрію

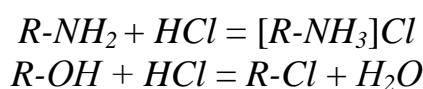


Найбільш досконалим методом очищення води є катионний і аніонний обмін на полімерних смолах. Смоли, що сорбують катіони, містять карбоксильні групи $-COOH$, сульфогрупи $-SO_3H$ і ін. Ці так звані *H-катионіти* здатні обмінювати йони водню на йони металів

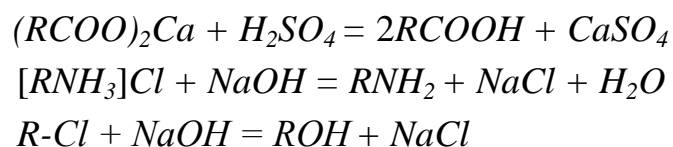


(R- залишок молекули, сполучений з функціональною групою).

В результаті подібної реакції у воді з'являються кислоти, для видалення яких розчин пропускають крізь аніонітну смолу, що містить аміногрупу ($R-NH_2$) чи гідроксогрупу $R-OH$ та сорбує аніони. Якщо в розчині присутня HCl , реакції можна виразити рівнянням



Користуючись йонообмінними смолами, можна добитися повного знесолювання води. Відпрацьовані *H-катионіти* і аніоніти регенерують обробкою, відповідно концентрованими розчинами сірчаної кислоти і гідроксиду натрію



Експериментальна частина

Мета роботи - оволодіти методами:

- визначення загальної та карбонатної твердості води;
- трилометричним методом визначення йонів кальцію;
- визначенням гідрокарбонатних йонів;
- методами усунення твердості води.

Посуд та реактиви: Бюретка. Піпетка (100 см³). Колба конічна (250 см³). Колонки з катіонітом і з аніонітом. Апарат Кіппа. Мармур.

Розчини: хлороводневої (соляної) кислоти *HCl* (0,1 н; 37%-вий), амонійної буферної суміші, *ЕДТА* (трилона Б), гідроксиду кальцію (0,1 н), сульфату магнію (0,1 н), сульфату кальцію (0,1 н), карбонату натрію (0,1 н), фосфату натрію (0,1 н), метилоранжу, хромогену чорного, еріохрому чорного, лакмусу, мурексиду, суміш мурексиду з нафтоловим зеленим.

Вживані розчини:

1. 0,02 н розчин трилону Б (комплексон III, *ЕДТА*) – $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$.

3,72 г препарату трилону Б (двозаміщеної натрієвій солі чотирьохосновної етилендіамінтетраоцтової кислоти) розчиняють у дистильованій воді, в мірній колбі на 1 дм³ і доводять об'єм до мітки.

2. Розчин хлористого цинку $ZnCl_2$

0,3269 г металевого гранульованого хімічно чистого цинку *Zn* (заздалегідь очищеного концентрованою хлороводневою (соляною) кислотою, промитого водою і висушеного до повного видалення вологи) переносять в мірну колбу на 1 дм³, в яку наливають 10-15 см³ бідистильованої води і 3 см³ концентрованої соляної кислоти. Після повного розчинення цинку об'єм рідини в колбі доводять бідистильованою водою до мітки. Цей розчин точно 0,01 н концентрації.

3. Буферний розчин

20 г хімічно чистого NH_4Cl розчиняють у дистильованій воді, додають 100 см³ концентрованої розчину NH_4OH і доводять дистильованою водою об'єм до 1 дм³.

4. Розчин індикатора хромоген чорного E1=00

0,5 г хімічно чистого препарату розчиняють в 10 см³ буферного розчину і доводять до 100 см³ етиловим спиртом або 0,5 г хромогену чорного ретельно розтирають в фарфоровій ступці з 50 г хлориду натрію.

Окрім хромоген чорного E1=00 можна застосовувати і інші оксинітрофарбники, наприклад, кислотний хром синій-чорний. Дуже добрий індикатор, що має майже такі ж кольори переходу, є еріохром чорний.

Визначення нормальної концентрації розчину *ЕДТА* (трилону Б)

У конічну колбу ємністю 200 см³ додають 10 см³ стандартного розчину хлористого цинку, дистильовану воду до загального об'єму 100 см³,

5 см³ буферного розчину, 10-15 мг сухої суміші індикатора. Рідину ретельно перемішують, після чого титрують розчином ЕДТА (трилоном Б) до переходу забарвлення з фіолетово-червоного в блакитне. Кінець титрування найбільш помітний, якщо поряд поставити свідомо перетитровану пробу, до кольору якої і слід титрувати.

Розрахунок еквівалентної (нормальної) концентрації розчину ЕДТА (трилону Б) обчислюють за формулою

$$C_{н(ЕДТА)} = \frac{C_{н(ZnCl_2)} \cdot V_{ZnCl_2}}{V_{ЕДТА}},$$

де $C_{н(ЕДТА)}$ – молярна концентрація еквівалента (нормальність) розчину ЕДТА (трилону Б), моль/л;

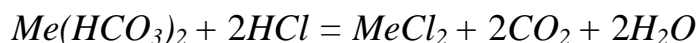
$C_{н(ZnCl_2)}$ – молярна концентрація еквівалента (нормальність) розчину хлористого цинку, моль/л;

$V(ЕДТА)$, $V(ZnCl_2)$ – об'єми розчинів ЕДТА (трилону Б) і $ZnCl_2$ відповідно, см³.

Дослід 1. *Визначення карбонатної твердості води*

Принцип методу

Карбонатну твердість визначають титруванням води розчином хлороводневої (соляної) кислоти в присутності індикатора метилоранжу, при цьому розчинені у воді гідрокарбонати кількісно реагують з хлороводневою (соляною) кислотою за рівнянням реакції



Хід визначення: У конічну колбу для титрування піпеткою внести 100 см³ досліджуваної води [$V(H_2O)$], додати 2-3 краплі розчину метилоранжу. Титрувати розчином хлороводневої (соляної) кислоти відомої концентрації (0,1 н HCl) при постійному перемішуванні до тих пір, поки розчин не набуде помаранчевого забарвлення. Титрування повторити з іншою порцією води і, якщо результати титрування співпадають з точністю $\pm 0,05$ см³, узяти середнє арифметичне [$V(HCl)$]. Карбонатну твердість води (ммоль/дм³) розрахувати за формулою

$$T_{карб.} = \frac{C_{н HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}},$$

де $C_{н HCl}$ – молярна концентрація еквівалента розчину хлоридної кислоти, моль/дм³;

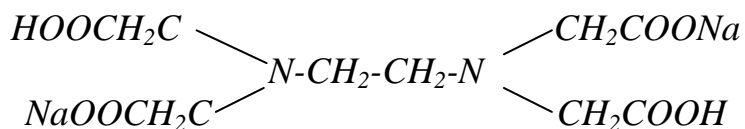
V_{HCl} , V_{H_2O} – об'єми розчинів хлоридної кислоти та води відповідно, см³.

Дослід 2. *Визначення загальної твердості води*

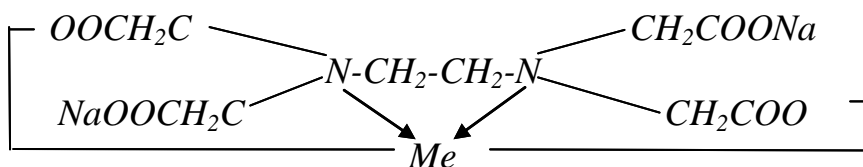
Принцип методу

Загальну твердість визначають комплексонометричним методом.

Метод заснований на здатності двозаміщеної натрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти *ЕДТА* (комплексон III або трилон Б)



утворювати з йонами магнію і кальцію малодиссоційовані комплексні сполуки



Me – Ca, Mg.

Для визначення загальної твердості воду титрують розчином *ЕДТА* (комплексона III, трилону Б) у присутності індикаторів хромогену чорного або еріохрому чорного. Відповідно при титруванні індикатори змінюють забарвлення у точці еквівалентності фіолетово-червоне на блакитне чи червоне на синє. Мінімальна визначена концентрація 0,5 мг-екв/л.

Хід визначення: У дві конічні колби відміряти піпеткою по 20 см³ (*V*₁) твердої води, додати 5 см³ буферного розчину, підтримуючого *pH* ≈ 10 (амонійна буферна суміш) і 3-5 крапель індикатора, наприклад хромогена чорного, і перемішати. Підлити до розчину в одній колбі надлишок *ЕДТА* (трилону Б) до різкої зміни кольору: розчин з фіолетово-червоного стане блакитним. При подальшому збільшенні *ЕДТА* (трилону Б) колір вже змінюватися не буде. Ця проба служитиме еталоном переходу кольору. Розчин в другій колбі відтитрувати 0,1 н розчином *ЕДТА* (трилону Б) до переходу кольору в блакитний.

Загальну твердість води (ммоль/дм³) розрахувати за формулою

$$T_{\text{заг}} = \frac{V_{\text{ЕДТА}} \cdot C_{\text{н ЕДТА}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

де *V*_{ЕДТА} – об'єм розчину *ЕДТА* (трилону Б), витрачений на титрування, см³;

*C*_{н ЕДТА} – молярна концентрація еквівалента розчину *ЕДТА* (трилону Б), моль/дм³;

*V*_{H₂O} – об'єм проби води, см³.

ОБЧИСЛЕННЯ НЕКАРБОНАТНОЇ ТВЕРДОСТІ

$$T_{\text{некарб}} = T_{\text{заг}} - T_{\text{карб}}$$

Дослід 3. *Визначення йонів кальцію*

Принцип методу

Метод заснований на здатності йонів кальцію утворювати з *ЕДТА* (трилоном Б, комплексом III) малодисоційовану сполуку, стійку в лужному середовищі ($pH = 12 - 13$). Зміна кольору індикатора (мурексиду або суміш мурексиду з нафтоловим зеленим) для Ca^{2+} -іонів відбувається від червоного до лілового чи від сіро-зеленого до синього відповідно.

Метод дозволяє визначати мінімальну концентрацію 0,5 мг Ca^{2+} /л.

Об'єм проби, що рекомендується, і концентрація розчину *ЕДТА* (трилону Б) залежить від концентрації йонів кальцію у воді:

Концентрація Ca^{2+} в ммоль/дм ³ , мг-екв/л	0,5 – 2,5	2,5 - 5	5 - 10	10 - 20	20 - 40
Об'єм проби, см ³	100	50	25	25	25
C_H трилону Б	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05

Хід визначення: У конічну колбу відміряють піпеткою досліджувану воду, доводять, якщо потрібно, до 100 см³ дистильованою водою, додають 2 см³ 2 н розчину *NaOH* і 10-15 мг сухого індикатора: мурексид або суміш мурексиду з нафтоловим зеленим. Титрують розчином *ЕДТА* (трилону Б) при інтенсивному перемішуванні, перехід забарвлення від червоного кольору до лілового свідчить про кінець титрування.

Обчислення результатів:

Концентрацію йонів кальцію (в ммоль/дм³) визначають за формулою

$$[Ca^{2+}] = \frac{V_{\text{ЕДТА}} \cdot C_{H \text{ ЕДТА}} \cdot 1000}{V_{H_2O}},$$

або в мг/дм³

$$[Ca^{2+}] = 20,04 \frac{V_{\text{ЕДТА}} \cdot C_{H \text{ ЕДТА}} \cdot 1000}{V_{H_2O}}.$$

ОБЧИСЛЕННЯ ЙОНІВ МАГНІЮ (Mg^{2+})

Вміст йонів магнію визначається за різницею між знайденою аналізом величиною суми кальцію і магнію (загальною твердістю) і вмістом йонів Ca^{2+} в ммоль/л (ммоль/дм³)

$$[Mg^{2+}] = T_{заг} - [Ca^{2+}]$$

або в мг/дм³

$$[Mg^{2+}] = 12,15 \cdot (T_{заг} - [Ca^{2+}])$$

де 12,15 – молярна маса еквівалента Mg^{2+} , ммоль/л.

Дослід 4. *Визначення гідрокарбонат-іонів*

Метод визначення HCO_3^- заснований на додаванні кислоти до води, що містить гідрокарбонат-іони, які переходять в H_2CO_3 .



Хід визначення: У конічну колбу відміряють 100 см³ досліджуваної води, додають 5 крапель розчину індикатора метилрота і з бюретки 0,05 н розчин HCl до червоного кольору. Додають ще 1-2 см³ HCl , розчин в колбі кип'ятять 10 хв, охолоджують до 20-30°C, потім титрують 0,05 н розчином $Na_2B_4O_7$, до переходу забарвлення від рожевого до рожево-жовтуватого.

Концентрацію йонів HCO_3^- обчислюють в ммоль/дм³ та мг/дм³

$$C_{HCO_3^-} = \frac{(V_1 C_1 - V_2 C_2) \cdot 1000}{V_{H_2O}},$$

$$C_{HCO_3^-} = \frac{(V_1 C_1 - V_2 C_2) \cdot 1000}{V_{H_2O}} \cdot 61$$

де C_1 і C_2 – молярні концентрації еквівалентів (нормальні) розчинів HCl і тетраборату натрію $Na_2B_4O_7$, ммоль/дм³;

V_1 і V_2 – об'єми цих розчинів, витрачені на визначення, см³;

V_{H_2O} – об'єм проби води, см³;

61 – молярна маса еквівалента HCO_3^- , мг/моль.

СПОСОБИ УСУНЕННЯ ТВЕРДОСТІ ВОДИ

Дослід 1. Усування карбонатної твердості води

У пробірку з розчином гідроксиду кальцію пропустити з апарату Кіппа діоксид вуглецю. Осад, що випав спочатку, розчиняється при подальшому пропусканні газу. Скласти рівняння реакцій, що протікають.

Отриманий розчин поділити на дві частини. До однієї підлити рівний об'єм гідроксиду кальцію, іншу частину нагрівати до кипіння. Пояснити спостереження, скласти рівняння реакцій.

Дослід 2. Усування некарбонатної твердості води

У одну пробірку налити 2-3 см³ розчину сульфату магнію і додати 1-2 см³ розчину карбонату натрію (сода). Що спостерігається? Скласти рівняння реакцій.

У іншу пробірку налити розчин сульфату кальцію і додати невеликий об'єм розчину фосфату натрію.

Пояснити спостереження і скласти рівняння реакцій.

Дослід 3. Усування загальної твердості води

Пропустити крізь колонку з катіонітом 100 см³ досліджуваної води. Потім колонку промити 3 - 4 рази невеликими (по 3 - 5 см³) порціями дистильованої води. Досліджувану і промивну воду зібрати в конічну колбу і відтитрувати розчином *ЕДТА* (трилону Б). Що спостерігається? Розрахувати залишкову твердість води, якщо вона виявиться.

Дослід 4. Знесолювання води

Пропустити крізь колонку з катіонітом 25 см³ досліджуваної твердої води. Узяти пробу по індикатору (метилоранж, лакмус) переконатися, що вода має кислий характер.

Воду, що пройшла через катіоніт, пропустити крізь колонку з аніонітом. Знов за індикатором визначити характер середовища. Скласти рівняння процесів, що пройшли на *Н-катіоніті* і *аніоніті*.

Запитання до самоконтролю

1. Що означає термін «твердість води»? Які різновиди твердості води розрізняють?
2. Вказати джерела йонів, що визначають твердість води.
3. Вказати форми існування кальцію, магнію в маломінералізованих та мінералізованих водах.
4. Які існують градації твердості води?
5. Який вплив твердої води на організм людини та технологічні процеси?
6. Чим обумовлена загальна твердість води? В яких одиницях вона визначається?
7. Що таке тимчасова твердість? Вказати основні методи усунення.
8. Що означає постійна (некарбонатна) твердість? Як її усувають?
9. Які способи пом'якшення води застосовують?
10. В чому полягає принцип дії йонітів? Які види їх існують?
11. Записати загальні рівняння пом'якшення води за допомогою йонітів та способів їх регенерації.
12. В чому полягає принцип методу визначення карбонатної твердості?
13. Вказати принцип методу визначення загальної твердості.
14. Як можна визначити йони кальцію?
15. Яким чином визначають вміст йонів магнію?
16. Як визначають гідрокарбонат-іони?
17. В чому полягає процес знесолення води?
18. Які хімічні реакції протікають при термічному пом'якшенні води?
19. Які хімічні реакції протікають на аніоніті?
20. Які хімічні реакції протікають на катіоніті при фільтруванні твердої води?

Індивідуальні завдання

«Твердість води і способи її усунення»

№ варіанту	Завдання 1	Завдання 2	Завдання 3 Розрахувати $f_{екв}$ та $M_{екв}$ підкресленого елемента та всієї сполуки*:
1	Визначити тимчасову твердість води, якщо для її усунення на 1000 дм ³ води знадобилося додати 40 г NaOH.	Які хімічні реакції відбуваються при додаванні до твердої води Na ₂ CO ₃ ?	$K_2\underline{Mn}O_4$
2	Тимчасова твердість води дорівнює 5 ммоль/дм ³ . Обчислити, яка кількість солі Ca(HCO ₃) ₂ міститься в 5 дм ³ цієї води.	Які хімічні реакції відбуваються при додаванні Ca(OH) ₂ до твердої води?	$Al_2(\underline{S}O_4)_3$
3	Скільки гашеного вапна треба додати до 1 м ³ води, щоб усунути її тимчасову твердість, яка дорівнює 3,6 ммоль/дм ³ .	Чому тверду воду не можна застосовувати для одержання пари на ТЕС? Які процеси відбуваються при термічному пом'якшенні?	$\underline{Zn}(OH)_2$
4	У 1 дм ³ природної води міститься 0,30 г MgSO ₄ . Чому дорівнює твердість такої води?	Які хімічні реакції протікають при кип'ятінні води, що містить Ca(HCO ₃) ₂ і Mg(HCO ₃) ₂ ?	$H_2\underline{Cr}O_4$
5	Твердість води зі свердловин і колодязів досягає 8 ммоль/дм ³ . Для пом'якшення такої води можна використовувати золу соняшника, в якій міститься близько 20 ваг.% K ₂ CO ₃ . Розрахувати скільки грамів золи потрібно витратити, щоб усунути твердість 50 дм ³ такої води.	У чому сутність комплексно-нометричного методу визначення загальної твердості?	$H_2\underline{S}O_4$

$f_{екв}$ – фактор еквівалентності;
 $M_{екв}$ – молярна маса еквівалента.

Продовження таблиці

6	Скільки $Ca(HCO_3)_2$ міститься в 1 м ³ води, тимчасова твердість якої дорівнює 3 ммоль/дм ³ ?	Які хімічні реакції протікають при додаванні $Ca(OH)_2$ до води, що містить $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ і $MgCO_3$?	$K\text{Mn}O_4$
7	Твердість води дорівнює 2,2 ммоль/дм ³ . Скільки Na_2CO_3 треба додати до 500 дм ³ такої води для усунення твердості?	Які хімічні реакції протікають при додаванні Na_2CO_3 до твердої води, що містить тільки сульфати?	$K_2\text{Sn}O_3$
8	На усунення твердості 400 дм ³ води з джерела пішло 53 г Na_2CO_3 . Яка твердість води?	Які хімічні реакції протікають при додаванні Na_3PO_4 до твердої води?	$H_3\text{P}O_4$
9	На титрування 250 см ³ водопровідної води було витрачено 7,5 см ³ 0,1 н розчину HCl . Обчислити тимчасову твердість.	Чи можна цілком усунути тимчасову твердість кип'ятінням?	Al_2O_3
10	У 500 дм ³ води міститься 40 г оксиду кальцію. Обчислити твердість і визначити кількість соди, необхідну для усунення твердості.	Які газоподібні речовини можуть знаходитися у воді природних джерел?	$K_2\text{Cr}_2O_7$
11	Аналізом встановлено, що в 2 дм ³ води утримується 162,08 мг $Ca(HCO_3)_2$ і 73,16 мг $Mg(HCO_3)_2$. Яка твердість цієї води?	З яких етапів складається лабораторно-підприємствений контроль природних вод?	Mo_2O_3
12	В 1 дм ³ води утримується по 43 мг Mg^{2+} і Ca^{2+} . Обчислити загальну твердість води і масу Na_3PO_4 , необхідну для її усунення.	Які хімічні реакції протікають на катіоніті при фільтруванні твердої води?	$Ni(OH)_2$
13	При кип'ятінні 100 см ³ води, що містить гідрокарбонат кальцію, випав осад масою 1,5 мг. Чому дорівнює твердість води?	В яких одиницях виражається твердість води?	$H_2\text{Mn}O_4$

Продовження таблиці

14	При кип'ятінні 250 см ³ води, що містить $Ca(HCO_3)_2$, випав осад масою 3,5 мг. Визначите твердість води і масу $Ca(OH)_2$, необхідну для її усунення в 1 л води.	Як визначають загальну твердість? Які індикатори застосовують та в якому середовищі йде визначення.	$Fe(OH)_2$
15	Через йонітний фільтр пропущено 200 дм ³ води з загальною твердістю 5,6 ммоль/дм ³ . Скільки моль еквівалентів Mg^{2+} і Ca^{2+} затримано фільтром, якщо твердість знизилася до 0,5 ммоль/дм ³ .	Які хімічні реакції протікають на аніоніті при фільтруванні твердої води?	K_2FeO_4
16	Розрахуйте карбонатну твердість води в 1 дм ³ , яка містить 100 мг $Ca(HCO_3)_2$ і 46 мг $Mg(HCO_3)_2$. Яку масу $Ca(OH)_2$ необхідно додати до 100 дм ³ води для її усунення.	Записати хімічні реакції, які протікають при термічному пом'якшенні води?	MgO
17	Загальна твердість води, яка дорівнює 7,2 ммоль/дм ³ , після пропущення через фільтр із катіонітовою смолою, знизилася до 0,6 ммоль/дм ³ . Скільки моль еквівалентів Mg^{2+} і Ca^{2+} затримано?	Як регенерують катіоніти? Записати відповідні рівняння.	$CuSO_4$
18	Чому дорівнює некарбонатна твердість води, в 10 дм ³ якої міститься 0,5 г $MgCl_2$? Скільки Na_2CO_3 необхідно для її усунення?	Якими йонами обумовлена некарбонатна твердість води?	Na_2PbO_2
19	Обчислити тимчасову твердість води, якщо в 1 дм ³ міститься по 0,08 г $Ca(HCO_3)_2$ і $Mg(HCO_3)_2$.	Як визначають вміст йонітів Mg^{2+} в твердій волі?	H_3AsO_4
20	Чому дорівнює твердість води, якщо в 400 дм ³ міститься 12,5 г гідрокарбонату магнію?	Як усувається некарбонатна твердість води?	Cr_2O_3

3.2 «Визначення аніонів у природних водах»

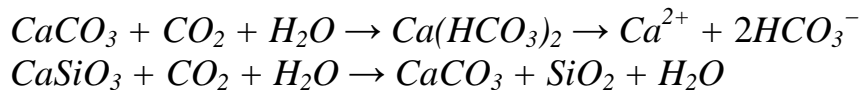
Стикаючись в своєму кругообігу з різноманітними мінералами і речовинами, схильними до розчинення, природна вода включає в свій склад хімічні сполуки, що знаходяться в різних станах. Гази знаходяться у вигляді молекул, велика частина елементів у вигляді йонів, багато елементів – в колоїдному стані, причому колоїдні частинки містять по декілька елементів.

Безпосереднє збагачення природних вод йонами і молекулами відбувається при взаємодії води з породами, ґрунтами, організмами. Побічно на хімічний склад води впливають кліматичні особливості та водний режим.

Зміна складу і стану гірських порід під впливом води, атмосфери, сонця і організмів називається *вивітрюванням*. Збільшення питомої поверхні порід під впливом фізичного вивітрювання підсилює хімічну дію на них вугільної (карбонатної) кислоти і кисню, суттєву роль при цьому відіграють і організми. Відбувається процес, що змінює склад порід – *хімічне вивітрювання*.

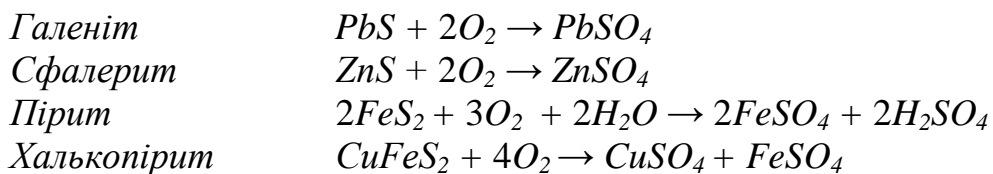
Для мінералізації води особливе значення має вивітрювання алюмосилікатів, зокрема, польових шпатів (ортоклаз, плагіоклаз, альбіт, анортит та ін.).

В результаті вуглекислотного вивітрювання під впливом вугільної кислоти утворюються уламкові і нерозчинні речовини у вигляді піску, глин і добре розчинні солі, які виносяться водою у вигляді йонів: HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , а також у вигляді похідних кременевої кислоти $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

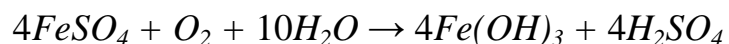


При вивітрюванні кристалічних порід виділяються і хлорид-іони (Cl^-), що містяться, наприклад, в хлорапатиті – $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} = 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$; содаліті – $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$, кам'яній солі (галіті) – NaCl ; сильвіні – KCl .

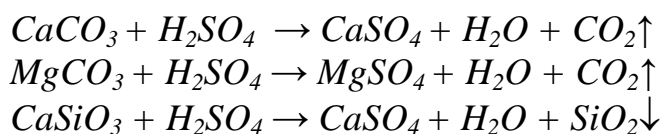
Окрім процесів вивітрювання під впливом вугільної кислоти, руйнування вивержених порід відбувається при окисненні сульфідів. Основним джерелом кисню в даному випадку є природні води, що фільтруються углиб землі.



Надалі сульфати заліза окиснюються до гідроксиду Fe (III)



Сірчана кислота, вступаючи у взаємодію з гірськими породами, особливо карбонатними, розчиняє їх. Відбувається сірчаноокислотне вивітрювання.



Процес окиснення сульфідів є причиною появи сульфатів в породах, а отже, і появи SO_4^{2-} -іонів в природних водах.

Б.Б. Полинов вивчаючи процеси вивітрювання, встановив ряди міграції елементів

<i>Характеристика міграційної здатності</i>	<i>Ряди міграції</i>	<i>Показник порядку величин міграції</i>
Енергійно виносяться	<i>Cl (Br, I), S</i>	$2n \cdot 10$
Легко виносяться	<i>Ca, Mg, Na, K</i>	n
Рухомі	<i>SiO₃²⁻ HSiO₃⁻ (силікати), P, Mn</i>	$n \cdot 10^{-1}$
Інертні (слабкорухомі)	<i>Fe, Al, Ti</i>	$n \cdot 10^{-2}$
Практично нерухомі	<i>SiO₂ (кварц)</i>	$n \cdot 10^{-\infty}$

У 1-ій фазі виносяться сполуки хлору та сірки; у 2-ій фазі – вилугуюються лужні та лужноземельні елементи. У 3-ій фазі виносяться кремнезем силікатів; в 4-ій фазі – продукти вивітрювання – полуторні оксиди.

Окрім продуктів руйнування вивержених порід в процесі вивітрювання, на мінералізацію води впливає вулканічна діяльність (пари HCl і оксиди сірки SO_2, SO_3).

Таким чином, природні води збагачуються йонами в результаті двох процесів: 1) вивітрювання вивержених і уламкових порід;

2) розчинення солей, що знаходяться в *осадкових породах*.

Розчинними *продуктами хімічного вивітрювання* є солі: карбонати кальцію, магнію – $CaCO_3, MgCO_3$; гідрокарбонати натрію, калію – $NaHCO_3, KHCO_3$; сульфати – $K_2SO_4, MgSO_4$; хлориди – $NaCl, KCl$.

У природних водах присутні:

– *головні йони* – $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}$;

– *біогенні речовини* – йони сполучень азоту, фосфору, заліза, кремнію – $NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, HSiO_3^-$, кремнева кислота $H_2SiO_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$;

– *мікроелементи* – Br, I, As, Cu, Zn, Mn, B і ін., радіоактивні елементи в кількості менш ніж $10^{-3} \%$;

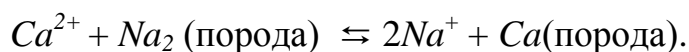
– *розчинені гази* – O_2, CO_2, H_2S і ін.

– *органічна речовина* – риби, зоо- і фітопланктон, мікроорганізми, продукти їх життєдіяльності і розкладу, білки, амінокислоти, аміни, етери, феноли, гумусові речовини;

– *забруднюючі речовини* – пестициди, СПАВ і ін.

Осадкові породи морського походження – вапняки ($CaCO_3, MgCO_3$), доломіт ($CaMg(CO_3)_2$), гіпси ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), кам'яна сіль ($NaCl$) та інші – найважливіші джерела збагачення природної води йонами $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}$.

Окрім прямого розчинення у воді породи впливають на йонний склад вод шляхом обміну йонів породи з йонним складом води



Аналогічно на хімічний склад води впливають ґрунти та мули водоймищ.

З визначенням головних катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) і гідрокарбонат- (HCO_3^-) та карбонат- (CO_3^{2-})-аніонів ми ознайомилися при виконанні роботи «Твердість води і способи її усунення». У даному розділі ми вивчимо визначення хлорид- та сульфат-іонів, йонів біогенних елементів – азоту, фосфору, силіцію. Визначення азоту у вигляді його йонів – NH_4^+ , NO_2^- , – описано у відповідних методичних вказівках до лабораторних робіт³.

Лабораторна робота №6 «ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРИД-ІОНІВ»

Мета роботи – експериментально засвоїти визначення хлорид-аніонів різними методами:

- аргентометричним методом;
- меркурометричним методом.

Загальні положення

Значні кількості хлорид-іонів у природні води поступають в результаті вивітрювання магматичних порід, хлоровмістних мінералів (содаліт, хлорапатіт, галіт, силвін), в наслідок взаємодії атмосферних опадів з ґрунтами, особливо засоленими, зі стічними водами промисловості та сільськогосподарських угідь.

Хлориди добре розчинні і тому мають найбільшу міграційну здатність. В річках та водах прісних озер вміст хлоридів становить від n до $n \cdot 10^2$ мг/л. в морських та підземних водах їх значно більше. Іноді вони утворюють перенасичені розчини та розсоли.

Підвищений вміст хлоридів погіршує смакові якості води та робить її непридатною до питного водопостачання, технічних та господарських цілей, зрошування сільськогосподарських угідь.

Відомості про вміст хлоридів в підземних водах застосовують при гідрохімічних пошуках нафтових, газових, рудних родовищ.

В гідрохімічній практиці найбільш поширені визначення хлорид-іонів аргентометричним та меркурометричним методами.

³ див. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Біогеохімія» для студентів екологічного напрямку денної форми навчання. Укладачі: доц. Федорова Г.В., доц. Зінченко В.Ф., Одеса, 2000 р.

Експериментальна частина

Мета роботи – експериментально засвоїти визначення хлорид-аніонів різними методами:

- аргентометричним методом;
- меркурометричним методом.

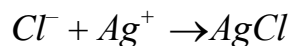
Посуд і реактиви: Конічні колби (200 – 250 см³), пробірки, піпетки (1, 2, 10 см³).

Розчини: нітрат срібла AgNO₃ (0,05 М); хромат калію K₂CrO₄ (1%).

Аргентометричний метод визначення хлорид-йонів

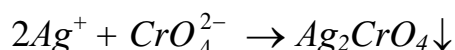
Принцип методу

Метод визначення хлорид-іонів заснований на малій розчинності хлориду срібла ($DP_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$) при титруванні проби води розчином азотнокислого срібла



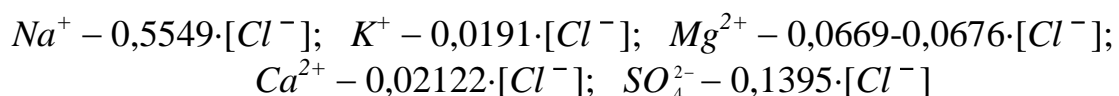
з утворенням білого сирного осаду. Даним методом визначаються бромід- та йодид-іони ($DP_{AgBr} = 8 \cdot 10^{-13}$, $DP_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$), що знаходяться у воді. Внаслідок їх малого вмісту в природних водах, результат виражають вмістом хлорид-іону (Cl⁻).

Для точного визначення кінця виділення галогенід-іонів у якості індикатора додають декілька крапель розчину хромата калію (K₂CrO₄), який з надлишком йонів срібла викликає зміну забарвлення осаду (цегляно-тілесного) в результаті утворення хромату срібла



По кількості витраченого на титрування розчину AgNO₃ судять про вміст йонів Cl⁻.

Для океану і морської води характерна сталість її складу в кількісних співвідношеннях між йонами: Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺ і значною мірою Ca²⁺, яке можна пояснити хорошим водообміном і величезною масою води океану. Сталість в складі найголовніших йонів дозволяє розрахувати вміст кожного йона, користуючись точно визначеною величиною вмісту йонів хлору (Cl⁻)



Хід визначення: До 10 см³ досліджуваної води додають 2-3 краплі (1% розчину) K₂CrO₄ і титрують 0,05 н розчином нітрату срібла (AgNO₃) до зміни забарвлення осаду з білого до світло-коричневого (тілесного). Титрування

повторюють і за середнім результатом обчислюють вміст хлорид-іонів (мг/дм³) за формулою

$$[Cl^-] = \frac{C_H(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M_{екв}(Cl) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де $C_H(AgNO_3)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $AgNO_3$, моль/л;

$V(AgNO_3)$ – об'єм розчину $AgNO_3$, витрачений на титрування, см³;

$V(H_2O)$ – об'єм проби, см³;

$M_{екв}(Cl^-)$ – молярна маса еквівалента Cl^- , що дорівнює 35,5 моль/л.

Визначивши вміст йонів хлору в морській воді, розрахувати вміст найголовніших йонів за сталим співвідношенням.

Меркурометричний метод визначення хлорид-іонів

Принцип метода

Метод заснований на титруванні йонів хлору розчином нітрату ртуті (II) зі змішаним індикатором (дифенілкарбазон-бромфенол синій). Йони ртуті при титруванні зв'язуються з йонами хлору в малодиссоційовану сіль $HgCl_2$, а надлишок їх вступає в реакцію з дифенілкарбазоном, утворюючи комплекс фіолетового кольору.

Велике значення при меркурометричному визначенні йонів хлору має величина pH розчину, який титрують. При дуже високих значеннях pH забарвлений комплекс утворюється тоді, коли в розчині ще залишаються йони хлору, а при дуже низьких значеннях pH для утворення забарвленого комплексу потрібний надлишок йонів ртуті.

Застосування змішаного індикатора, до складу якого входить кислотно-лужний індикатор бромфенол синій, дозволяє встановити перед титруванням у дослідженому розчині необхідну величину pH , яка дорівнює 3,0 – 3,5.

Залежно від концентрації йонів хлору застосовується титрування у водному середовищі (при вмісті йонів Cl^- в пробі, яку титрують > 1,8 мг або 0,05 мг-екв) і в спиртному середовищі (при вмісті йонів Cl^- в пробі < 1,8 мг або < 0,05 мг-екв). Похибка визначення при мінімальних концентраціях складає близько 2 %, а при великих концентраціях – 1 %.

Попередні вказівки. Визначенню заважають сульфіти, ціаніди, хромати і йони заліза (III) (у концентрації > 10 мг/л). Сульфіти та ціаніди руйнуються при додаванні пероксиду водню в лужному середовищі. За наявності каламутності і забарвлення, що заважають визначенню, пробу освітлюють суспензією гідроксиду алюмінію. Для цього до 100 см³ проби додають 3 см³ суспензії гідроксиду алюмінію і суміш струшують до знебарвлення рідини. Потім пробу фільтрують крізь фільтр «біла стрічка» та осад промивають дистильованою водою. Знебарвлення проби проводять також активованим вугіллям.

Хід визначення.

а) Титрування у водному середовищі: у конічну колбу на 100 см³ відміряють об'єм води, що містить 0,05 – 0,5 мг-екв Cl⁻. Якщо потрібно, додається бідистильована вода до об'єму 50 см³ і 10 – 15 крапель змішаного індикатора. Якщо розчин після цього стає синім (pH > 4,4), до нього додається по краплях 0,05 н розчин HNO₃ до переходу синього забарвлення в жовте. Коли ж проба після додавання індикатора відразу стає жовтою (pH < 3,6), додається по краплях 0,05 н розчин NaOH до переходу жовтого забарвлення в синє, після чого по краплях додається 0,05 н розчин HNO₃ до переходу вже синього забарвлення в жовте. Далі додається 0,5 см³ 0,05 н розчину HNO₃ (pH близько до 3,3) і проводять титрування 0,1 н розчином Hg(NO₃)₂ до переходу забарвлення проби від жовтого до фіолетового.

Обчислення результатів. Обчислення вмісту йонів хлору (мг Cl⁻/дм³) проводять за формулою

$$[Cl^-] = \frac{C_H(Hg(NO_3)_2) \cdot V(Hg(NO_3)_2) \cdot 17,73 \cdot 10^3}{V(H_2O)},$$

де 17,73 – кількість мг Cl⁻, яка еквівалентна 1 см³ 1,0 н розчину Hg(NO₃)₂;

C_H(Hg(NO₃)₂) – молярна концентрація еквівалента розчину Hg(NO₃)₂, моль/л;

V(Hg(NO₃)₂) – об'єм розчину Hg(NO₃)₂, витрачений на титрування, см³;

V(H₂O) – об'єм проби води, см³.

б) Титрування в спиртовому середовищі: аналізована проба води, що містить 0,005 – 0,05 мг-екв Cl⁻, випаровується насухо у фарфоровій чашці на водяній бані. Залишок розчиняється в 0,5 см³ 0,05 н розчину HNO₃, додається 2 см³ етилового спирту і 3–4 краплі змішаного індикатора. Якщо після додавання індикатора розчин синіє, додають по краплях 0,05 н розчин HNO₃ до жовтого забарвлення. Титрування проводять 0,005 н розчином Hg(NO₃)₂ з мікробюретки при ретельному перемішуванні розчину скляною паличкою до переходу забарвлення від жовтого до фіолетового. Розрахунок (мг Cl⁻/дм³) проводять також, як при титруванні у водному середовищі

$$[Cl^-] = \frac{C_H(Hg(NO_3)_2) \cdot V(Hg(NO_3)_2) \cdot 17,73 \cdot 10^3}{V(H_2O)},$$

де 17,73 – кількість мг Cl⁻, яка еквівалентна 1 см³ 1,0 н розчину Hg(NO₃)₂;

C_H(Hg(NO₃)₂) – молярна концентрація еквівалента розчину Hg(NO₃)₂, моль/л;

V(Hg(NO₃)₂) – об'єм розчину Hg(NO₃)₂, витрачений на титрування, см³;

V(H₂O) – об'єм проби води, см³.

Посуд: Дві колби конічні (100 см³); піпетки (1, 2 см³); мікробюретки (1-2, 5 см³); крапельниця для індикатора; скляна паличка, фарфорова чашка (25 см³), водяна баня.

Вживані розчини:

1. 0,1 н розчин нітратної ртуті (II) готують таким чином: 16,68 г хімічно чистого $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ розчиняють в 100 см³ бідистильованої води, що містить 1,5 – 2,0 см³ концентрованої HNO_3 і розбавляють водою до 1 дм³. Нормальність розчинів $Hg(NO_3)_2$ встановлюють за точним 0,1 н розчином хлориду натрія.
2. 0,05 н (або 0,005 н) розчин азотнокислої ртуті $Hg(NO_3)_2$ готується розбавленням в 2 рази (або в 20 разів) основного 0,1 н розчину $Hg(NO_3)_2$ у дистильованій воді.
3. Точні розчини хлориду натрія готуються з хімічно чистого $NaCl$, просушеного протягом декількох годин у тиглі при температурі 500 – 600°C до припинення потріскування, що указує на повне видалення вологи. Отриманий препарат поміщають в ексікатор з $CaCl_2$ і після охолодження зважують 5,8443 г. Навішування розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 дм³. Цей розчин є точно 0,1 н. Можна вживати і KCl , навішування якого повинне дорівнювати для 0,1 н розчину 7,4555 г.
4. Змішаний індикатор готується таким чином: 0,5 г хімічно чистого кристалічного дифенілкарбазону і 0,05 г хімічно чистого кристалічного бромфенолу синього розчиняють в 100 см³ 96%-го спирту. Розчин індикатора при зберіганні в темній склянці стійкий протягом місяця.
5. 0,05 н розчин HNO_3 . 3,2 см³ хімічно чистої концентрованої HNO_3 розбавляють до 1 дм³ бідистильованою водою.
6. 0,05 н розчин $NaOH$. 2 г хімічно чистого їдкого натру розчиняють в 1 дм³ дистильованої води.
7. Суспензія гідроокису алюмінію. 125 г сульфату алюмінію і калію або сульфату алюмінію і амонію розчиняють в 1 дм³ дистильованої води, нагрівають до 60°C і поступово додають 55 см³ концентрованого розчину аміаку при постійному перемішуванні. Після відстоювання протягом 1 години осад переносять у великий стакан і промивають декантацією дистильованою водою, до зникнення реакції на вільний аміак, хлориди, нітрити і нітрати.
8. 96%-ий етиловий спирт.

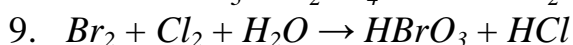
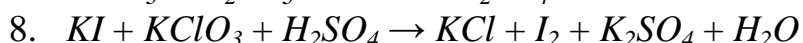
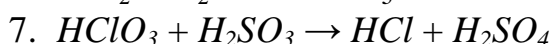
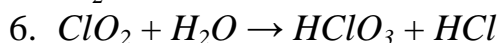
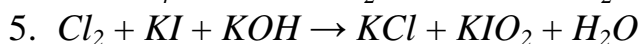
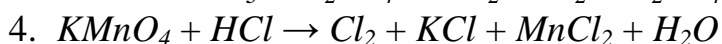
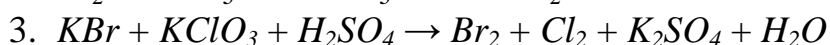
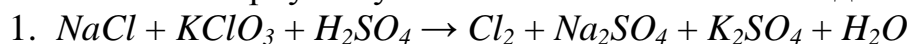
Запитання до самоконтролю

1. Вкажіть джерела надходження хлорид-іонів у природній воді?
2. Визначити ряди міграції елементів за Б.Б. Полиновим.
3. Які процеси призводять до мінералізації води?
4. Що є продуктами хімічного вивітрювання?
5. Які сполуки відносяться до біогенних речовин?
6. Які обмінні процеси відбуваються між природними водами та ґрунтами, мулами?
7. На чому засновано визначення хлорид-іонів?
8. Який індикатор застосовується при визначенні хлорид-іонів аргентометричним методом?
9. Вказати принцип меркуриметричного методу визначення хлорид-іонів.
10. Як визначити вміст головних йонів природної води, якщо відомий тільки вміст хлорид-іонів?

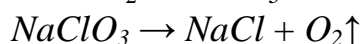
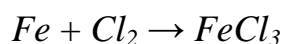
Індивідуальні завдання

Методом електронно-йонного балансу в окисно-відновних реакціях 1 – 9:

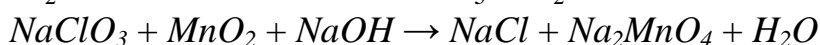
- визначити коефіцієнти;
- вказати реакції окиснення, відновлення;
- визначити окисник, відновник;
- обчислити молярну масу еквівалентів окисника та відновника в даній реакції



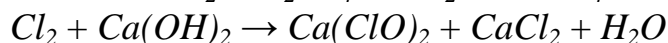
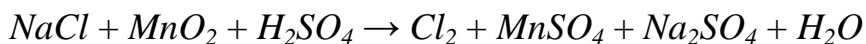
10. Вкажіть коефіцієнти в схемах окисно-відновних реакцій методом електронного балансу. Визначте, які хлоровмісні сполуки можуть бути окиснювачами, які відновниками?



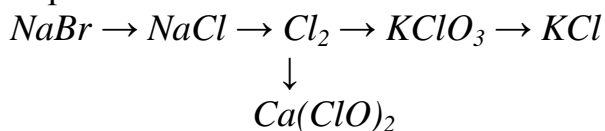
11. * Див. умови 10:



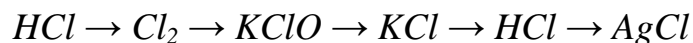
12. * Див. умови 10:



13. Здійсніть перетворення:



14. Здійсніть перетворення:



15. Хлороводень, отриманий сульфатним методом з хлориду натрію, масою 11,7 г пропустили крізь розчин нітрату срібла. Отримали осад, масою 20,09 г. Враховуючи, що вихід продукту другої реакції є кількісним, розрахуйте вихід хлороводневою кислоти. Відповідь: 70 %

16. Є розчин масою 500 г, який містить хлорид та фторид натрію. До половини цього розчину додали надлишок розчину нітрату срібла, отримавши осад, масою 5,74 г. До другої половини розчину додали надлишок розчину хлориду кальцію, в результаті отримали осад, масою 2,34 г. Визначте масову частку хлориду та фториду натрію у початковому розчині. Відповідь: $\omega(\text{NaCl}) = 0,94 \%$
 $\omega(\text{NaF}) = 1,01 \%$

17. Весь хлороводень, отриманий дією надлишку сірчаної кислоти на хлорид калію, масою 14,9 г, поглинули водою, масою 200 г. Визначте масову частку хлороводню у розчині, якщо його вихід в реакції – 70 %.

Відповідь: $\omega(\text{HCl}) = 2,5 \%$

18. У розчин хлориду калію помістили електроди та пропустили електричний струм. У результаті утворився розчин масою 200 г з масовою часткою гідроксиду калію $\omega(\text{KOH}) = 2,8 \%$. Яка кількість речовини молекулярного хлору виділилося при електролізі? Відповідь: 0,05 моль.

19. Хлороводень, отриманий зі зразку технічного хлориду натрію масою 12 г, використали для отримання концентрованої соляної кислоти. Уся отримана кислота вступила у реакцію з оксидом марганцю (IV). При цьому утворився газ об'ємом 1,12 л (н.у.). Визначте масову частку NaCl у початковому зразку. Відповідь: 97,5%.

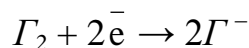
20. Залишок, отриманий після термічного розкладу хлорату калію KClO_3 у присутності оксиду мангану (IV), розчинили у воді. До розчину додали надлишок розчину нітрату срібла, отримали осад, масою 57,4 г. Який об'єм кисню виділився при розкладі хлорату калію? Об'єм розрахуйте за нормальних умов. Відповідь: 13,44 л.

Лабораторна робота №7 «ПОЛЬОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЛОГЕНІД-ІОНІВ»

Мета роботи: – оволодіти методом визначення хлорид-, бромід-, йодид-іонів в польових умовах.

Загальні положення

До галогенів («народжуючих солі») належать елементи VII групи головної підгрупи – фтор, хлор, бром, йод, астат-, які мають електронну конфігурацію зовнішнього шару ns^2np^5 . До утворення стійкої конфігурації зовнішнього електронного шару (ns^2np^6) їм потрібно прийняти один електрон.

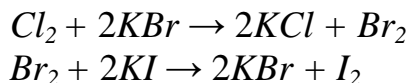


При цьому вони перетворюються на негативно заряджені йони, що характеризує їх як типові неметали.

Здатність галогенів приєднувати електрони обумовлює їх окисні властивості, на що вказують їх величини електронегативності (EH), які є найбільшими серед усіх елементів.

Галоген	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>	<i>At</i>
EH	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2

Відповідно до значень електронегативності будь-який вільний галоген витискає послідуєчий, що знаходиться в розчині в стані однозарядних аніонів

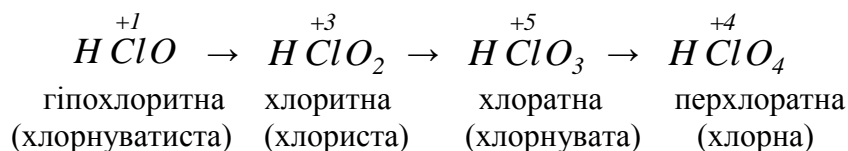


Тобто активність галогенів в сполуках з негативним ступенем окиснення зменшується з ростом порядкового номера від фтору до йоду.

Всі галогени енергійно взаємодіють з воднем з утворенням галогеноводнів (HG). Їхні водні розчини, крім HF , є сильними кислотами. Сила цих кислот зростає відповідно зростанню радіуса галогену: $HCl > HBr > HI$.

Маючи велику хімічну активність, галогени в природі зустрічаються виключно в формі сполук, найчастіше в вигляді солей галогеноводневих кислот. Всі галогени, крім фтору, виявляють також позитивні ступені окиснення, такі сполуки з позитивним ступенем окиснення менш стійкі ніж сполуки з негативним ступенем окиснення галогенів.

Порівняння кислот, що відповідають різним ступеням окиснення хлору,



вказує, що зі збільшенням ступеня окиснення зростають кислотні властивості, але окисна здатність в розведених розчинах зменшується.

В сполуках, де галогени виявляють позитивний ступінь окиснення, активність їх зростає зі збільшенням радіуса атома (порядкового номера елемента).

Експериментальна частина

Мета роботи: – оволодіти методом визначення хлорид-, бромід-, йодид-іонів в польових умовах.

Посуд і реактиви: пробірки, крапельниця, піпетка (1 см³).

Розчин: нітрат срібла $AgNO_3$ (0,05 М), хлороформ (толуол).

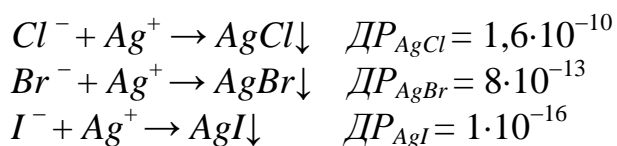
Принцип методу

заснований на здатності хлору витискати бром та йод із сполук, в яких вони мають негативний ступень окиснення, та здатності галогенів розчинятися в органічних розчинниках краще ніж у воді. Так, йод забарвлює органічний розчинник в рожевий чи фіолетовий колір, а бром в жовтий колір.

Для визначення наявності хлору застосовується якісна реакція на хлорид-іон (Cl^-) з азотнокислим сріблом $AgNO_3$ з утворенням білого осаду $AgCl$.

Але бромід- та йодид-іони з йонами срібла дають аналогічні осадки – $AgBr$ світло жовтого кольору та AgI – жовтого кольору. Ці осадки мають різну розчинність. Добуток розчинності $DP(AgCl)$ становить $1,6 \cdot 10^{-10}$; $DP(AgBr) = 8 \cdot 10^{-13}$; $DP(AgI) = 1 \cdot 10^{-16}$.

Тому визначення галогенід-іонів проводять дрібним осадженням, осадженням елементів невеликими порціями.



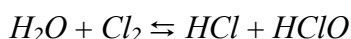
Дослід 1. Визначення йодид- та бромід-іонів.

Хід визначення. Пробу досліджуваної води (4-5 см³) приблизно порівну розливають у дві пробірки. В одній пробірці визначається наявність йодид-та бромід-іонів, в іншій наявність хлорид-іонів.

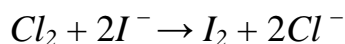
В пробірку з пробою води додають 0,5-1 мл органічного розчинника і по краплям *хлорну воду*, яка містить, крім інших компонентів, вільний хлор.

Розчин, що містить розчинений хлор та продукти взаємодії хлору з водою, прийнято називати хлорною водою.

За звичайних умов в одному об'ємі води розчиняється близько двох об'ємів хлору. Деяка кількість розчиненого хлору вступає в хімічну взаємодію з водою:



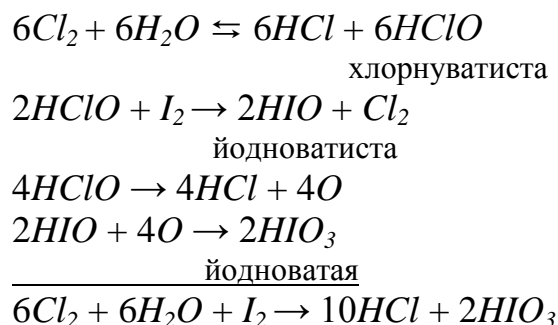
Хлор в першу чергу витискає найменш активний галоген – йод, який при збовтуванні поступово переходить в органічний шар розчинника та забарвлює його в рожевий чи фіолетовий колір в залежності від кількості йоду.



При подальшому доданні хлорної води після повного витиснення йоду буде витискатися бром, який забарвлює органічний розчинник у жовтий колір.

Але жовтий колір розчинника не буде видно, бо інтенсивність кольору розчинника, яка обумовлена присутністю йоду більша.

Після витиснення йоду та бромю хлор вступає у взаємодію з водою



Хлорноватиста $HClO$ кислота при взаємодії з йодом утворює йодноватисту кислоту $HIО$, яка під впливом атомарного кисню перетворюється в йодновату $HIО_3$ безбарвну кислоту.

Таким чином після переходу йоду в безбарвну сполуку – йодновату кислоту $HIО_3$ – можна побачити жовте забарвлення бромю в органічному розчиннику.

В визначенні йодид- та бромід-іонів в досліджуваній воді можливі наступні варіанти:

- якщо органічний розчинник послідовно забарвлюється в рожевий, фіолетовий колір, потім знебарвлюється та після цього з'являється жовте забарвлення, то в пробі присутні йодид- та бромід-іони.
- якщо після зникнення фіолетового забарвлення, органічний розчинник безбарвний (жовтий колір відсутній), то в пробі міститься йодид-іони, а бромід-іонів немає.
- якщо відразу виникає жовте забарвлення після додання хлорної води, то в пробі містяться бромід-іони, але йодид-іонів немає.
- коли органічний розчинник після додання хлорної води до пробі залишається безбарвним, то йодид- та бромід-іони в пробі відсутні.

За дослідом зробити відповідний висновок.

Дослід 2. **Визначення хлорид-іонів.**

В пробі води, що міститься в другій пробірці визначають наявність хлорид-іонів за допомогою йонів срібла. Усі галогенід-іони з йонами срібла утворюють осад $AgCl$ (білий), $AgBr$ (світло жовтий), AgI (жовтий), які мають різну розчинність. Тому при доданні $AgNO_3$ по краплям утворюються в певній послідовності.

Спочатку утворюється йодид срібла AgI – найменш розчинний осад ($DP_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$). Потім випадає осад броміду срібла $AgBr$ світло жовтого кольору ($DP_{AgBr} = 8 \cdot 10^{-13}$) та в останню чергу хлорид срібла $AgCl$ – білий осад ($DP_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$).

Якщо проба води містить I^- та Br^- -іони чи один з них, то для визначення хлорид-іонів, йодид-та бромід-іони треба вилучити. Для цього жовтий осад відфільтровують через попередньо змочений фільтр («синя стрічка»). Далі додають нову порцію $AgNO_3$ та якщо утворюється жовтий осад, то його відфільтровують до повного виділення йодидів та бромідів.

Виділення білого осаду після додання чергової порції $AgNO_3$ свідчить про наявність хлорид-іонів у пробі досліджуваної води. Якщо після видалення йодид-та бромід-іонів при додаванні $AgNO_3$ білого осаду не утворюється, то хлорид-іони відсутні у пробі води.

За проведеним дослідом зробити висновок про наявність Cl^- , Br^- , I^- -іонів в досліджуваній воді.

Запитання до самоконтролю

1. Як доказати, що галогени типові неметали? Які властивості (окисно-відновні) для них найбільш характерні?
2. Як змінюється активність галогенід-іонів зі зміною порядкового номеру елемента?
3. В якому напрямку змінюється сила галогеноводневих кислот?
4. Як впливає зміна ступеня окиснення галогенів на стійкість їх сполук?
5. Вказати напрямок зростання кислотних властивостей кисневовмістних кислот галогенів?
6. Як змінюється активність сполук галогенів з позитивним ступенем окиснення?
7. Які осад утворюють галогенід-іони з йонами срібла? Які з них найменш розчинні?
8. За яким принципом визначаються хлорид-іони в присутності інших галогенід-іонів?
9. Вказати хімізм процесу визначення бромід- та йодид-іонів?
10. Чим відрізняється польове визначення бромід- та йодид-іонів від визначення хлорид-іонів?

Лабораторна робота №8 «ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАТ-ІОНІВ»

Мета роботи – експериментально засвоїти визначення сульфат-іонів у природній воді різними методами:

- якісний метод;
- фотометричний метод;
- титриметричний метод;
- комплексонометричний метод.

Загальні положення

Природний вміст сульфат-іонів в поверхневих та ґрунтових водах обумовлен хімічним вивітрюванням порід та розчиненням сульфурвмісних мінералів (гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мірабіліту $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), окисненням сульфідів, сірки. Значні кількості сульфатів поступають в водойми завдяки біохімічним процесам, відмиранню та окисненню водних організмів.

Підвищений вміст сульфат-іонів обумовлюють стічні води підприємств та побутові води.

Для мало мінералізованих вод характерна йонна форма – SO_4^{2-} . При підвищенні мінералізації сульфат-іони утворюють стійкі нейтральні йонні пари $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$. Вміст сульфат-іонів в розчині обмежен малою розчинністю $CaSO_4$. Добуток розчинності $CaSO_4$ (DP_{CaSO_4}) становить

$$DP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^5$$

В природних умовах сульфати приймають активну участь в кругообігу Сульфуру. В анаеробних умовах (при відсутності кисню) під впливом сульфатредуючих бактерій вони відновлюються до H_2S . Сірководень та сульфіди окиснюються киснем повітря та фотосинтетичними зеленими та пурпурними бактеріями до сірки та сульфатів.

В поверхневих водах вміст сульфатів коливається від 5 – 10 до 60 мг SO_4^{2-} /л. В підземних водах концентрація SO_4^{2-} -іонів може досягати до $n \cdot 10$ г SO_4^{2-} /л. В питних водах концентрація сульфат-іонів обмежена 100 мг SO_4^{2-} /л. Підвищений вміст SO_4^{2-} -іонів погіршує органолептичні властивості води та має негативну фізіологічну дію на людський організм. Жорсткі вимоги застосовують до вод, які потрібні для паросилового устаткування, оскільки в присутності кальцію утворюється дуже стійкий накип.

Для визначення сульфатів застосовують різні методи: якісні, фотометричні, титриметричні, комплексонометричні, ваговий.

Експериментальна частина

Мета роботи – експериментально засвоїти визначення сульфат-іонів у природній воді різними методами:

- якісний метод;
- фотометричний метод;
- титриметричний метод;
- комплексонометричний метод.

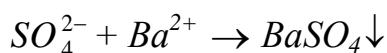
Прибори, посуд, реактиви: Фотоелектроколориметр (ФЕК); аналітичні терези; сушильна шафа; муфельна піч; склянка (250 – 300 см³); вимірювальний циліндр (10-25 см³); фарфоровий тигель; піпетки.

Розчини: хлорид барію $BaCl_2$ (5% і 10%); хлороводнева (соляна) кислота (1:5 та 0,1 н); сульфату калію (500 мг/дм³); нітрат свинцю (0,05 н); дінатриєва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА, трилон Б) (0,05 н); етанол (96%), їдкий натр (4%), стандартний розчин K_2SO_4 (0,9073 г/дм³ та 0,02 н); аміачний буферний розчин з $pH = 10$.

Індикатори: метиловий червоний, дитизон (0,1 г + 0,5 г бензойної кислоти).

Якісне визначення

Метод визначення SO_4^{2-} -іонів заснований на малій розчинності сірчаноокислого барію ($DP_{BaSO_4} = 1 \cdot 10^{-10}$), який кількісно випадає з розчину (у кислому середовищі) при додаванні барієвої солі до води, що містить йони SO_4^{2-}



Хід визначення: До 5 – 10 см³ досліджуваної води додають декілька крапель хлоридної (HCl) кислоти та 3 краплі 10% розчину $BaCl_2$. Поява каламутності та її кількість свідчать про вміст сульфатів у воді.

Відсутність каламутності, опалесценція, вказує, що міститься	< 5 мг SO_4^{2-} /л
Слабка каламутність (через n мін)	5-10 мг SO_4^{2-} /л
Слабка каламутність (відразу)	10-100 мг SO_4^{2-} /л
Сильна каламутність, що швидко осідає	100-500 мг SO_4^{2-} /л

За отриманим результатом зробити висновок про приблизний вміст сульфат-іонів у воді.

Фотометричний метод

Принцип методу заснований на вимірюванні світлопоглинання ($\lambda = 750$ нм) досліджуваної води при додаванні хлориду барія.

Хід визначення: До 10 см^3 досліджуваної води додають $0,5 \text{ см}^3$ хлоридної кислоти HCl (1:5) та 2 см^3 розчину хлориду барія $BaCl_2$ (5%). Розчин перемішують і вимірюють світлопоглинання на фотоколориметрі (ФЕК) при $\lambda = 750$ нм в кюветах $l = 50$ мм. Вміст SO_4^{2-} -іонів визначають за градувальним графіком.

Для побудови градувального графіка готують серію стандартних розчинів із вмістом SO_4^{2-} -іонів 2,0-300 мг/л шляхом розведення основного стандартного розчину ($SO_4^{2-} - 500$ мг/л). Основний стандартний розчин містить 0,9073 г K_2SO_4 в 1 дм^3 .

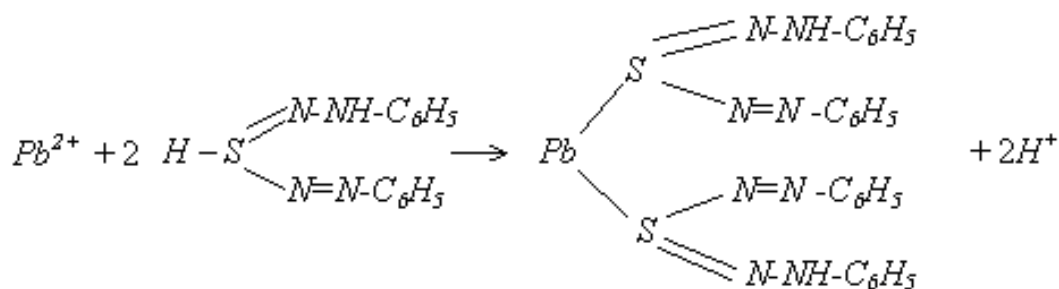
Робочий стандартний розчин K_2SO_4 готують розчиненням 100 мл основного розчину в дистильованій воді в мірній колбі (500 мл). 1 мл робочого стандартного розчину містить 100 мг SO_4^{2-} /л. В серію пробірок наливають відповідно 0; 0,2 мл; 0,5 мл; 0,7 мл; 1 мл; 2 мл; 5 мл; 7 мл робочого стандартного розчину, додають 0,5 мл HCl (1:5) та 2 мл розчину $BaCl_2$ (5%). Доводять об'єм розчину в кожній пробірці до 10 мл дистильованою водою. Вміст SO_4^{2-} -іонів відповідає 0; 2; 5; 7; 10; 20; 50; 70 мг SO_4^{2-} /л.

Вимірюють світлопоглинання розчинів та будують градувальний графік в координатах **T% – C(SO_4^{2-})**. Якщо вміст сульфат-іонів більше ніж 100 мг/л, то досліджувану воду розводять відповідно дистильованою водою.

Титриметричний метод

Принцип методу заснований на взаємодії йонів свинцю з сульфат-іонами у водно-спиртовій суміші, в результаті чого утворюється важкорозчинний сульфат свинцю ($DP_{PbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8}$). У присутності спирту, що додається в початкову пробу води, розчинність сульфату свинцю значно знижується, внаслідок чого зростає чутливість методу (до 1 мг SO_4^{2-} у пробі).

Досягнувши еквівалентної точки надлишок йонів свинцю реагує з індикатором дитизоном з утворенням дитизоната свинцю



Хід визначення: До 10-20 см³ досліджуваної води (вміст $SO_4^{2-} \geq 1$ мг) додають потрібну кількість етилового спирту і дитизон до забарвлення розчину в зелено-синій колір. Титрують 0,02 н розчином азотнокислого свинцю при постійному перемішуванні до переходу забарвлення в червоно-фіолетове. При появі бузкового відтінку нітрат свинцю потрібно додавати по одній краплі, інтенсивно перемішуючи, до зміни забарвлення, стійкого на протязі 2-5 хв.

Якщо сульфатів міститься мало (10-20 мг/дм³), в колбу для титрування відбирають 50-100 см³ проби води, упарюють до 10 см³ без кип'ятіння, охолоджують, підливають 30 см³ спирту і далі титрують $Pb(NO_3)_2$ у присутності дитизона.

Вміст сульфат-іонів (мг/дм³) визначають за формулою

$$[SO_4^{2-}] = \frac{V(Pb(NO_3)_2) \cdot C_H(Pb(NO_3)_2) \cdot M_{екв}(SO_4^{2-}) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де $V(Pb(NO_3)_2)$ – об'єм розчину $Pb(NO_3)_2$, витраченого на титрування (см³);

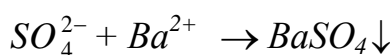
$C_H(Pb(NO_3)_2)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $Pb(NO_3)_2$, моль/л;

$M_{екв}(SO_4^{2-})$ – молярна маса еквівалента SO_4^{2-} , яка дорівнює 48 г/моль;

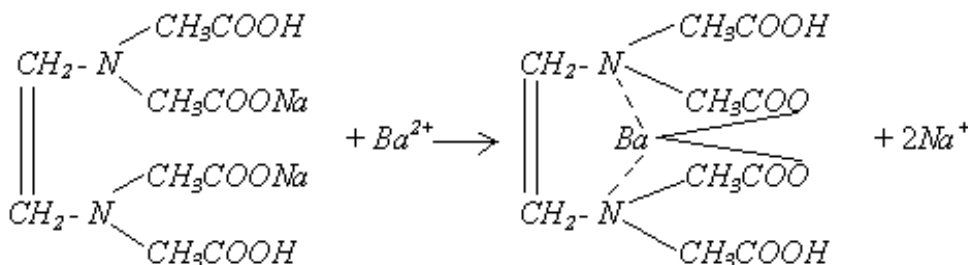
$V(H_2O)$ – об'єм проби досліджуваної води, см³.

Комплексометричний метод

Принцип метода: вміст сульфатів в природній воді визначають комплексометричним методом, використовуючи для титрування динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА, трилон Б). Сутність методу в тому, що в пробу досліджуваної води додають розчин хлориду барію для зв'язування сульфат-іонів



Надлишок йонів Ba^{2+} при взаємодії з ЕДТА (трилоном Б) утворює комплексну сполуку



Вміст сульфат-іонів визначають за різницею об'єму трилону Б (ЕДТА), витраченого на зв'язування йону Ba^{2+} до і після осадження SO_4^{2-} . Оскільки в природній воді містяться йони Ca^{2+} та Mg^{2+} , то на ці йони необхідно ввести поправки.

Хід визначення: У конічну колбу об'ємом 250 см^3 відмірюють 50 см^3 досліджуваної води, додають 1-2 краплі розчину індикатора метилового червоного і підкислюють 0,1 н розчином хлороводневої (соляної) кислоти. Потім цей розчин кип'ятять на протязі 3-5 хв для видалення вуглекислого газу. До гарячого розчину підливають 1 см^3 (точно) розчину хлориду барію, який містить йони Mg^{2+} ($10\text{ г } BaCl_2 \cdot 2H_2O + 4\text{ г } MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в $1\text{ л } H_2O$) і кип'ятять ще 10-15 сек. Присутність йонів Mg^{2+} необхідна для чіткішого визначення кінця титрування трилоном Б (ЕДТА).

Частина йонів Ba^{2+} витрачається на зв'язування сульфат-іонів (SO_4^{2-}) у сульфат барію. Через 10-15 хв досліджувану воду нейтралізують розчином їдкого натру, додаючи його по краплях, до переходу рожевого забарвлення розчину у жовте. Потім додають 5 см^3 аміачного буферного розчину ($pH \approx 10$), декілька крапель індикатора еріохрому чорного Т і титрують 0,05 н розчином трилону Б (V_3).

В окремій пробі визначають об'єм розчину трилону Б необхідного для титрування 1 см^3 хлориду барію, який містить йони Mg^{2+} (V_1).

У наступній окремій пробі води (50 см^3) визначають об'єм розчину трилону Б (V_2) необхідно для титрування розчину, який містить йони Ca^{2+} і Mg^{2+} (див. вище).

Вміст сульфат-іонів (мг/дм^3) розраховують за формулою

$$[SO_4^{2-}] = \frac{(V_1 + V_2 + V_3) \cdot EДТА \cdot C_n(EДТА) \cdot M_{екв}(SO_4^{2-}) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де V_1, V_2, V_3 – об'єми ЕДТА (трилону Б), витраченого на титрування, см^3 ;

$V(H_2O)$ – об'єм досліджуваної води (50 см^3);

$C_n(EДТА)$ – молярна концентрація еквівалента розчину ЕДТА ($0,05\text{ моль/дм}^3$);

$M_{екв}(SO_4^{2-})$ – молярна маса еквівалента SO_4^{2-} , яка дорівнює 48 мг/дм^3 .

Розрахунки за результатами аналізу

Представлення результатів аналізу в ммоль-еквівалентів компонентів

Аналіз технічних проб складного вмісту звичайно вважають добре виконаним, якщо сума кількості (концентрацій) еквівалентів для катіонів та аніонів різниться не більш, ніж на 1%, та задовільно – при різниці не більше 2-3%.

Складання балансу по кількості еквівалентів катіонів та аніонів іноді дозволяє не проводити аналіз важковизначаємого елементу. Його вміст знаходять за різницею кількості еквівалентів катіонів та аніонів.

Розрахунок вмісту йонів лужних металів ($Na^+ + K^+$)

Загальний вміст йонів лужних металів (без аналітичного визначення) обчислюється за різницею між сумою ммоль еквівалентів аніонів і сумою ммоль еквівалентів катіонів

$$[Na^+ + K^+] = \Sigma A^{n-} - \Sigma K^{n+}.$$

При цьому враховуються тільки ті йони, вміст яких більше 0,1 ммоль-екв. У випадку, якщо сума ммоль-еквівалентів аніонів менше суми ммоль-еквівалентів катіонів, вважають, що йони Na^+ і K^+ відсутні.

Для перерахунку обчисленого вмісту суми йонів лужних металів з ммоль-еквівалентів в мг/л треба отриману величину помножити на емпіричний коефіцієнт, який дорівнює 25.

Приклад розрахунку.

Сума еквівалентних концентрацій аніонів у пробі води складає 8,60 ммоль/дм³, а катіонів (крім натрію) – 6,10 ммоль/дм³. Визначити молярну та масову концентрацію йонів натрію у пробі.

Розв'язок.

$$C(Na) = 8,60 - 6,10 = 2,50 \text{ ммоль/дм}^3$$
$$m(Na) = 2,50 \cdot M(Na) = 57,5 \text{ мг/дм}^3$$

У таблиці вказують, що натрій розраховано «за різницею».

Розрахунок загального вмісту йонів (Σ_i)

Загальний вміст йонів обчислюється підсумовуванням величин визначення вмісту йонів. Сума йонів визначається сумою найголовніших йонів, вираженою в мг/дм³ або г/кг (при $\Sigma_i > 1$ г/л)

$$\Sigma_i = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+ + HCO_3^- + CO_3^{2-} + SO_4^{2-} + Cl^-$$

Якщо вміст інших йонів (Fe^{2+} , NO_3^- і ін.) перевищує 0,1 мг/дм³, то вони також підсумовуються при обчисленні Σ_i .

Вміст Fe^{3+} і Si , форми вмісту яких у воді неясні, при підрахунку Σ_i не враховується.

Запитання до самоконтролю

1. Які чинники впливають на хімічний склад води?
2. Які процеси відбуваються при фізичному вивітрюванні?
3. Чим відрізняється хімічне вивітрювання від фізичного? Які його різновиди відомі?
4. Що відбувається при сірчанокиислому вивітрюванні?
5. Назвіть головні йони природних вод.
6. В яких кількостях містяться мікроелементи в природних водах?
7. Які джерела надходження сульфат-іонів до води?
8. Вказати вміст SO_4^{2-} -іонів в природних водах?
9. Які методи визначення SO_4^{2-} -іонів застосовуються?
10. На яких процесах засновані титриметричний та комплексонометричний методи визначення SO_4^{2-} -іонів?

Індивідуальні завдання

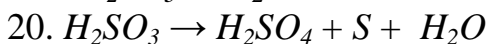
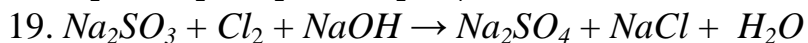
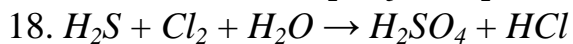
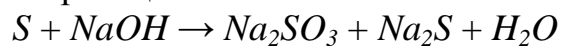
1. Визначити концентрацію йонів Mg^{2+} (мг/л) та мінералізацію води, що містить (мг/л): $Cl^- - 5,00$; $HCO_3^- - 100,2$; $CO_3^{2-} - 20,0$; $Na^+ - 5,0$; $K^+ - 0,6$; $SO_4^{2-} - 38,6$. До якого класу, групи і типу за класифікацією О.О. Альокіна відносяться ця вода?
2. Розрахуйте концентрацію йонів Na^+ у воді (у мг/л), якщо вміст решти головних йонів (у ммоль кількості речовини еквівалента на літр) дорівнює: $K^+ - 0,13$; $Ca^{2+} - 2,12$; $Mg^{2+} - 0,53$; $HCO_3^- + CO_3^{2-} - 1,49$; $Cl^- - 2,09$; $SO_4^{2-} - 0,09$. До якого класу, групи і типу за класифікацією О.О. Альокіна відносяться ця вода?
3. Визначити концентрацію йонів Cl^- в мг/л у воді, що містить (ммоль кількості речовини еквівалента на літр): $HCO_3^- - 1,47$; $CO_3^{2-} - 0,52$; $Na^+ - 1,32$; $K^+ - 0,14$; $SO_4^{2-} - 0,39$; $Ca^{2+} - 1,78$; $Mg^{2+} - 0,74$. До якого класу, групи і типу за класифікацією О.О. Альокіна відносяться ця вода?
4. Обчислити концентрацію йонів SO_4^{2-} у мг/л, якщо концентрації решти головних йонів (у ммоль кількості речовини еквівалента на літр): $Cl^- - 2,39$; $HCO_3^- + CO_3^{2-} - 2,99$; $Na^+ - 2,24$; $K^+ - 0,3$; $Mg^{2+} - 1,4$; $Ca^{2+} - 2,36$. До якого класу, групи і типу по класифікації О.О. Альокіна відносяться ця вода?
5. Обчислити концентрацію йонів Ca^{2+} (у ммоль кількості речовини еквівалента на літр) у воді, що містить $SO_4^{2-} - 35$ мг/л; $Cl^- - 6,8$ мг/л; $HCO_3^- + CO_3^{2-} - 2,40$ ммоль-екв/л; $Na^+ + K^+ - 0,24$ ммоль-екв/л; $Mg^{2+} - 1,0$ ммоль-екв/л. До якого класу, групи і типу за класифікацією О.О. Альокіна відносяться ця вода?

6. Хімічний склад річкової води (мг/л): $[HCO_3^-]$ – 132,0; $[SO_4^{2-}]$ – 8,0; $[Cl^-]$ – 0,7; $[Ca^{2+}]$ – 5,5; $[Mg^{2+}]$ – 8,5; $[Na^+ + K^+]$ – 7,3. Обчислити загальну мінералізацію річкової води і визначити до якого класу, групи і типу за класифікацією О.О. Альокіна відноситься ця вода?
7. Хімічний склад річкової води (мг/л): $[HCO_3^-]$ – 186,6; $[SO_4^{2-}]$ – 40,1; $[Cl^-]$ – 56,3; $[Ca^{2+}]$ – 49,6; $[Mg^{2+}]$ – 16,5; $[Na^+ + K^+]$ – 42,0. Обчислити загальну мінералізацію річкової води і визначити до якого класу, групи і типу за класифікацією О.О. Альокіна відноситься ця вода?
8. Хімічний склад річкової води (мг/л): $[HCO_3^-]$ – 236,0; $[SO_4^{2-}]$ – 15,4; $[Cl^-]$ – 2,6; $[Ca^{2+}]$ – 58,2; $[Mg^{2+}]$ – 13,5; $[Na^+ + K^+]$ – 5,3. Обчислити загальну мінералізацію річкової води і визначити до якого класу, групи і типу за класифікацією О.О. Альокіна відноситься ця вода?
9. Допишіть схеми окисно-відновних реакції та вкажіть коефіцієнти методом електронного балансу:
- $H_2S + SO_2 \rightarrow \dots$
 - $H_2S + Br_2 \rightarrow \dots$
 - $H_2S + HNO_{3(\text{конц.})} \rightarrow \dots$
10. Який об'єм концентрованої сірчаної кислоти, густиною $\rho = 1,84$ г/мл, в якому масова частка кислоти дорівнює 98 %, необхідно взяти для цілковитого розчинення міді масою 8 г? Який об'єм оксиду сірки (IV) за нормальних умов, виділиться при цьому? Відповідь: $V(H_2SO_4) = 13,6$ мл.
 $V(SO_2) = 2,8$ л.
11. При взаємодії розчину сірчаної кислоти, масою 16 г з надлишком розчину хлориду барію виділився осад, масою 5,7 г. Визначте масову частку сірчаної кислоти в початковому розчині. Відповідь: 15 %.
12. При розчиненні срібла в надлишку концентрованої сірчаної кислоти при нагріванні виділився оксид сірки (IV), об'ємом 10 мл (н.у.). Визначте масу розчиненого срібла. Відповідь: 0,096 г.
13. Який об'єм повітря та яку масу води треба взяти для перетворення оксиду сірки (IV), об'ємом 10 л (н.у.) у сірчану кислоту? Об'ємна частка кисню у повітрі дорівнює 20,95 %, масова частка – 23,1 %.
Відповідь: повітря – 23,9 л;
вода – 8,047 г.
14. Яку масу розчину з масовою часткою сірчаної кислоти 70 % можна отримати з піриту масою 200 кг, який містить FeS_2 та домішки? Масова частка домішок у піриті дорівнює 10 %, та вихід сірчаної кислоти – 80 %.
Відповідь: 336 кг.
15. Маса суміші солей сульфїду, сульфату, хлориду натрію дорівнює 10 г. Суміш розчинили у воді. До половини отриманого розчину додали надлишок розчину сульфату міді (II); при цьому утворився осад масою 4,8 г. При додаванні до другої частини розчину надлишку хлориду барію утворився осад масою 4,66 г. Визначте масові частини солей у суміші.
Відповідь: $\omega(NaCl) = 32,6$ %; $\omega(Na_2S) = 39,0$ %; $\omega(Na_2SO_4) = 28,4$ %

16. Розрахуйте масову частку сірчаної кислоти у розчині, в якому масова частка оксиду сірки (IV) дорівнює 4%. Відповідь 4,9%.

17. Методом електронно-йонного балансу в окисно-відновних реакціях 17– 20:

- визначити коефіцієнти;
- вказати реакції окиснення, відновлення;
- визначити окисник, відновник;
- обчислити молярну масу еквівалентів окисника та відновника в даній реакції:



3.3 «Визначення біогенних елементів»

Життя є особлива форма існування і руху матерії, вища по відношенню до фізичної і хімічної форм. Ф. Енгельс визначав життя як спосіб існування білкових тіл, істотним моментом якого є постійний обмін речовин з навколишнім середовищем. За сучасних уявлень, білкове тіло – це організована молекулярна сукупність ряду специфічних речовин: амінокислот, нуклеїнових кислот, сполук азоту, фосфору та інших речовин.

Всі речовини на нашій планеті знаходяться в процесі біохімічного кругообігу, який поділяють на великий (геологічний) і малий (біотичний).

Великий кругообіг триває сотні тисяч або мільйони років – гірські породи піддаються руйнуванню, вивітрюванню, а продукти вивітрювання, зокрема розчинні у воді поживні речовини, зносяться потоками води в світовий океан. Вони утворюють морські напластання і лише частково повертаються на сушу з осадами, які вилучені з води організмами. Крупні повільні геотектонічні зміни, процеси опускання материків і підняття морського дна, переміщення морів і океанів протягом тривалого часу призводять до того, що ці нашарування повертаються на сушу, і процес починається знову.

Малий кругообіг, будучи частиною великого, відбувається на рівні біогеоценозу і полягає в тому, що поживні речовини ґрунту, вода, вуглець акумулюються в речовині рослин, витрачаються на будову тіла і життєві процеси як самих рослин, так і організмів-консументів. Продукти розпаду органічної речовини ґрунтовою мікрофлорою і мезофауною (бактерії, гриби, черв'яки, комахи, прості та ін.) знов розкладаються до мінеральних компонентів, які доступні рослинам, і знову залучаються ними в потік речовини.

Найбільш виразні біогенні властивості мають азот, фосфор, силіцій, які пов'язані з життєдіяльністю рослин, тварин, мікроорганізмів. Присутність їх у воді – необхідна умова для розвитку організмів. Виділення цієї групи елементів – є декілька умовним, тому що у процесі життєдіяльності організмів приймають участь і мікроелементи. Біогенні речовини можуть знаходитись в воді в вигляді йонів, колоїдних частинок та зважених речовин.

Лабораторна робота №9 «ВИЗНАЧЕННЯ АЗОТУ В ПРИРОДНИХ ВОДАХ»

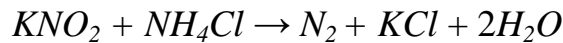
Мета роботи: – визначення різних форм азоту в вигляді його йонів – йонів амонію, нітрит-йонів та нітрат-йонів.

Загальні положення

Азот – є основною частиною повітря, де його міститься 78,2 % (об.) або 76 % за масою.

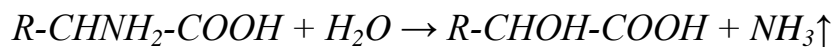
Кларк азоту у земної кори: 0,04 %(мас.). Азот за розповсюдженістю займає 18 місце. Приблизно половина азоту знаходиться в атмосфері, друга половина – в літосфері в формі різних мінералів. Неорганічні сполуки азоту не зустрічаються в природі в великих кількостях, крім «чилійської» натрієвої селітри $NaNO_3$.

В ґрунті та природних водах присутні як продукти розпаду органічних сполук, головним чином, в формі йонів амонію NH_4^+ , нітрит-іонів NO_2^- , та нітрат-іонів NO_3^- . Завдяки тому, що присутні одночасно йони з позитивним $^{+3}$ $^{+5}$ $^{-3}$ $^{+4}$ ступенем окиснення азоту, то при взаємодії таких йонів часто утворюється нейтральний азот. Наприклад, нітрит калію взаємодіє з хлоридом амонію і утворює нейтральну молекулу азоту



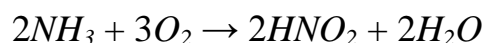
У вигляді складних органічних сполук – білків – азот входить до складу живих організмів. Перетворення, які відбуваються з білками у клітинах рослин та тварин, становлять основу усіх життєвих процесів.

В результаті складного біохімічного процесу, що протікає за участю різноманітних бактерій та ферментів, при гідролізі продуктів розпаду білкових речовин – амінокислот – виділяється аміак.

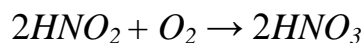


Гумусові речовини болотистих вод мають властивості відновлювати нітрати до йону амонію NH_4^+ . Нітрати та нітрити можуть бути відновленими до йону амонію також за допомогою сірководню та закисного заліза, крім цього, йон амонію часто попадає у водоймища з промисловими стічними водами.

Аміак та йони амонію у природних умовах нестійкі і являються джерелом для процесу нітрифікації, який здійснюється у 2 стадії. В присутності достатньої кількості кисню при дії особливого виду бактерій – *Nitrosomonas* - аміак окиснюється до нітрит-іонів. Реакція окиснення NH_3 до HNO_2 для автотрофних бактерій-нітрифікаторів є джерелом енергії, яку вони використовують для синтезу органічної речовини за рахунок CO_2 .

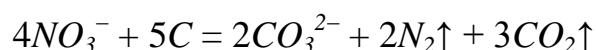


Процес нітрифікації не зупиняється на цьому, і в другій стадії під дією інших бактерій (*Nitrobacter*) нітрит-йони окиснюються до нітрат-іонів.



Нітратні йони є кінцевим продуктом складного процесу мінералізації органічної речовини. Нітрати та нітрити – джерело живлення рослин та мікроорганізмів.

Йони NO_3^- під дією особливої групи бактерій-денітрифікаторів підлягають процесу денітрифікації при нестачі кисню та при наявності безнітрогених речовин (крохмаль, клітковина та ін.). На їхнє окиснення витрачається кисень нітратів. При цьому азот та вуглекислий газ виділяються у вільному стані



Але у природі існують процеси, які залучають вільний азот в біологічний кругообіг. Під дією електричних розрядів в атмосфері азот, реагуючи з воднем та киснем, утворює оксиди азоту та аміак, які разом з атмосферними водами потрапляють на земну поверхню. За даними Є.С. Бурксера, середній вміст нітрат-іонів в атмосферних осадах є 1,70 мг/л, отже, атмосферні опади є найважливішим джерелом нітрат-іонів для поверхневих вод.

Незрівнянно велике значення має біологічне зв'язування азоту мікробами-азотфіксаторами. Ці мікроорганізми здатні засвоювати вільний азот і використовувати його для будови протеїнів своєї плазми. Вільноживучі бактерії-азотфіксатори: аеробні – *Azobacter* та анаеробні – *Clostridium Pasteurianum* збагачують ґрунт органічними формами азоту та мають важливе значення для життя у природних водах. Друга група азотфіксаторів – клубенькові бактерії – живуть у симбіозі з бобовими рослинами. Зв'язаний у клубеньках азот використовується рослиною-господарем і попадає у ґрунт разом з його залишками.

Механізм фіксації азоту повністю не виявлено. Припускають, що фіксація йде через аміак NH_3 та має загальний характер для усіх азотфіксуючих організмів.

Солі HNO_2 (нітрити) в ґрунті та природних водах не накопичуються, тому що швидко окиснюються до нітрат-іонів. Вміст нітрит-іонів незначний – $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/л. Нітрат-іонів у природних водах більше – $10^{-1} - 10^{-2}$ мг/л.

Рослинам і мікроорганізмам для живлення необхідні мінеральні форми азоту. З культурних дій, направлених на збагачення ґрунтів азотом, важливе значення має культура бобових, застосування органічних (гній, торф, компости) та мінеральних (NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, рідкий аміак та сечовина – $(NH_2)_2CO$) добрив.

Таким чином, у ґрунтах та водоймищах процес кругообігу азоту протікає більш за малим кругом: організми – білкові речовини – NO_3^- – організми.

За азотовмісними речовинами можна судити про характер забруднення водойм. Якщо у воді знайдений лише аміак, а при повторних аналізах він відсутній, то можна казати про випадкове забруднення. Наявність у воді аміаку і нітритів вказує на те, що вода раніше не забруднювалась, але порівняно нещодавно з'явилося постійно діюче джерело забруднення. Виявлення аміаку, нітритів і нітратів – свідчення явного неблагополуччя водойми, що постійно забруднюється. Якщо у воді виявляються нітрати і нітрити, але немає аміаку, то це вказує на те, що раніше існувало постійно діюче джерело забруднення, а в даний час забруднення більше не відбувається. При наявності у воді аміаку і нітратів та відсутності нітритів вказує на те, що водойма забруднюється періодично. Виявлення лише нітратів вказує на завершеність процесів мінералізації.

Експериментальна частина

Мета роботи: – визначення різних форм азоту в вигляді його йонів – йонів амонію, нітрит-йонів та нітрат-йонів.

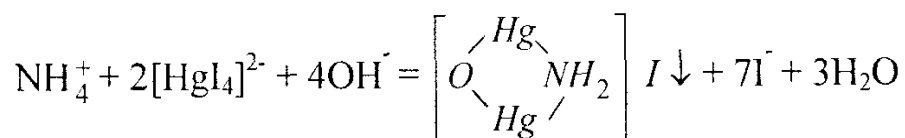
Дослід 1. Фотометричне визначення йонів амонію з реактивом Несслера.

Йони амонію утворюються у водоймах під час розкладання органіки, в періоди розвитку біоти, надходять вони з поверхневим стоком, багато їх в атмосферних опадах. Також значним є антропогенний чинник – стічні води. Вміст йонів амонію в природних водах змінюється від 10 до 200 мг/дм. Підвищена концентрація йонів амонію може бути використана як індикаторний показник, що відбиває погіршення санітарного стану водного об'єкта через побутові і сільськогосподарські стоки. В періоди масових біологічних процесів його вміст знижується.

Аміак, як продукт розкладу органіки свідчить про свіже забруднення. Наявність нітритів вказує на давність забруднення (час для перетворення аміаку на нітрити), нітратів – на ще більш давні строки забруднення.

Принцип методу

Для визначення сумарного вмісту йонів амонію і аміаку використовують фотометричне визначення з реактивом Несслера. Метод заснований на здатності йонів амонію утворювати забарвлену у жовто-коричневий колір сполуку з реактивом Несслера.



Іодид оксодимеркуроамонію

Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна масовій концентрації аміаку і йонів амонію і вимірюється на фотоколориметрі при довжині хвилі 440 нм.

Нижня межа виявлення 0,05 мг NH_4^+ в 1 л. При вмісті у воді NH_4 більше 3 мг/дм пробу слід розвести.

Амоній нестійкий, тому пробу фільтрують на мембранних фільтрах 0,45 мкм, якщо аналіз на місці неможливий – консервують 2-4 мл хлороформу або 1 мл концентрованої сірчаної кислоти на 1 л води і зберігають 1-3 доби за температури 4°C.

Прилади і посуд: 1) ФЕК з фіолетовим світлофільтром ($\lambda = 440$ нм); 2) кювети $l = 3$ см; 3) колби мірні 2-го класу точності ємністю 50, 100, 1000 мл; 4) піпетки мірні без поділок на 5, 10, 25. 50 мл 2-го класу точності; 5) бюретка на 25 мл; 6) піпетки мірні з поділками 0,1-0,01 мл на 1, 2, 5 мл 2-го класу точності.

Реактиви:

1. *Бідистильована вода безаміачна:* Дистильовану воду перевірити на вміст аміаку. Для цього до 5 мл води додати 0,1 мл реактиву Несслера. При виявленні аміаку (з'являється жовтувате забарвлення) дистильовану воду пропустити крізь колонку з активованим вугіллям марки БАУ, катіонітом в H^+ -формі або кип'ятити в колбі до зменшення об'єму на 1/3. Перевірити на відсутність аміаку і іонів амонію. На цій воді приготувати реактиви і її ж використовувати для розведення проби.
2. *Реактив Несслера* (використовують готовий розчин).
3. *Розчин сегнетової солі:* 50 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, ч.д.а., розчиняють у бідистильованій воді, об'єм доводять цією ж водою до 100 мл і додають 0,2-0,5 мл реактиву Несслера. Розчин використовують після прояснення.
4. *Ідкий натр, 15% розчин:* 15 г $NaOH$, ч.д.а., розчиняють у 85 мл бідистильованої води.
5. *Стандартний розчин хлориду амонію, 100 мгN/дм³:* 0,382 г NH_4Cl ч.д.а., висушеного при 105-110°C, розчиняють у бідистильованій воді й доводять об'єм розчину до 1 л у мірній колбі.
6. *Робочий розчин хлориду амонію, 0,005 мгN/дм³:* 50 мл стандартного розчину NH_4Cl розводять бідистильованою водою до 1 л у мірній колбі. Стандартний і робочий розчини NH_4Cl мають бути свіжоприготовленими.

Якісне визначення

При концентрації NH_4^+ більше 3,5 мгN/дм³ забарвлення проби занадто інтенсивне, визначення ускладнюється. В такому разі пробу слід розвести дистильованою водою. Для кращого виконання аналізу слід виконати якісне визначення сумарного вмісту NH_4^+ .

До пробірки з 10 мл проби додають 0,3 мл 50%-го розчину сегнетової солі і 0,5 мл реактиву Несслера. За 10 хв, а для вод із вмістом менше 0,15 мгN/дм³ через 15-20 хв наближений вміст NH_4^+ виконують за забарвленням. Жовте забарвлення розчину, помутніння або випадіння жовто-коричневого осаду вкаже на присутність аміаку. Якщо в пробі багато органічних і особливо гумусових сполук, які викликають посилення коричневого забарвлення після підлужнювання, необхідно зробити холостий дослід, додавши сегнетову сіль і 0,5 мл 15%-го розчину їдкого натру.

Якісне визначення йонів NH_4^+

Забарвлення при розгляданні		Вміст NH_4^+ , мгN/дм ³
Збоку	Зверху	
Нема	Нема	< 0,05
Нема	Дуже слабо-жовтувате	< 0,1
Дуже слабо-жовтувате	Слабко жовтувате	< 0,25
Дуже слабо-жовтувате	Жовтувате	< 0,5
Світло-жовте	Жовте	< 2,5
Жовте	Інтенсивне бурувато-жовте	< 5,0
Мутне різко-жовте	Буре, розчин мутний	< 10,0

Підготовка до аналізу

Заважаючого впливу твердості води позбуваються додаванням розчину сегнетової солі. Надмірну кількість сполук заліза і мутність води усувають за допомогою солі цинку. Для цього до 100 мл проби води додають 1 мл розчину сульфату цинку (100 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л бідистильованої води), суміш перемішують і 15%-м розчином KOH або $NaOH$ доводять до $pH = 10,5$ за потенціометричного контролю. Осад, що утворився, відділяють фільтруванням крізь скляний фільтр. Збільшення об'єму розчину необхідно враховувати при наступних розрахунках.

Якщо після додавання розчину сегнетової солі або сульфату цинку й луку муть та кольоровість води не зникли, цей метод для проведення аналізу непридатний, у такому разі потрібно спочатку відігнати аміак.

Хід аналізу: До 50 мл досліджуваної проби води або меншого об'єму, доведеного до 50 мл бідистильованою водою, додати 0,5 мл розчину сегнетової солі і ретельно перемішати. Потім додати 1 мл реактиву Несслера і знову перемішати. Через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину на ФЕК з фіолетовим фільтром при довжині хвилі 440 нм у кюветі з товщиною поглинального шару 3 см. Розчином порівняння слугує дистильована вода. Забарвлення суміші не змінюється впродовж 30 хв. Паралельно виконують «холостий» дослід з безаміачною бідистильованою водою (в яку додані ті ж реактиви, що і в пробу) й одержане значення оптичної густини віднімають від значення оптичної густини проби.

Вміст йонів амонію (mgN/dm^3) визначають за калібрувальним графіком.

Побудова градуувального графіка

У мірні колби ємністю 50 мл внести 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл робочого стандартного розчину і довести об'єм до мітки безаміачною водою. Розчини матимуть 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mgN/dm^3 . Далі виконати аналіз і фотометрувати, як при дослідженні проби води. За одержаними результатами будують градуувальний графік, відкладаючи за віссю абсцис масові концентрації йонів амонію в mg/dm^3 , а за віссю ординат – відповідні значення оптичної густини (різницю між значеннями оптичних густин розчинів, які містять NH_4Cl і в яких немає NH_4Cl). Значення оптичної густини розчинів залежать від якості реактиву Несслера. Калібрувальний графік не є стабільним, тому його будують щоразу в день виконання аналізу.

Масова концентрація аміаку і йонів амонію C_x (mg/dm^3) обчислюється за формулою

$$C_x = \frac{C \cdot 50 \cdot k}{V}$$

де C – концентрація йонів амонію, визначена за калібрувальним графіком, mg/dm^3 ;

V – об'єм проби, узятий для аналізу, мл;

50 – об'єм стандартного розчину, мл;

k – коефіцієнт, який визначається за рівнянням

$$k = \frac{100 + 1 + V_{\text{луг}}}{100}$$

де 1 і $V_{\text{луг}}$ – об'єми в мл розчинів відповідно $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ і KOH (або $NaOH$), які додавали до 100 мл проби за необхідності видалення компонентів, що заважають аналізу; якщо сіль цинку і луг не додавались, то $k = 1$.

Дослід 2. Фотометричне визначення нітрит-іонів (NO_2^-) з реактивом Грісса-Ілосвая.

Нітрит-іони є проміжним ступенем в ланцюгах бактерійних процесів з нітрифікації-денітрифікації амонію і нітратів. В поверхневих водах підвищений вміст нітриту свідчить про посилення процесів розкладання органічних речовин в умовах більш повільного окислення NO_2^- до NO_3^- , що указує на забруднення водного об'єкта і є важливим санітарним показником.

Вміст нітритів в поверхневих водах – мікрограми, в підземних – вище. Високі концентрації пов'язані з антропогенним чинником. Сезонні коливання нітриту характеризуються відсутністю їх взимку і появою навесні при розкладанні органічних залишків. Найбільша концентрація нітриту спостерігається наприкінці літа, що пов'язано з активністю фітопланктону.

Нітрити – нестійкі сполуки, тому мають визначатися якнайскоріше після відбору проби. Проби фільтрують крізь мембранні фільтри 0,45 мкм, можлива консервація 2-4 мл хлороформу або 1 мл концентрованої сірчаної кислоти на 1 л, термін зберігання проби - 1-3 доби при температурі 1-3°C.

Визначення нітрит-іонів проводять фотометричним методом з реактивом Грісса-Ілосвая. Метод відносно простий, тривалість визначення 50 хв. Метод дозволяє визначати нітрити в концентраціях від 0 до 3 мг/дм³. При більших концентраціях пробу слід розводити. Метод ґрунтується на утворенні яскраво забарвлених азосполук при взаємодії в кислому середовищі нітритів с реактивом Грісса. В залежності від концентрації нітритів реактив дає забарвлення від рожевого до яскраво-червоного, до того ж при підігріванні процес йде швидше.

Прилади і посуд: колби мірні на 200, 250, 500, 1000 мл – по 1 шт, на 50 мл – 10 шт; колби конічні 100 мл – 1 шт; склянки для реактивів – 4 шт; піпетки на 1, 2 мл – по 1 шт, на 5 мл – 2 шт; циліндри на 25 мл – 1 шт, на 200 мл – 2 шт; шпатель – 1 шт; ексікатор – 1 шт; ФЕК (зелений світлофільтр, $\lambda = 490$ нм); кювети з товщиною поглинального шару 2-5 см; пробірки діаметром 13-14 мм; фільтри беззольні «синя стрічка» діаметром 5,5 см.

Реактиви:

1. Реактив Грісса. З сухого реактиву готують 10% розчин.
2. Стандартний розчин х.ч. нітриту натрію (або нітриту калію).

а) основний стандартний розчин, 250 мг N/dm^3 . 0,187 г нітриту натрію $NaNO_2$ (або 0,231 г нітриту калію), висушеного при 110 °C і охолодженого в

ексикаторі над хлористим кальцієм розчиняють в мірній колбі на 500 мл дистильованою водою. Зберігають при температурі 3-5°C протягом кількох тижнів.

б) робочий стандартний розчин, 0,0025 мг N/дм³. 2,5 мл основного стандартного розчину розводять в мірній колбі на 250 мл дистильованою водою. Готують перед застосуванням.

Всі реактиви повинні бути кваліфіковані як х.ч. або ч.д.а. Заважаючий вплив усувається розведенням проби дистильованою водою.

Якісне визначення

В пробірку діаметром 13-14 мм наливають 10 мл досліджуваної води, 1 мл реактиву Грісса і нагрівають на водяній бані 10 хв при 80°C. Порівнюючи через 10 хв на білому фоні одержане забарвлення в пробірці із забарвленням в пробірці з такою ж кількістю досліджуваної води за табл. оцінюють вміст нітритів. У разі потреби пробу розводять.

Забарвлення розчинів при різному вмісті нітрит-іонів

Забарвлення при розгляданні		Вміст нітритів, мг/дм³
Збоку	Зверху	
Нема	Нема	<0,0003
Нема	Дуже слабо-рожеве	0,0006
Дуже слабо-рожеве	Слабко рожеве	0,003
Слабко-рожеве	Світло рожеве	0,015
Світло рожеве	Рожеве	0,03
Рожеве	Сильно-рожеве	0,06
Сильно рожеве	Червоне	0,15
Червоне	Яскраво-червоне	0,3

Хід аналізу: У колбу поміщають 50 мл досліджуваної води, додають 5 мл реактиву Грісса або сухого реактиву на кінчику шпателя і перемішують. Рожеве забарвлення з'являється через 40 хв (у разі нагрівання на водяній бані при температурі 50-60 °С – через 10 хв).

Забарвлення стійке протягом 3 год. Розчини фотометрують в кюветах на 2-5 см із зеленим світлофільтром (490 нм).

Одночасно виконують визначення оптичної густини досліджуваної проби води без додавання реактивів. Її значення віднімають від оптичної густини проби. Вміст нітритів (мг/дм³) визначають за калібрувальним графіком.

Побудова калібрувального графіка

У ряд мірних колб на 50 мл вносять робочий розчин в кількості 0; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; і 6,0 мл і доводять дистильованою водою до мітки. Концентрації цих розчинів відповідно становлять 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 мгN/дм³. Далі діють, як в методиці визначення (див. Хід аналізу).

Калібрувальний графік будують, відкладаючи за віссю абсцис значення концентрації нітритів, мг/л, за віссю ординат – оптичної густини розчинів, яка зростає від 0,03 до 0,8 ($\lambda = 490$ нм, $l = 2$ см).

Вміст нітритів C_x (мг/л) розраховується за формулою:

$$C_x = \frac{C \cdot 50}{V}$$

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

V – об'єм проби води, мл.

Дослід 3. *Фотометричне визначення нітрат-іонів з саліцилатом натрію.*

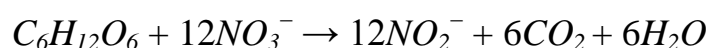
В поверхневих водах нітратний азот знаходиться в розчиненій формі у вигляді нітратних іонів. Присутність їх в водоймах пов'язана з процесами нітрифікації – окисненням амонійних іонів в присутності кисню під дією бактерій-нітрифікаторів.

Збільшення концентрації NO_3^- -іонів спостерігається літом у період масового відмирання фітопланктону та великої активності нітрифікаторів.

В атмосферних опадах вміст NO_3^- -іонів може досягати 0,5 – 1 мг/л. Значна кількість нітрат-іонів поступає з промисловими та господарськими стічними водами.

В незабруднених поверхневих водах концентрація NO_3^- -іонів становить $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мг/л, в морських водах – 0,4 – 0,5 мг/л, у промислових стічних водах може досягати до 50 мг/л.

Зменшення концентрації NO_3^- -іонів відбувається при поглинанні їх фітопланктоном та денітрифікаторами – бактеріями, що при нестачі кисню використовують кисень нітратів на окиснення органічної речовини



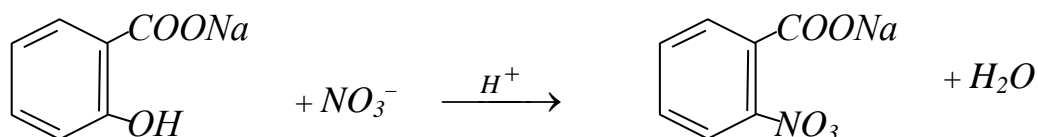
Сезонна динаміка концентрацій нітратів є одним з показників евтрофування водного об'єкта. З наростанням евтрофікації абсолютна концентрація нітратного азоту і його частка в сумі мінерального азоту зростають, досягаючи сотень мг/л. В незабруднених підземних водах вміст нітратних іонів може визначатись сотими, десятими частками міліграму і інколи – одиницями міліграмів в л.

Підземні водоносні горизонти більшою мірою схильні до нітратного забруднення, ніж поверхневі водойми тому, що у підземних водах як правило не відбуваються процеси денітрифікації.

Пробу води обсягом 200 мл фільтрують крізь мембранний фільтр 0,45 мкм, консервують 2-4 мл хлороформу або 1 мл концентрованої сірчаної кислоти на 1 л і зберігають за температури 3-5°C 1-3 доби.

Принцип методу

Визначення засновано на реакції нітратів з саліцилатом натрію в сірчанокиислому середовищі з утворенням забарвлених в жовтий колір солей нітросаліцилової кислоти.



Без розведення можна визначити від 0,1 до 20 мг NO_3^- в 1 л води.

Колориметричний метод визначення нітрат-іонів з саліцилатом натрію має низьку чутливість (до 0,03 мг $\text{NO}_3^-/\text{л}$).

Хлориди заважають аналізу, якщо їх вміст у пробі води перевищує 200 мг/дм³. для усунення впливу хлоридів рекомендується розвести пробу дистильованою водою. Аналізу заважає залізо при його концентрації 0,5 мг/дм³, це усувають додаванням 10 крапель розчину калію-натрію виннокислого перед випаровуванням проби в фарфоровій чашці.

Прилади, посуд, реактиви: Фотоколориметр з фіолетовим фільтром ($\lambda = 410$ нм), кювети ($l = 3$ см), водяна баня, пробірки (8 – 10 шт), мірні колби (50 мл) – 8 - 10 шт, фарфорові чашки, лійки.

Реактиви:

- 1) Саліцилат натрію ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$), 1%-й розчин, свіжовиготовлений: 1 г саліцилату натрію розчиняють в 100 мл дистильованої води. Застосовувати завжди свіжовиготовлений розчин.
- 2) Сірчана кислота, ч.д.а., концентрована, вільна від нітратів.
- 3) Їдкий натр, ~ 10 н розчин. Розчиняють 400 г NaOH , ч.д.а., в дистильованій воді та після охолодження доводять об'єм розчину до 1 л.
- 4) Стандартний розчин нітрату калію, 100 мгN/дм³: 0,722 г KNO_3 , висушеного при 105 °С до сталої маси, розчиняють в дистильованій воді, додають 1 мл хлороформу і доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л у мірній колбі.
- 5) Робочий розчин нітрату калію, 0,01 мгN/дм³: 10 мл стандартного розчину KNO_3 розводять дистильованою водою до 100 мл в мірній колбі. Використовують свіжовиготовлений розчин.
- 6) Розчин виннокислого калію-натрію: 30 г калію-натрію виннокислого розчиняють в 70 мл дистильованої води.

Хід аналізу: До 10 мл досліджуваної води додають краплю розчину NaOH , щоб створити лужне середовище, 1 мл розчину саліцилату натрію та випаровують в фарфоровій чашці на водяній бані досуха. Після охолодження сухий залишок змочують 1 мл сірчаної кислоти, ретельно розтирають скляною паличкою та залишають на 10 хвилин. Вміст чашки розбавляють 10 мл дистильованою водою, переносять кількісно в мірну колбу на 50 мл, додають 7 мл 10 н розчину їдкого натру та доводять дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують.

Після охолодження до кімнатної температури знову доводять об'єм до мітки та забарвлений розчин колориметрують при $\lambda = 410$ нм. На протязі 10 хвилин після додання їдкою натру колір не змінюється. З найдених значень оптичної густини віднімають оптичну густину холостої проби, яку готують так само з дистильованою водою. За градувальним графіком визначають вміст нітрат-іонів.

Побудова градувального графіку

Для приготування стандартних розчинів в мірні колби місткістю по 100 мл вносять 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0; 15,0; 20 мл робочого стандартного розчину азотнокислого калію і доливають дистильованою водою до мітки. Концентрація одержаних розчинів складе відповідно 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,40; 0,60; 1,00; 1,50; 2,00; мг $N/дм^3$. Далі поступають як з пробою досліджуваної води. Потім будують градувальний графік в координатах оптична густина – концентрація нітрат-іонів ($D - C_{NO_3^-}$, мг/л).

Вміст нітрат-іонів в мг/л (X) та мг-екв/л (Y) визначають за формулами

$$X = \frac{C(NO_3^-) \cdot V_2}{V_1},$$

$$Y = \frac{C(NO_3^-) \cdot V_2}{V_1 \cdot 62,0} = \frac{C(NO_3^-) \cdot V_2 \cdot 0,01613}{V_1},$$

де $C(NO_3^-)$ – концентрація нітрат-іонів, яка знайдена за градувальним графіком, мг/л;

V_1 – об'єм проби води, яка взята для аналізу, мл;

V_2 – об'єм забарвленої проби, мл (50 мл);

62 – молярна маса еквівалента NO_3^- -іона.

Запитання до самоконтролю

1. Вказати основні джерела неорганічних сполук азоту у природі, його основні йони, та ступень окиснення азоту в них.
2. В яких сполуках та формах міститься «органічний» азоту?
3. Як відбувається кругообіг азоту в природі?
4. Вказати основні бактерії та процеси, що відбуваються в процесі нітрифікації: які кінцеві продукти процесу нітрифікації?
5. Які процеси відбуваються при денітрифікації, які їх кінцеві продукти?
6. За допомогою яких чинників вільний Нітроген включається в біологічний кругообіг?
7. Вказати вміст головних йонів азоту в природних водах.
8. Назвати основні джерела забруднювачів природних вод сполуками азоту.
9. В чому полягає принцип самоочищення водоймищ від забруднювачів?
10. За яким принципом визначають вміст нітрат-іонів у природних водах?
11. Вказати принцип методу визначення нітрит-іонів.
12. Описати визначення йонів амонію з реактивом Несслера.

Індивідуальні завдання

Варіант	Завдання № 1 Напишіть структурні формули сполук. Вкажіть: 1) характер зв'язку в молекулі; 2) електронні формули атомів в відповідних ступенях окиснення.	Завдання № 2 Напишіть рівняння реакції. Засобом електронно-йонного балансу визначити коефіцієнти. Вкажіть процеси окиснення, відновлення, окисник, відновник.	Завдання № 3 Вирішити задачу:
1	2	3	4
1	NO, HNO_3	$Ag + HNO_{3(конц)} \rightarrow NO_2 + AgNO_3 + H_2O$ $FeS + HNO_{3(конц)} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$	Який об'єм кисню потрібен для каталітичного окиснення аміаку обсягом 12 л?
2	HNO_2, NH_3	$Cu_2S + HNO_{3(конц)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NO + H_2O$ $KNO_2 + H_2MnO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KNO_3 + H_2O$	Який об'єм газу (н.у.) виділиться при взаємодії 6,4 г міді з 35 мл 96% HNO_3 ($\rho = 1,50$ г/мл)?
3	N_2O, KNO_2	$Al + NaNO_3 + NaOH + H_2O \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$ $FeS_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + SO_2 + NO_2 + H_2O$	Яка кількість соляної кислоти з масовою часткою HCl 20% ($\rho = 1,10$ г/мл) необхідна для нейтралізації аміаку масою 8,5 г?
4	$NO_2, Ca(NO_3)_2$	$Mg + HNO_{3(роз)} \rightarrow NH_4NO_3 + Mg(NO_3)_2 + H_2O$ $Cu + HNO_{3(конц)} \rightarrow NO_2 + Cu(NO_3)_2 + H_2O$	При нагріванні 0,1 моль розчину солі утворилося 2,24 л. (н.у.) нітрогену і 3,6 г води. Визначити молекулярну формулу солі.
5	$N_2, NaNO_2$	$HgS + HNO_3 + HCl \rightarrow S + NO + HgCl_2 + H_2O$ $Fe + HNO_{3(конц)} \rightarrow Fe_2O_3 + NO_2 + H_2O$	Яка маса нітрату калію утвориться при взаємодії оксиду нітрогену (IV) об'ємом 3,36 л (н.у.) з розчином KOH , об'ємом 120 мл з масовою часткою 25% ($\rho = 1,23$ г/мл)

1	2	3	4
6	$NH_3, NaNO_3$	$Fe + HNO_{3(роз)} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + H_2O$ $Al + HNO_{3(конц)} \rightarrow Al_2O_3 + NO_2 + H_2O$	До суміші міді з оксидом міді (II) масою 14,4 г додали надлишок концентрованої нітратної кислоти. При цьому виділилося 4,48 л газу. Визначити масову частку (%) оксиду міді (II) у вихідній суміші.
7	NH_4NO_3, NO	$Al + HNO_{3(роз)} \rightarrow Al(NO_3)_3 + NH_4NO_3 + H_2O$ $Cr + HNO_{3(конц)} \rightarrow Cr_2O_3 + NO_2 + H_2O$	Визначити масу солі, що утворилася при дії на 112 г гідроксиду калію 166,55 г нітратної кислоти.
8	$N_2O_5, Ba(NO_2)_2$	$Cr + HNO_{3(роз)} \rightarrow Cr(NO_3)_3 + NO + H_2O$ $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O$	При дії надлишку нітратної кислоти на 256 г мідної тирси отримано 678,8 г безводної солі. Визначити вихід солі в %.
9	NH_4NO_2, NH_3	$Zn + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + NH_3$ $Al + HNO_{3(роз)} \rightarrow Al(NO_3)_3 + NH_4NO_3 + H_2O$	Обчислити масу сульфату амонію, що містить таку ж кількість зв'язаного нітрогену, як і аміачна селітра масою 700 г.
10	$Cr(NO_3)_3, N_2$	$H_2S + HNO_{3(конц)} \rightarrow H_2SO_4 + NO + H_2O$ $PbO_2 + HNO_3 + MnSO_4 \rightarrow$ $\rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$	До суміші міді та алюмінію масою 10 г додали розбавлену нітратну кислоту. Виділилося 4,48 л газу. Визначити масову частку алюмінію у суміші.
11	$Co(NO_3)_2, NO_2$	$Cr_2O_3 + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow K_2CrO_4 + KNO_2 + CO_2$ $Au + HNO_3 + HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO_2 + H_2O$	Визначити найпростішу формулу речовини, якщо масова частка елементів, що входять до її складу дорівнюють: O – 47,53%, N – 13,86%, K – 38,61%. Який об'єм газу (н.у.) виділиться при нагріванні 20,22 г цієї речовини.

1	2	3	4
12	$N_2O, Sn(NO_3)_2$	$As_2O_3 + HNO_{3(роз)} \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO + H_2O$ $Pt + HNO_3 + HCl \rightarrow H_2[PtCl_6] + NO + H_2O$	Визначити концентрацію речовин, що залишаться в розчині після взаємодії 0,48 г магнію із 100 мл 9,95% розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,05$ г/мл).
13	$Fe(NO_3)_3, NO$	$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$ $SnCl_2 + NaNO_3 + HCl \rightarrow SnCl_4 + NO + H_2O + NaCl$	Скільки мілілітрів 0,05 М розчину $KMnO_4$ потрібно для окиснення у сірчанокиислому розчині 25 мл 0,1 М розчину KNO_2 ?
14	$Mg(NO_3)_2, NO_2$	$Fe_3O_4 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO_2 + H_2O$ $B + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + NO$	Скільки кг 60% розчину HNO_3 може бути отримано з 1 м ³ аміаку (н.у.) за відсутності втрат?
15	KNO_3, N_2O_5	$NaNO_2 + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NaNO_3 + MnSO_4 + H_2O$ $C + HNO_{3(конц)} \rightarrow CO_2 + NO_2 + H_2O$	Обчислити об'єм водню та азоту (н.у.) необхідний для одержання: а) 1 м ³ аміаку (н.у.); б) 1 л 35%-го розчину аміаку ($\rho = 0,882$ г/мл).
16	HNO_2, NO	$FeS + HNO_{3(конц)} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$ $S + HNO_{2(роз)} \rightarrow H_2SO_4 + NO$	Який об'єм повітря (21% O_2) потрібен для окиснення 100 м ³ NH_3 до NO (н.у.)? Який об'єм NO при цьому утвориться?
17	$NH_3, Pb(NO_3)_2$	$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$ $As + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + NO$	Який об'єм газової суміші (н.у.), що містить 11% NH_3 , потрібен для одержання 1 т HNO_3 за відсутністю втрат?
18	$Cu(NO_3)_2, N_2O$	$Hg + NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + NO + H_2O$ $NO + HNO_3 \rightarrow NO_2 + H_2O$	Яким об'ємом 20% розчину NH_4Cl ($\rho = 1,06$ г/мл) можна замінити 1 л 14% розчину $(NH_4)_2SO_4$ ($\rho = 1,08$ г/мл) для одержання рівних кількостей аміаку при дії KOH на розчини цих солей?

Продовження таблиці

19	NO_2, HNO_2	$Cr_2O_3 + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow K_2CrO_4 + KNO_2 + CO_2$ $P_2O_5 + HNO_{3(конц)} \rightarrow N_2O_5 + H_3PO_4$	Скільки грамів міді можна розчинити у 60 мл 35% розчину HNO_3 ($\rho = 1,2$ г/мл)? Який об'єм NO (н.у.) виділиться при цьому?
20	$NH_3, NaNO_2$	$MnO_2 + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2$ $PbO_2 + HNO_3 + MnSO_4 \rightarrow$ $\rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$	Яка маса хлориду амонію утвориться при взаємодії хлороводню масою 7,3 г з аміаком масою 5,1 г? Який газ в надлишку? Визначити його масу.

Лабораторна робота № 10 «ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТІВ З МОЛБДАТОМ АМОНІЮ»

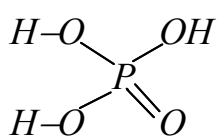
Мета роботи: – визначити вміст фосфат-іонів в поверхневих водах.

Загальні положення

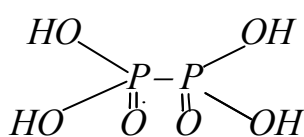
Фосфор належить до числа досить розповсюджених елементів: вміст його в земній корі становить приблизно 0,1% (мас). Внаслідок легкої окиснюваності фосфор у вільному стані в природі не зустрічається.

Фосфор, як і азот, необхідний для усіх живих істот, тому що він входить до складу деяких білків як рослинного, так і тваринного походження. В рослинах фосфор міститься, головним чином, у білках насіння, у тваринних організмах – у білках молока, крові, мозкової та нервової тканинах. Крім цього, велика кількість фосфору міститься у кістках хребетних тварин, головним чином у виді $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ та $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$. У вигляді кислотного залишку фосфорної кислоти фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, клітинних мембран, систем переносу енергії (аденозіндіфосфат, аденозінтрифосфат). У сечовині фосфор знаходиться у виді NH_4NaHPO_4 . У зубній емалі, мускульної, нервової та мозкової тканинах фосфор присутній, головним чином, у формі лецитину (сполуки жирів з фосфорногліцеріновими естерами). Кругообіг цього елемента цілком пов'язан з життєдіяльністю організмів. Тварини і людина одержують фосфор крізь рослинну їжу. 100 кг зерна містять 1 кг фосфорної кислоти. Рівновага настає поволі, тому у сільському господарстві використовують фосфорвмісні добрива.

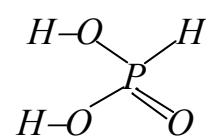
Фосфор утворює різні кисневмісні кислоти та їх солі: фосфорну (H_3PO_4) та солі фосфати; фосфористу H_3PO_3 та солі фосфіти; фосфорновату ($H_4P_2O_6$) та солі гіпофосфати; фосфорноватисту (H_3PO_2) та солі гіпофосфіти



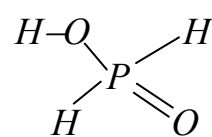
фосфорна
кислота



фосфорновата
кислота



фосфориста
кислота

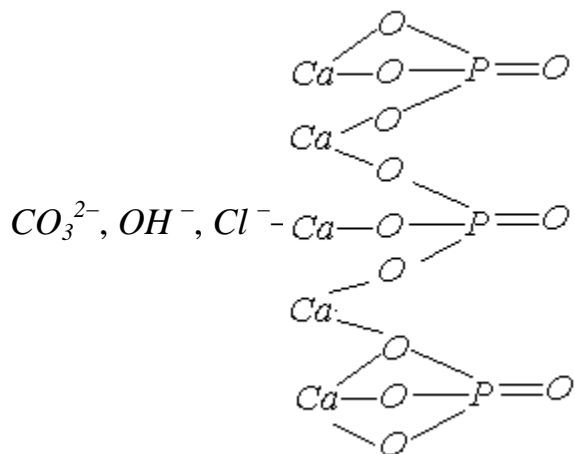


фосфорноватиста
кислота

Структурна валентність в усіх сполуках дорівнює 5. Ступень окиснення фосфору в цих кислотах послідовно зменшується від 5+, 4+, 3+, до 1+.

У водних розчинах при повної дисоціації кислот утворюються відповідні аніони: $(PO_4)^{3-}$; $(P_2O_6)^{4-}$; $(H_2PO_2)^-$, в яких атом фосфору має координаційне число 4.

Фосфор міститься у літосфері та ґрунті у кількості 0,08%. Основним джерелом фосфору у земної корі є мінерал – апатит, який іноді утворює особливі поклади. Склад апатиту відповідає формулі: $Ca_5(PO_4)_3 \cdot X$, де $X - F^-$, Cl^- , OH^- чи CO_3^{2-} . Структурну формулу апатиту можна представити як



$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ – фторапатит
 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ – хлорапатит
 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ – гідроксілапатит
 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ – карбонатапатит

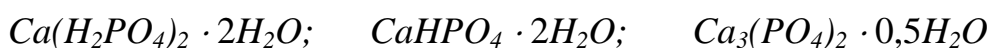
Апатит – мінерал майже нерозчинний у воді. Але у процесі поступового вивітрювання апатит віддає деяку частину фосфат-іонів у розчин поверхневих вод. Цим самим утворюються умови для живлення фосфором організмів та залучення фосфору до біохімічного циклу.

За Б.Б. Полиновим «цикл фосфору у корі вивітрювання складається у такій послідовності: розчинення ювенільних (глибинних) сполук – поглинання організмами – утворення вадозних (поверхневих) мінералів – поглинання організмами тощо».

Найбільше значення серед мінералів фосфору в осадкових породах мають фосфорити. Фосфатна речовина фосфоритів представляє собою ізоморфну суміш фторапатиту, карбонатапатиту і гідроксілапатиту. Розчинність фосфоритів дуже невелика.

У ґрунті фосфор знаходиться у вигляді солей кальцію, магнію, заліза і алюмінію ортофосфорної кислоти.

Кальцій утворює з фосфорної кислотою ряд солей, різних за ступенем заміщення водню кислоти кальцієм

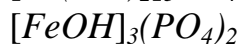
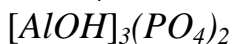
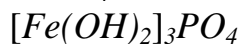
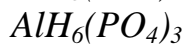
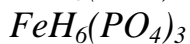
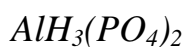
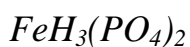


Розчинність цих солей падає від однозаміщеного фосфату до трьохзаміщеного.

Магній дає з фосфорної кислотою солі, аналогічні солям кальцію, але з більш високим вмістом кристалізаційної води та декілька більшою розчинністю.



Залізо та алюміній утворюють з фосфорної кислотою кислі, середні та основні солі:



Найбільш стійкими у ґрунті є основні солі. Ґрунтові фосфати малорозчинні і тому концентрація фосфору у ґрунтових водах невелика.

Рослини, витягуючи фосфор з розчинів, використовують його для будови своїх тканин. До фосфоровмісних органічних сполук, які містяться у рослинах та ґрунтових мікроорганізмах, відносяться нуклеїнові кислоти та нуклеопротеїди, фосфатиди, фітин, сахарофосфати та ін. В усіх цих сполуках фосфор знаходиться у вищій ступені окиснення – PO_4^{3-} – та зв'язан з органічними радикалами. Органічний фосфор не засвоюється рослинами, за виключенням фітину.

У процесі відмирання рослинних та тваринних організмів органічний фосфор мінералізується, звільняється фосфорна кислота і зв'язується з ґрунтовими катіонами (Ca , Mg , Fe , Al) або входить в адсорбційні сполуки з мінеральними колоїдами ґрунту. Живлення рослин відбувається за рахунок мінеральних сполук фосфору, а органічний фосфор по мірі мінералізації є запасним матеріалом.

Мала загальна кількість фосфору у ґрунті, слабка доступність його рослинам та велика потреба рослин у фосфорі приводить до необхідності внесення фосфоровмісних добрив.

Фосфорні добрива відрізняються за своєю розчинністю.

Суперфосфат ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot CaSO_4$), подвійний суперфосфат – ($Ca(H_2PO_4)_2$) містять фосфор у вигляді розчинного дігідрофосфату кальцію. Фосфоритна мука – $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ – нерозчинна у воді. Преципітат ($CaHPO_4$) та томасшлак займають проміжне місце між суперфосфатом та фосфоритною мукою.

Дуже важливі для сільського господарства змішані комплексні азот-фосфорні та калій-азот-фосфорні добрива; діаміфос – $(NH_4)_2HPO_4$; амофос – суміш $NH_4H_2PO_4$ та $(NH_4)_2HPO_4$; нітрофоска – суміш $(NH_4)_2HPO_4$ та KNO_3 .

В поверхневій воді сполуки фосфору надходять внаслідок життєдіяльності та розпаду водних організмів, процесів вивітрювання гірських порід, обміну з донними осадами та в результаті господарської діяльності людини.

Забрудненню поверхневих вод сприяє застосування фосфорних добрив, поліфосфатів як миючих засобів, флотореагентів та речовин, що пом'якшують воду.

В природних водах сполуки фосфору знаходяться в розчиненому, колоїдному та зваженому станах. Під впливом фізичних, хімічних та біологічних чинників відносно легко відбуваються переходи з однієї форми в іншу. Розчинений фосфор представляє неорганічні – орто-, піро-, мета- та поліфосфати та органічні фосфати.

В природних водах мінеральний фосфор знаходиться головним чином у вигляді гідрофосфат (HPO_4^{2-})-іонів, дігідрофосфат ($H_2PO_4^-$)-іонів та рідко присутні фосфат(PO_4^{3-})-іони. Співвідношення між вмістом окремих форм фосфору визначаються концентрацією йонів водню (H^+). Концентрація дігідрофосфат-іонів – $[H_2PO_4^-]$ досягає 98% при $pH = 5$; гідрофосфат-іонів

$[HPO_4^{2-}]$ – 99,59% при $pH = 10$; максимальний вміст фосфат-іонів $[PO_4^{3-}]$ – при $pH = 11$ становить 3,47%.

Незважаючи на те, що вміст фосфору в природних водах незначний – $10^{-1} - 10^{-2}$ мг P /л, від є одним з факторів, що визначає розвиток рослинних організмів в водоймах та їх продуктивність.

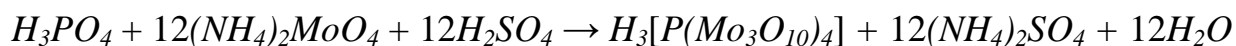
Концентрація хімічних сполук фосфору має сезонні коливання. Це залежить від фотосинтезу і біохімічного окиснення органічних речовин. Мінімальні концентрації фосфатів спостерігаються навесні і влітку, максимальні – восени та взимку. Забруднення фосфатами призводить до різкого неконтрольованого приросту рослинної біомаси, що обумовлює евтрофікацію водного об'єкту, яка супроводжується зростанням мутності, чисельності бактерій, зниженню концентрації розчиненого кисню та ін.

Експериментальна частина

Мета роботи: – визначення фосфат-іонів в поверхневих водах.

Принцип методу

Визначення фосфатів засновано на реакції з молібдатом амонію в сильно кислому середовищі (pH 0,8 – 0,95):



Жовта фосфоромолібденова кислота, що утворюється при цьому під дією відновників перетворюється на інтенсивно забарвлену комплексну сполуку – «молібденову синь». З усіх відновників найбільш стійке забарвлення дає аскорбінова кислота. Введення в розчин солі сурми призводить до утворення більш складної комплексної сполуки, до складу якої входить сурма у співвідношенні $Sb : P = 1 : 1$. Реакція при цьому перебігає досить швидко при кімнатній температурі. Посилюється і інтенсивність кольору, що збільшує чутливість методу – 0,003 мг P /л.

Гранично припустимі концентрації (ГДК) фосфоровмісних сполук у воді водоймищ мають різні величини в межах $10^{-3} - n$ мг P /л. Для санітарного контролю розрахунок ведуть за забруднюючою речовиною, що має найменший норматив. ГДК суперфосфату (P_2O_5) у ґрунті становить 200 мг/кг. ГДК поліфосфатів у воді водоймищ – 3,5 мг/л з розрахунку на фосфат-іон PO_4^{3-} . Межа виявлення ортофосфатів – 0,01 мг PO_4^{3-} /л. Без розбавлення проби можна знайти не більше ніж 0,4 мг PO_4^{3-} /л.

Фосфати є нестійкими сполуками, тому бажано визначати їх в щойно відібраній пробі. У разі неможливості цього її консервують 2-4 мл хлороформу на dm^3 і зберігають при температурі 3-5 °С 1-3 доби.

Прилади, посуд, реактиви: Фотоелектроколориметр (ФЕК) з червоним світлофільтром ($\lambda = 670 - 690$ нм), кювети $l = 5$ мм, колби мірні на 50 мл – 8 шт; колби мірні на 100 мл – 10 шт; піпетки з поділками 5, 10 мл.

Реактиви:

1. Розчин сірчаної кислоти (5 н): 70 мл концентрованої (х.ч.) сірчаної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) розбавляють в 500 мл дистильованої води.
2. Розчин молібдату амонію: 20 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (х.ч.) розчиняють у 500 мл бідистильованої води. Розчин зберігати в колбі зі скла.
3. 0,1 М розчин аскорбінової кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$: 1,31 г аскорбінової кислоти розчиняють в 75 мл води. Розчин повинен бути завжди свіжевикотвореним. Для зберігання іноді додають 25 мг ЕДТА та 0,5 мл мурашиної кислоти HCOOH на 75 мл розчину.
4. Розчин сурмяно-виннокислого калію $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (1 мг Sb/ мл): 0,2742 г сурмяно-виннокислого калію розчиняють в 100 мл дистильованої води.
5. Змішаний реактив виготовляють змішуванням 125 мл 5 н сірчаної кислоти та 37,5 мл молібдату амонію. Потім додають 75 мл розчину аскорбінової кислоти та 12,5 мл розчину сурмяно-виннокислого калію. Цей розчин зберігають не довше 24 годин.
6. Стандартні розчини фосфату калію K_2HPO_4 ; 0,04 мг P/дм³.
Основний: 0,1757 г KH_2PO_4 (ч.д.а.) висушують 2 години при температурі 105 °С до сталої маси, охолоджують в ексикаторі над CaCl_2 , потім розчиняють в бідистильованої воді та додають 2 мл хлороформу. Об'єм доводять до 1 л бідистильованою водою; 1 мл отриманого розчину містить 0,04 мг P.
Робочий: 5 мл основного розчину розчиняють в 200 мл дистильованої воді; 1 мл отриманого розчину містить 0,001 мг P.

Хід аналізу: В колбу місткістю 100 мл відбирають 50 мл профільтрованої проби, додають 10 мл змішаного реактиву, ретельно перемішують. Через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину на фотоколориметрі з червоним світлофільтром ($\lambda = 670 - 690 \text{ нм}$) чи на спектрофотометрі при $\lambda = 882 \text{ нм}$. З знайденої величини оптичної густини вилучають оптичну густину «холостого» досліду (50 мл бідистильованої воді та 10 мл змішаного реактиву). Якщо досліджувана вода забарвлена чи злегка каламутна, окремо вимірюють її оптичну густину та вилучають з результату.

Вміст фосфатів (мг P/л) визначають за градуовальним графіком.

Побудова градуовального графіку

В мірні колби місткістю 50 мл відміряють піпеткою 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0 мл робочого розчину фосфату калію та доводять об'єм до мітки дистильованою водою. В колбах отримали стандартні розчини фосфатів з концентраціями: 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20 мг P/л.

Далі переливають в мірні колби на 100 мл, додають 10 мл змішаного реактиву. Через 10 хв вимірюють оптичну густину «холостого» досліду ($\lambda = 670 - 690 \text{ нм}$). Оптичну густину «холостого» досліду вилучають з оптичної густини стандартних розчинів. Будують градуовальний графік в координатах: оптична густина (**D**) – концентрація фосфору (**C** в мг P/л).

На точність визначення впливає температура. Роботу проводять за можливістю при однаковій температурі, краще при 18 – 20 °С.

Вміст фосфатів C_x (мгP/дм³) обчислюють за рівнянням

$$C_x = \frac{C \cdot 50}{V}$$

де C – концентрація фосфатів, знайдена за калібрувальним графіком, мгP/дм³;
 V – об'єм проби води, мл.

Запитання до самоконтролю

1. В чому сутність великого кругообігу речовин?
2. Як відбувається малий кругообіг речовин?
3. В якому вигляді зустрічається фосфор у природі?
4. Вказати джерела фосфору у ґрунтах та природних водах.
5. Яке координаційне число та ступені окиснення фосфору вам відомі? Чим відрізняються валентність та ступені окиснення фосфору?
6. Назвіть відомі киснево-вмісні кислоти фосфору та їх солі. Як вони відрізняються ступенем окиснення?
7. Які поклади фосфору вам відомі? Які сполуки є їхніми складовими частинами?
8. Вказати розчинні та нерозчинні сполуки фосфору.
9. Які сполуки фосфору є характерними до ґрунтів?
10. З чого складається кругообіг фосфору в корі вивітрювання?
11. Що відносять до «органічного» фосфору?
12. Чому потрібно внесення фосфорних добрив для ґрунтів?
13. Які найбільш важливі та корисні суміші добрив вам відомі?
14. У якому вигляді знаходиться фосфор в природних водах? Які співвідношення різних форм фосфору?
15. В яких кількостях міститься фосфор в природних водах?

Індивідуальні завдання

Варіант	<i>Завдання 1</i> Методом електронно-йонного балансу визначити коефіцієнти в ОВР, вказати процеси окиснення, відновлення, окисники, відновники.	<i>Завдання 2</i> Вирішити задачу.
1	2	3
1	$PH_3 + KMnO_4 + HCl \rightarrow H_3PO_4 + MnCl_2 + KCl + H_2O$	Червоний фосфор містить 2,6 % вологи. Скільки нітратної кислоти ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$) потрібно для окиснення 100 г фосфору та скільки літрів оксиду азота (II) виділиться при цьому?
2	$Ca_3P_2 + H_2O \rightarrow PH_3 + Ca(OH)_2$	Записати рівняння реакцій перетворення сполук за схемою: $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
3	$Mg_3P_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + MgCl_2 + H_3PO_4 + KCl + H_2O$	Записати солі дігідро-, гідро-, ортофосфати <i>Mg</i> , їх дисоціацію та гідроліз.
4	$P + HClO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$	Яка маса оксиду фосфору (V) утворюється при повному згоранні фосфіну PH_3 , отриманого з фториду кальцію Ca_3P_2 масою 18,2 г?
5	$P + HIO_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HI$	Визначити масову частку оксиду фосфору (V) в преципітаті $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.
6	$Zn + H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow PH_3 + ZnSO_4 + H_2O$	В зразку суперфосфату масова частка оксиду фосфору (V) становить 20 %. Визначити масову частку $Ca(H_2PO_4)_2$ в добриві.
7	$H_3PO_2 + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO + H_2O$	З природного фосфориту масою 310 кг отримали фосфорну кислоту масою 195 кг. Визначити масову частку $Ca_3(PO_4)_2$ в природному фосфориті.

1	2	3
8	$H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4 + PH_3$	Записати солі дігідро-, гідро-, ортофосфати NH_4^+ , їх дисоціацію та гідроліз.
9	$P + KOH + H_2O \rightarrow KH_2PO_2 + PH_3$	В ґрунт під плодове дерево необхідно внести оксид фосфору масою 0,4кг. Яку масу суперфосфату треба взяти в цьому випадку, якщо масова доля засвоєного оксиду фосфору (V) становить 20%.
10	$H_3PO_4 + I_2 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HI$	Яку масу розчину з масовою часткою фосфорної кислоти 40% можна отримати з фосфориту масою 100 кг з масовою часткою $Ca_3(PO_4)_2$ 93%?
11	$P + Ba(OH)_2 + H_2O \rightarrow Ba(H_2PO_2)_2 + PH_3$	Скільки кг фосфору приходить на 50 кг костей, що містять 58% ортофосфату кальцію?
12	$H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag + HNO_3 + H_3PO_4$	Преципітат – це дигідрофосфат кальцію. Склад безводної солі містить Ca – 29,7 %; H – 0,735 %; P – 22,77 %; O – 47,05 %. Вивести формулу сполуки.
13	$P + H_2O \rightarrow PH_3 + H_3PO_4$	Кормовий додаток – дінатрій фосфат отримують з соди та ортофосфатної кислоти. Запишіть рівняння реакції та визначте вміст P_2O_5 в цьому кормі.
14	$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow NO + H_3PO_4$	Скільки діамофоса можна отримати з 10 т фосфорної кислоти та аміаку. Скільки тон аміаку потрібно?
15	$H_3PO_2 + FeCl_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + FeCl_2 + HCl$	Обчислити масову частку P_2O_5 в фторапатиті $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$.

1	2	3
16	$KMnO_4 + PH_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$	Записати рівняння реакції, що перебігає при кип'ятінні білого фосфору з розчином $LiOH$, з виділенням PH_3 .
17	$AgNO_3 + NaH_2PO_2 + NaOH \rightarrow Ag + Na_2HPO_3 + NaNO_3 + H_2O$	Записати солі дігідро-, гідро-, ортофосфати Na , їх дисоціацію та гідроліз.
18	$H_3PO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$	Фосфоровмісний компонент добрива – дигідрофосфат кальцію $Ca(H_2PO_4)_2$. Визначити масову частку цієї речовини в добриві, якщо масова частка фосфору становить 18,6 %.
19	$K_2Cr_2O_7 + H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$	Водний розчин, що містить фосфорну кислоту масою 19,6г, нейтралізували гідроксидом кальцію 18,5г. Визначити масу утвореного преципітату $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.
20	$H_3PO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$	Записати солі дігідро-, гідро-, ортофосфати K , їх дисоціацію та гідроліз.

Лабораторна робота №11 «ВИЗНАЧЕННЯ СИЛІКАТ-ІОНІВ»

Мета роботи: – засвоїти фотоколориметричний метод визначення силікат-іонів в природних водах

Загальні положення

Силіцій є одним з найпоширеніших елементів, який постійно присутній в природних водах. На долю сполук кремнію приходиться понад 11,6 % суми речовин, які виносяться до Мирового океану з континентальним стоком.

Головним джерелом сполук кремнію в поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання та розчинення кремневмісних мінералів. Природні силікати слід розглядати як солі полікремневих кислот складу $xSiO_2 \cdot yH_2O$ ($x > y$). Склад природних силікатів визначається складними формулами. Звичайно їх відображують у вигляді сполук оксидів елементів. До природних силікатів належить біла глина (каолін), азбест, слюда, польові шпати, яким відповідають формули

Каолін	– $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	або $H_4Al_2Si_2O_9$
Азбест	– $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$	або $CaMg_3Si_4O_{12}$
Слюда	– $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	або $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$
Польовий шпат	– $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	або $K_2Al_2Si_6O_{16}$

Силікати, які містять у своєму складі алюмінії, звуться *алюмосилікатами*. Найпоширеніші гірські породи – граніт та гнейси – складаються з кристалів кварцу, слюди, польових шпатів. Під довгим впливом вуглекислого газу, води, повітря гірські породи вивітрюються, утворюючи ґрунти.

Значна кількість кремнію в поверхневій воді поступає в процесі відмирання наземних рослин та водних рослинних організмів (діатомних водоростей), з атмосферними опадами. Сполуки кремнію виносяться в водоймища зі стічними водами підприємств.

При накопиченні розчинних сполук кремнію, вони частково коагулюють та випадають в осад. Зниження концентрації цих сполук сприяє також вживанню їх водними організмами, особливо в період інтенсивного розвитку діатомних водоростей.

В поверхневих водах сполуки кремнію знаходяться в розчиненому, колоїдному та зваженому станах. Співвідношення цих форм визначається складом вод, температурою та *pH* розчинів.

Розчинені форми кремнію – це кременеві кислоти, продукти їх дисоціації, солі та органічні сполуки. Співвідношення між недисоційованою ортокременевою кислотою H_4SiO_4 та йоном $H_3SiO_4^-$ залежить від *pH*: при *pH* = 7 концентрація H_4SiO_4 становить 99,9 %, а концентрація $[H_3SiO_4^-]$ = 0,1 %. При збільшенні *pH* до 10 $[H_3SiO_4^-]$ зростає до 58,5 %, а $[H_4SiO_4]$ зменшується до 41,5 %.

В річних водах вміст кремeneвої кислоти коливається від 1 до 20 мг *Si*/л, в морських – 0,5 – 3,0 мг *Si*/л, в підземних водах – від 20-40 до 2000 – 3000 мг *Si*/л.

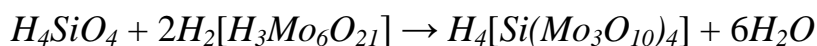
Концентрація кремeneвої кислоти в поверхневих водах підвержена сезонним коливанням.

Експериментальна частина

Мета роботи: – засвоїти фотоколориметричний метод визначення силікат-іонів в природних водах.

Принцип методу

Метод заснований на здатності сполук кремнію утворювати з молібдатом амонію в кислому середовищі кремнемолібденову гетерополікислоту жовтого кольору.



Оптичну густина розчинів гетерополікислоти визначають при $\lambda = 410$ нм.

Цим методом можна визначити від 1 до 20 мг *Si*/л, мінімальна концентрація, яка визначається, становить 0,5 мг *Si*/л. Метод застосовують для аналізу прозорих та злегка каламутних вод.

Прибори, посуд, реактиви: Фотоелектроколориметр, кювети (5 см), мірні колби на 50 мл (10 шт), на 500 мл (1 шт), конічні колби на 50-100 мл (2 шт), піпетки 1, 2, 5, 10 мл (по 1 шт).

Реактиви:

1. *Основний стандартний розчин* кремнію: 0,335 г (х.ч.) кремнефториду натрію Na_2SiF_6 розтертого в агатовий ступці та висушеного при 120-150 °С протягом 2 годин розчиняють в мірній колбі на 500 мл. Для цього приливають 200-250 мл гарячої дистильованої води та збовтують до повного розчинення солі. Для прискорення процесу колбу поміщають в киплячу водяну баню. Після охолодження розчину доводять його об'єм до мітки дистильованої водою та перемішують. Концентрація розчину становить 100 мг *Si*/л.

Робочий розчин: 10 мл основного стандартного розчину розбавляють дистильованою водою. Концентрація отриманого розчину – 10 мг *Si*/л.

При зберіганні в поліетиленовому посуді основний стандартний розчин стійкий на протязі декілька місяців.

2. Розчин молібдату амонію $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$: 8,3 г (х.ч.) молібдату амонію розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл.

Розчин слід виготовляти в невеликих кількостях, поновлюючи його через 10 діб.

3. Розчин соляної (хлоридної) кислоти *HCl*. 42 мл (х.ч.) концентрованої кислоти розводять дистильованою водою до 100 мл.

Хід аналізу: 50 мл досліджуваної води поміщають в стакан чи колбу на 100 мл, додають 2 мл HCl , 3 мл розчину молібдату амонію та залишають стояти 15 хв. Через 15 хв фотометрирують на ФЕКу в кюветах 5 см з синім світлофільтром ($\lambda = 410$ нм.). Колір розчину стійкий на протязі 40 хв.

Одночасно з серією визначень проводять «холостий» дослід: до 50 мл дистильованої води додають 2 мл HCl та 3 мл розчину молібдату амонію. Оптичну густина «холостого» досліді вилучають з оптичної густини досліджуваної води.

Вміст кремнію в мг Si/l визначають за градуовальним графіком.

Побудова градуовального графіку

В ряд мірних колб ємністю 50 мл приливають стандартний робочий розчин з вмістом 10 мг Si/l 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл. Вміст кремнію в них відповідає: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг Si/l . Додають 2 мл розчину HCl та 3 мл розчину молібдату амонію, доводять об'єм до мітки, перемішують, залишають на 15 хв. Після цього вимірюють оптичну густина на ФЕКу з синім світлофільтром. Оптичну густина «холостого» досліді вилучають з оптичної густини стандартних розчинів. Будують градуовальний графік в координатах на вісі абсцис – концентрація кремнію ($C(Si)$, мг/л) та оптична густина D (вісь ординат).

Запитання до самоконтролю

1. Вказати джерела надходження сполук кремнію до природних вод.
2. Які процеси сприяють руйнуванню гірських порід?
3. Які головні кремневімісні сполуки вам відомі, як визначають їх формули?
4. Яким формулам відповідають мета-, орто- та полікремневі кислоти?
5. Які основні форми сполук кремнію потрапляють до поверхневих вод?
6. Як впливає pH природних вод на присутність тих чи інших форм кремнію?
7. Які рослини містять найбільшу кількість кремнію?
8. Вказати межі вмісту кількості кремнію в природних водах. Як вони змінюються в різні сезони?
9. На якому принципі засновано визначення кремнію?
10. Який мінімальний вміст кремнію можна визначити фотометричним методом?

Індивідуальні завдання

Варіант	Завдання 1 Визначити коефіцієнти в ОВР, вказати процеси окиснення, відновлення, окисник, відновник.	Завдання 2 Склад мінералів частіше визначають як суміш оксидів. Записати формулу мінералів у вигляді оксидів та визначте масову частку оксидів (%).
1	2	3
1	$SiCl_4 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Si$	У альбіті – $Na_2Al_2Si_6O_{16}$
2	$CaSi_2 + Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + Si$	У фостериті – Mg_2SiO_4
3	$Si + Ca(OH)_2 + NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + CaO + H_2$	У фаяліті – Fe_2SiO_4
4	$Na_2SO_4 + C + CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow$ $\rightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + CO + SO_2 + CO_2$	У енстатиті – $Mg_2Si_2O_6$
5	$Si + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2$	У лимоніті – $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$
6	$SiH_4 + HNO_3 \rightarrow SiO_2 + NO_2 + H_2O$	У слюді – $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
7	$SiH_4 + H_2O \rightarrow SiO_2 + H_2$	У хризоліті – $Mg_6Si_4O_{11}(OH)_2 \cdot H_2O$
8	$SiH_4 + PH_3 \rightarrow H_2 + SiH_3PH_2$	У тремоліті – $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
9	$SiC + KOH + O_2 \rightarrow K_2SiO_3 + K_2CO_3 + H_2O$	У антофілліті – $Mg_7Si_4O_{11}(OH)_2$, $Fe_7Si_4O_{11}(OH)_2$
10	$Na_2SiO_3 + [Zn(NH_3)_6](OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow ZnSiO_3 \downarrow + 6NH_3 + 2NaOH$	У нефеліні – $Na_2Al_2Si_2O_8$
11	$Na_2SiO_3 + CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow SiF_4 + Na_2SO_4 + CaSO_4 + H_2O$	У польовому шпаті – $K_2Al_2Si_6O_{16}$
12	$SiF_4 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3 \downarrow + H_2SiF_6$	У галуазиті – $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
13	$MgSiO_3 + HF \rightarrow SiF_4 + MgF_2 + H_2O$	У каоліні – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
14	$CaCO_3 + Na_2SiO_3 + HCl \rightarrow$ $\rightarrow CaCl_2 + CO_2 + NaCl + H_2SiO_3 \downarrow + H_2O$	У тальку – $Mg_3H_2Si_4O_{12}$
15	$Na_2SiF_6 + HF \rightarrow NaHF_2 + SiF_4 \uparrow$	У азбесті – $Mg_3CaSi_4O_{12}$
16	$Na_2SiF_6 + NH_4OH \rightarrow NaF + NH_4F + Si(OH)_4$	У ортоклазі – $K_2Al_2Si_6O_{16}$
17	$KMgSi_4O_{11} + CaCO_3 + NH_4Cl \xrightarrow{t^0}$ $\rightarrow CaSiO_3 + KCl + MgCl_2 + Al_2O_3 + Cl_2 + NH_3 + H_2O$	У анортиті - $CaAl_2Si_2O_8$
18	$SiH_4 + HCl \rightarrow SiH_3Cl + H_2$	У серпентині - $Mg_3H_4Si_2O_9$, $Fe_3H_4Si_2O_9$
19	$Na_2SiO_3 + H_2O \rightarrow Na_2Si_2O_5 + NaOH$	У шефрөті – Mn_2SiO_4
20	$SiF_4 + H_2O \rightarrow SiO_2 + H_2SiF_6$	У натронортоклазі - $Na_2Al_2Si_6O_{16}$

Розділ 4 ВИЗНАЧЕННЯ ДЖЕРЕЛ ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД

4.1 «Визначення металів-токсикантів»

Лабораторна робота № 12 «ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ-ТОКСИКАНТІВ»

Мета роботи: - оволодіти хроматографічним методом визначення речовин;
- вивчити можливість якісного визначення йонів важких металів;
- методом паперової осадкової хроматографії розділити суміш йонів металів-токсикантів;

Загальні положення

Хроматографія – це метод розділення і аналізу сумішей речовин, заснований на різному розподілі їх між двома фазами, що не змішуються – рухомою і нерухомою. При контакті з поверхнею нерухомої фази (**НФ**) компоненти суміші розподіляються між рухомою (**РФ**) і нерухомою фазами відповідно до їх властивостей: адсорбованістю, розчинністю тощо. Встановлюється динамічна рівновага, внаслідок чого молекули суміші, що розділяється, частину часу знаходяться в **НФ**, а частину – в **РФ**. Уздовж хроматографічної системи рухаються тільки ті молекули, які знаходяться в рухомій фазі.

Для розділення різних молекул нерухома фаза повинна володіти хоч би одним з чотирьох основних властивостей:

- фізично сорбувати речовини з **РФ**;
- хімічно сорбувати речовини з **РФ**;
- розчиняти речовини, що розділяються;
- мати пористу структуру і тому утримувати одні речовини і не затримувати інші, залежно від їх розмірів і форми.

За механізмом розділення розрізняють наступні види хроматографічного методу аналізу: адсорбційну, розподільну, йонообмінну, осадкову, окисно-відновну, адсорбційно-комплексоутворюючу хроматографію.

Якщо **НФ** – тверда речовина, здатна адсорбувати визначувану речовину, хроматографію називають *адсорбційною*. Вона заснована на виборчій адсорбції (поглинанні) окремих компонентів аналізованої суміші. Адсорбційну хроматографію застосовують для розділення неелектролітів, пари, газів.

Якщо **НФ** є рідина і аналізована речовина здатна в ній розчинитися, то вона розподіляється між рухомою і нерухомою фазами. Така хроматографічна система є *розподільною*.

У розподільній хроматографії одним з розчинників зазвичай служить вода. Вона є нерухомим розчинником і знаходиться в порах носія (крохмалю або силікагелю). Рухома фаза є розчинником, який не змішується з водою. Цей розчинник пропускають крізь колонку з невеликою швидкістю. При промиванні колонки утворюються окремі зони чистих речовин.

В даний час в якості носія для нерухомого розчинника використовують смужки хроматографічного або фільтрувального паперу, що не містить мінеральних домішок. Для розділення суміші речовин краплю досліджуваного

розчину наносять на папір і кінець паперу поміщають в рухому рідину в закритій пробірці (камері). Рідина піднімається по паперу за рахунок капілярних сил і одночасно відбувається міграція досліджуваних речовин. Зони, які утворюються при цьому, у вигляді забарвлених плям дозволяють встановити склад суміші. Такий вид розподільної хроматографії називається *паперовою хроматографією*. Рух проявника від низу до верху називають *висхідною хроматографією*. Якщо рух рідини відбувається за рахунок гравітаційних сил – зверху вниз, то це вид *низхідної хроматографії*. Якщо рух рідини починається з плями – місця нанесення краплі досліджуваного розчину, то такий вид хроматографії називається *радіальною хроматографією*.

У 1903 р. російський ботанік М.С. Цвет запропонував метод аналізу – метод розділення складних сумішей, названий їм хроматографією (від грецького слова «*хроматос*» – колір). На колонці, заповненій карбонатом кальцію, розділив пігменти рослин. Рухомою фазою служив петролейний ефір.

Сутність хроматографічного методу аналізу полягає в розподілі суміші речовин, розчин якої пропускають крізь скляну трубку, заповнену твердим адсорбентом (адсорбційну колонку).

Внаслідок різної адсорбованості і швидкості пересування компоненти суміші утримуються на різній висоті стовпа адсорбенту у вигляді окремих зон (шарів). У міру проходження крізь шар адсорбенту нових порцій розчину добре адсорбовані речовини утримуються у верхній частині колонки, а речовини, менш адсорбовані, витискаються з поверхні адсорбенту в нижні шари. В результаті на стовпчику адсорбенту знаходяться декілька зон.

При промиванні колонки відповідним розчинником зони виразніше розділяються, пересуваючись вниз по колонці.

Якщо адсорбент безбарвний, а адсорбовані речовини забарвлені, то на стовпчику адсорбенту з'являються кольорові зони – *хроматограма*.

Якщо адсорбовані речовини безбарвні, то утворювані ними зони теж безбарвні. В цьому випадку для їх «прояву» крізь колонку пропускають реактив, який створює з адсорбованими речовинами або йонами забарвлені сполуки. При цьому безбарвні зони забарвлюються у відповідні кольори.

Хроматографія на папері успішно застосовується для розподілу дуже близьких за хімічними властивостями компонентів, визначити які звичайними хімічними методами важко.

Вміст кількості речовини визначають за площею плям або за інтенсивністю забарвлення їх. Більш точніший спосіб визначення речовини будь-яким методом кількісного аналізу можливий після елюювання (вимивання) речовини плями з вирізаної ділянки паперу.

Вміст йонів компонентів визначають за площею плям.

Площу плями можна визначити наступними способами:

1) Перемальовування контуру плями на кальку, вирізання і зважування. Одночасно з кальки вирізається квадрат з відомою площею (S_0). Визначається площа (S), яка дорівнює

$$S = \frac{S_o \cdot m}{m_o}$$

де m_o , m – маса квадрата і маса плями відповідно.

2) Достатньо простий і точний спосіб – накладання промасленого міліметрового паперу на пляму і підрахунок квадратів над плямою.

Одним з видів розподільної хроматографії є *тонкошарова хроматографія*. Розділення проводять на пластинах, покритих тонким шаром носія (оксид алюмінію, силікагель і ін.), що утримує нерухомий розчинник.

Газо-рідинна хроматографія – особливий вид розподільної хроматографії, де в якості нерухомої фази використовують різні малолетючі розчинники, а в якості рухомої фази – газоподібний азот, водень, гелій. Визначення проводять в спеціальних приладах – хроматографах.

Йонно-обмінна хроматографія заснована на здатності компонентів аналізованої суміші вступати в обмінні реакції з рухомими йонами адсорбенту – йоннообмінної речовини (йоніту), якою заповнена хроматографічна колонка. В якості йонітів застосовують оксид алюмінію, сульфовугілля і різноманітні синтетичні органічні йонообмінні смоли.

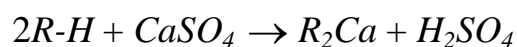
Йоніти поділяють на *катіоніти*, здатні до катіонного обміну, та *аніоніти*, здатні до аніонного обміну, і йонообмінні речовини, тобто здатні як до аніонного, так і до катіонного обміну.

Катіоніти містять активні групи: $-SO_3H$; $-COOH$, які структурно пов'язані зі скелетом йоніту і не можуть переходити в розчин. Рухомими залишаються тільки йони водню цих груп або катіони, що заміщають їх.

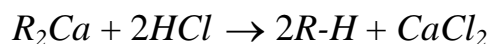
У аніонітах активними є основні групи: $-NH_2$; $=NH$; $\equiv N$; $-OH^-$. Обмінними аніонами є йони гідроксила, які утворюються на поверхні йоніту в процесі його гідратації.

Процеси обміну чергують з процесом регенерації йоніту.

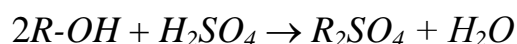
Катіонний обмін



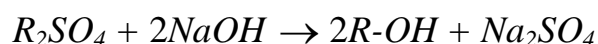
Для регенерації катіоніту крізь колонку пропускають кислоту



Аніонний обмін



Для регенерації аніоніта крізь колонку пропускають луг



Йонно-обмінну хроматографію застосовують для розділення йонів і для концентрації йонів.

Осадкова хроматографія заснована на різній розчинності осадів, що утворюються, компонентами аналізованої суміші зі спеціальними реактивами, нанесеними на високодисперсну речовину.

Приготування осаджувача на носієві здійснюється шляхом просочення носія розчином осаджувача або шляхом розтирання носія з осаджувачем.

Осади, що утворилися, залежно від розчинності розташовуються в певній послідовності.

Окисно-відновна хроматографія. У даному варіанті методу розділення обумовлене неоднаковими швидкостями реакцій окиснення-відновлення, що протікають між окисником та відновником, які містяться в колонках, і йонами хроматографіруемого (досліджуваного) розчину.

Адсорбційно-комплексоутворююча хроматографія заснована на розділенні речовин з урахуванням відмінності в константах стійкості їх комплексних сполук. В якості носія використовують сорбенти, здатні утримувати комплексоутворюючий реагент і продукти його реакції з катіонами металів.

Експериментальна частина

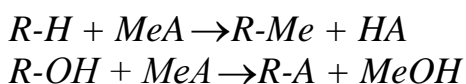
Мета роботи: - оволодіти хроматографічним методом визначення речовин;
- вивчити можливість якісного визначення йонів важких металів;
- методом паперової осадкової хроматографії розділити суміш йонів металів-токсикантів;

Прилади і реактиви: Люмінесцентний освітлювач, годинникове скло, йонообмінні колонки з катіонітом і аніонітом.

Розчини: хлориду барію (2%), сульфату натрію (0,2%), нітрату кобальту (II) (0,2% і 1%); нітрату міді (0,2%, 1%); нітрату заліза (II) (0,2% і 1%); нітрату нікелю (II) (0,2%); йодиду калію (0,2% і 4-5%); нітрату ртуті (0,2% і 1%); нітрату вісмуту (III) (0,4% і 1%); сульфату кадмію (0,2%); нітрату свинцю (0,2% і 1%); нітрату хрому (III) (1%); нітрату заліза (III) (1%); сульфату цинку (0,2%); сірчаної кислоти (розб.) гідрофосфату натрію (10%); $K_3[Fe(CN)_6]$ – 1%; 8-оксихіноліну (0,5%); кверцетину (0,2%). Оксид алюмінію, хроматографічний папір, фільтрувальний папір, м'який пензлик або пульверизатор; капіляри.

1 Йоннообмінна хроматографія

У йонообмінній хроматографії відбувається обмін між йонами, що знаходяться в розчині, і йонами адсорбенту. Адсорбенти (смоли), що поглинають з розчину катіони, називають *катіонітами*, а поглинаючі аніони – *аніонітами*. Процеси, що протікають на адсорбентах, можна схематично записати рівняннями



де A – аніон; Me – катіон.

Дослід 1. *Адсорбція на катіоніті*

Закріпити в штативі хроматографічну колонку, заповнену катіонітом. В якості хроматографічних колонок можна використовувати звичайні пробірки з проплавленим отвором в дні. Отвір в дні закрийте шматочком фільтрувального паперу або ватю, заповніть пробірку катіонітом на 2/3 її висоти, обережно постукуючи денцем в дерев'яний стіл для щільнішого розподілу адсорбенту.

Наберіть в крапельницю 1-2 см³ 0,2% розчину хлориду барію і накапайте 1-2 краплі на годинникове скло. Додавши туди ж 1-2 краплі сірчаної кислоти, спостерігайте утворення осаду. Решту розчину з крапельниці повільно по краплям вилити в хроматографічну колонку. Зберіть декілька крапель розчину, що виходить з колонки, і випробуйте знову його сірчаною кислотою.

Чи випадає осад? Дайте пояснення явища, що відбувається в колонці. Запишіть рівняння процесів.

Дослід 2. *Адсорбція на аніоніті*

Наберіть в крапельницю 1-2 см³ 0,2% розчину сульфату натрію і доведіть наявність в цьому розчині сульфат-йонів, накапавши 1-2 краплі розчину хлориду барію на годинникове скло. Решту розчину з крапельниці поволі, по краплях вилийте в хроматографічну колонку, заповнену органічним сорбентом – аніонітом. Зберіть декілька крапель розчину, що витікає з колонки і перевірте, чи містяться в ньому сульфат-йони.

Як в цьому переконатися? Що відбулося в хроматографічній колонці? Запишіть рівняння реакцій.

Дослід 3. *Хроматографічний розподіл йонів*

Поставити в штатив п'ять хроматографічних колонок, заповнених алюмінатним оксидом алюмінію $(Al_2O_3)_x \cdot NaAlO_2$, який є катіонітом. Влити по 5-7 крапель розчину солей у відповідну колонку (див. таблицю 12.1)

Таблиця 12.1 – Експериментальні дані

№ колонки	Сіль	Колір зони	Йони доданих солей	Спостереження
1	$Co(NO_3)_2$		Co^{2+}	
2	$Cu(NO_3)_2$		Fe^{2+}	
3	$Fe(NO_3)_2$		Ni^{2+}	
4	$Ni(NO_3)_2$		Co^{2+}	
5	$Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$			

У п'яту колонку накапайте 5-7 крапель суміші цих солей, приготовленої з рівних об'ємів. Спостерігайте фарбування адсорбенту в перших чотирьох колонках в різні кольори. У п'ятій колонці йони адсорбуються в певній послідовності, утворюючи декілька забарвлених зон – хроматограму. Речовини

розподіляються по зонах зверху вниз в порядку зменшення адсорбованості. Запишіть колір кожною із забарвлених зон.

Потім в кожену колонку додайте по 5-7 крапель розчину відповідної солі (див. таблицю): Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Спостерігайте утворення нових забарвлених зон.

В деяких випадках забарвлені зони можуть накладатися одна на одну. Для чіткішого розподілу зон «промийте» хроматограми, підливаючи в кожену колонку по 1-2 см³ води по краплях. Коли на адсорбенті з'являться виразні зони адсорбованих речовин, визначите за забарвленням порядок адсорбції катіонів, тобто складіть адсорбційний ряд.

Вкажіть у якого йона адсорбційна здатність найбільша.

2 Хроматографія на папері

При нанесенні на хроматографічний (або фільтрувальний) папір краплі розчину речовини, що забарвлена, утворюється сильно забарвлена пляма, до якої примикає безбарвна зона розчинника. Забарвлене центральне коло утворюється внаслідок адсорбції папером розчиненої речовини. Якщо в розчині є декілька речовин, можна провести їх розділення завдяки різній здібності цих речовин до адсорбції на папері. Речовини з більшою адсорбційною здатністю опиняться в центрі плями, з меншою – на його периферії.

Дослід 1. Отримання паперової хроматограми катіонів Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}

Нанесіть на годинникове скло по 5 крапель 1% розчинів $Co(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ і ретельно перемішайте суміш. Піпеткою нанесіть одну краплю суміші на хроматографічний папір. Коли вся крапля вбереться, нанесіть за радіусом плями 2-3 краплі 10% розчину Na_2HPO_4 . Фіолетове забарвлення відповідає $Co_3(PO_4)_2$ і характеризує зону, що містить йони Co^{2+} , зелене забарвлення викликане утворенням $CrPO_4$, жовте – утворенням $FePO_4$. Переконайтеся в цьому, отримавши вказані солі в пробірках. Які з йонів Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} краще адсорбуються на папері?

Дослід 2. Отримання паперової хроматограми катіонів Fe^{3+} і Pb^{2+}

Помістіть на годинникове скло по 5 крапель 1% розчинів солей $Fe(NO_3)_3$ і $Pb(NO_3)_2$ і ретельно перемішайте їх.

Піпеткою перенесіть одну краплю суміші на хроматографічний папір. Коли крапля вбереться, нанесіть в центр плями одну краплю розчину іодиду калію. Жовте забарвлення виникає внаслідок утворення PbI_2 , буре від виділення I_2 при відновленні Fe^{3+} іодидом калію до Fe^{2+} .

На зону бурого забарвлення нанесіть краплю червоної кров'яної солі $K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрату (III) калію. Спостерігайте утворення турнбулевої сині – $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ – гексацианоферрату (III) заліза (II).

Запишіть рівняння відповідних реакцій. Зробіть висновок – які йони (Fe^{3+} або Pb^{2+}) краще адсорбуються на папері.

Дослід 3. **Виявлення катіонів важких металів** на паперових хроматограмах за люмінесценцією їх комплексних сполук

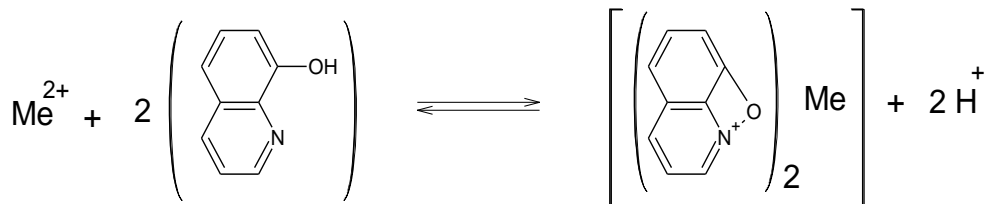
Цінність методу полягає у визначенні малого вмісту катіонів важких металів, а також в тому, що паперова хроматографія є наочним документом, що характеризує склад аналізованої суміші.

Таблиця 12.2 – Виявлення катіонів металів на паперових хроматограмах

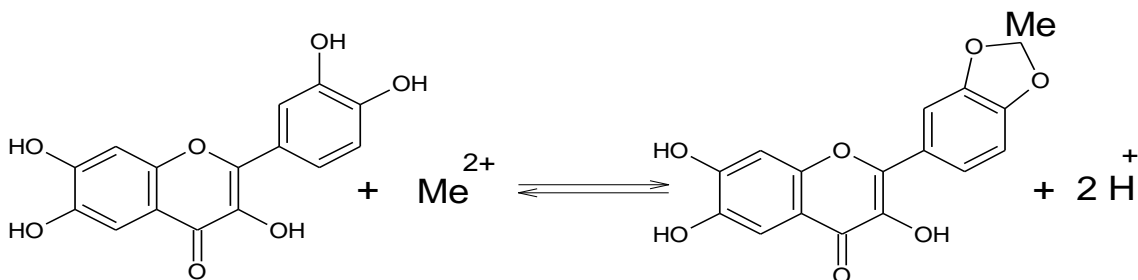
Реагент	Вживаний розчин	Катіон, який визначають	Межа виявлення, мкг	Колір люмінесценції
8-оксихінолін	0,5 г в 60 см ³ етилового спирту + 40 см ³ дистильованої води	Al^{3+}, Mg^{2+}	5×10^{-4}	Жовто-зелений
		Zn^{2+}, Ca^{2+}	5×10^{-4}	Жовтий
		$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$	5×10^{-3}	Жовтий
		Co^{2+}, Fe^{3+}	5×10^{-3}	Коричневий
		Sn^{II}, Sn^{IV}	5×10^{-3}	Жовто-зелений
		Sb^{III}	5×10^{-2}	Жовто-зелений
Кверцетин	0,2% розчин в етиловому спирті	Ag^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}	5×10^{-2}	Бронзовий
		Cu^{2+}, Mn^{2+}	5×10^{-3}	Синій
		Fe^{3+}	5×10^{-2}	Синій
		$Sb^{III}, Ni^{2+}, Cr^{3+}$	5×10^{-2}	Коричневий

Проведення аналізу.

На смужки хроматографічного або фільтрувального паперу наносять 0,001 см³ розчинів, що містять катіони в кількостях близько $5 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ мкг, підсушують над електричною плиткою. Потім обробляють смужки паперу розчином, який проявляє (див. таблицю 12.2), знову підсушують. В результаті взаємодії катіонів металів з органічними реагентами, що проявляють, на папері утворюються комплексні сполуки, які володіють інтенсивною люмінесценцією в УФ-світлі (див. таблицю 12.2). У разі 8-оксихіноліну і катіонів двовалентних металів утворюються відповідні оксихінолінати



У випадку кверцетину утворюються наступні сполуки



3 Осадкова хроматографія

Осадкова хроматографія на папері заснована на розділенні суміші речовин у формі осадів важкорозчинних сполук. Це розділення викликається речовиною, що міститься в порах фільтрувального паперу, осаджувачем.

Папір, оброблений розчином осаджувача, називається *реактивним папером*. Коли досліджуваний розчин промочує реактивний папір, неорганічні солі, що містяться у ньому, вступають в хімічну реакцію з осаджувачем, утворюючи осадання важкорозчинних сполук.

При достатньо великій різниці в розчинності осадів, що утворюються, осадки виділяються з розчину один за іншим, плямами (зонами) в напрямку збільшення розчинності.

Остаточні розміри плями (зони) того або іншого осаду на промитій хроматограмі пропорційні добутку розчинності осаду, концентрації початкового розчину, об'єму краплі досліджуваного розчину.

Якщо на хроматограмі утворюються:

- забарвлені осадки, то промивання хроматограми є одночасно і її проявом;
- безбарвні осадки, то необхідне використання проявника (тобто речовини, що утворює з осадами забарвлені в різний колір сполуки).

Звичайно для аналізу катіонів та аніонів застосовують реактиви, що вживають в якісному аналізі. Чутливість реактивів повинна бути достатньою для визначення малої кількості речовини, що міститься в плямі (зоні).

Дослід 1. *Розділення суміші йонів металів-токсикантів методом паперової осадкової хроматографії*

а) $Ag - Hg(II) - Cu(Fe)$;

б) $Hg(II) - Be - Pb$;

Отримання первинної хроматограми

На годинникові стекла нанести по 5-7 крапель 1% розчинів азотнокислих солей: а) срібла, ртуті (II), заліза (міді); б) ртуті (II), вісмуту, свинцю. Ретельно перемішати.

У центр смужки реактивного паперу помістити краплю досліджуваного розчину піпеткою шляхом її вільного падіння з висоти не більше 5 мм від поверхні паперу. При розтіканні краплі в радіальному напрямі виходить первинна хроматограма.

Отримання промитої хроматограми.

Для більш виразного виявлення зон на первинній хроматограмі, її промивають 5-6 разів шляхом дотику капіляра, наповненого відповідним розчинником (H_2O), до центру вологої плями, залишаючи кожного разу невелику краплю розчинника.

Отримання проявленої хроматограми.

Перед проявом хроматограма висушується на повітрі. Розчин проявника наноситься на папір капіляром, м'яким пензликом або пульверизатором. Про присутність того або іншого йона судять за характерним забарвленням зони цього йона на проявленій хроматограмі.

Таблиця 12.3 – Розділення суміші йонів методом паперової осадкової хроматографії

Осаджувач	Порядок виконання реакції	Проявник	Елементи, що відкриваються	Забарвлення зони
KI	Досліджуваний розчин (3 краплі)	KI в порах паперу	Ag Hg(II) Cu(Fe)	Жовта Червона Бура
KI	Досліджуваний розчин (3 краплі)	KI в порах паперу	Hg(II) Bi Pb	Червона Чорна Жовта

Зробити висновок – які йони краще адсорбуються на папері і порівняти результат з розчинністю солей: $DP_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$; $DP_{PbI_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$.

Запитання до самоконтролю

- У чому сутність хроматографічного методу аналізу і яке його застосування?
- На чому заснована осадкова хроматографія? Який зв'язок між розподілом забарвлених зон в осадковій хроматографії та розчинністю солей?
- Напишіть схему рівнянь реакцій, які протікають на катіоніті при очищенні твердої води.
- Користуючись таблицею розчинності або добутком розчинності (DP), визначте в якій послідовності, розподіляються в осадковій хроматограмі сульфіди міді, кадмію, цинку, заліза (II), марганцю (II), міді (I):
 $DP_{CuS} = 4 \cdot 10^{-38}$; $DP_{CdS} = 1 \cdot 10^{-29}$; $DP_{ZnS} = 8 \cdot 10^{-26}$; $DP_{Cu_2S} = 2,5 \cdot 10^{-50}$;
 $DP_{FeS} = 4 \cdot 10^{-19}$; $DP_{MnS} = 1,4 \cdot 10^{-15}$.
- Знаючи DP хлоридів, бромідів, йодидів срібла, визначте послідовність розподілу зон галогенід-іонів в адсорбційній колонці:
 $DP_{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}$; $DP_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $DP_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$.
- Які вимоги до молекул нерухомої фази в хроматографічному аналізі?
- Вказати різновиди хроматографічного методу за механізмом розділення.
- Дати визначення адсорбційної хроматографії.
- Що відбувається в розподільній хроматографії? Що є носієм для нерухомого розчинника?
- Які різновиди паперової хроматографії існують?

11. Що розуміють під терміном «хроматограма»?
12. Як визначається вміст речовини в паперовій хроматографії? Як визначити маси та площі плям?
13. Дати пояснення термінів тонкошарової та газо-рідинної хроматографії.
14. В чому полягає йоннообмінна хроматографія? Як поділяються йоніти?
15. В чому полягає катіонний та аніонний обмін?
16. На якому принципі заснована окисно-відновна хроматографія?
17. Який принцип лежить в основі адсорбційно-комплексоутворюючої хроматографії? Яка властивість сорбенту потрібна?
18. Який принцип розподілу зон в хроматографічній колонці?
19. Від чого залежать розміри плям осаду на промитій хроматограмі?
20. Як проявляють хроматограми з безбарвними та забарвленими осадами?

4.2 «Йоннообмінна хроматографія»

Лабораторна робота № 13 «ЙОННООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ»

Мета роботи: – експериментально оволодіти різними методами йоннообмінної хроматографії:

- визначенням статичної обмінної ємності йонітів;
- визначенням динамічної об'ємної ємності «до проскоку» катіоніту;
- визначенням вмісту хлорид- та сульфат-іонів в розчині за допомогою катіоніту КУ-2;
- визначенням загальної твердості води за допомогою катіоніту КУ-2.

Загальні положення

Йоннообмінна хроматографія – один з різновидів хроматографічного методу, заснований на зворотньому (стехіометричному) обміну речовин, що містяться в розчині, на рухливі йони йоннообмінника.

Йоннообмінна хроматографія заснована на здатності компонентів аналізованої суміші вступати в реакцію обміну з рухомими йонами адсорбенту – йоннообмінної речовини (йоніту), якою заповнена хроматографічна колонка. У якості йонітів застосовують оксид алюмінію, сірковугілля та різноманітні синтетичні органічні йоннообмінні смоли.

Основне завдання йоннообмінної хроматографії полягає в найбільш повному розподілі компонентів аналізованої суміші за оптимальних умов.

Метод застосовується для водопідготовки та водоочищення в теплоенергетиці; знесолення та очищення води; очищення стічних вод; промислового очищення повітря від отруйних газів та пари; отримання та очищення ліків та біологічно активних речовин; у металургії кольорових, рідких, благородних металів тощо.

У якості йонітів застосовують природні мінерали (глини; цеоліти; силікати: $Na_2[Si_2AlO_6] \cdot H_2O$ – анальцин, $Na_2[Si_3Al_2O_{10}] \cdot 2H_2O$ – натроліт; пермутити: $mMe_2O \cdot nAl_2O_3 \cdot pSiO_2 \cdot qH_2O$; апатит: $[Ca_5(PO_4)_3]F$; гідроксоапатит: $[Ca_5(PO_4)_3]OH$;) та синтетичні матеріали.

Мінеральні йоніти розкладаються кислотами та лугами, тому можуть застосовуватися тільки в нейтральних розчинах.

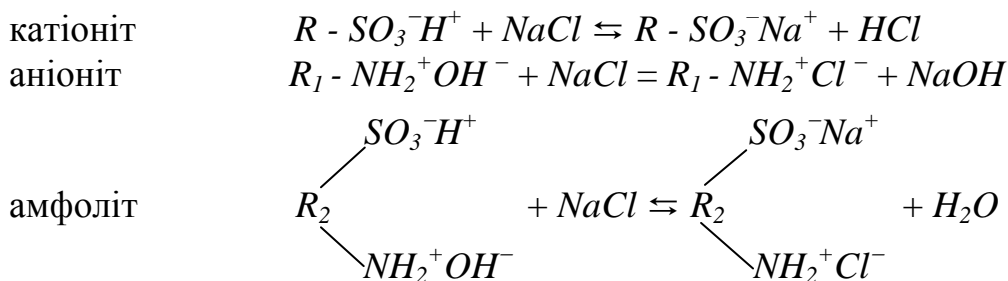
Найбільш поширені синтетичні високомолекулярні органічні речовини, які мають трьохмірну структуру. Ця структура обумовлює здатність йонітів не розчинятися в середовищі, з яким вони стикаються.

Основу йоніту складає матриця (каркас – R), на якій закріплені йоногенні (функціональні) групи. Функціональні групи визначають величину та знак заряду матриці.

Кислотні функціональні групи: $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$;

Основні функціональні групи: $-NH_4^+$; $-NH_2^+$.

Заряд функціональних груп компенсують *противойони*, які розташовані у отворах матриці. В залежності від йонів йонітів, здатних обмінюватися з зовнішнім середовищем, їх поділяють на катіоніти, аніоніти, амфоліти, які містять відповідно кислотні, основні та змішані функціональні групи. Процеси, що перебігають на йонітах можна записати так:



Спорідненість йонів до смоли зростає зі збільшенням заряду йонів та їх радіусів:

- в ряду йонів з різними зарядами: $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$;
- у ряду однозарядних йонів: $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$;
- у ряду двозарядних йонів: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$.

Важлива властивість йонітів – це йонообмінна здатність (ємність) та хімічна стійкість.

Йонний обмін відбувається в першу чергу з йонами більших розмірів (правило Траубе):



Обмінна ємність сорбенту умовно характеризується кількістю еквівалентів поглинутих йонів (ммоль) на 1 г сухого чи 1 мл набухлого йоніту. В звичайних умовах йоніти нерозчинні завдяки присутності в їх структурі поперечних зв'язків. Розчинник викликає набухання його зернин. Ступінь набухання залежить від властивостей йоніту та складу розчину.

Під ємністю йоніту розуміють кількісну міру його здатності поглинати йони з розчину. Розрізняють повну та обмінну ємність .

Повна ємність враховує загальну кількість йонів, що поглинаються та визначається кількістю активних функціональних груп, що входять до складу йоніту, та є сталою величиною.

В залежності від умов, в яких відбувається процес, розрізняють *статистичну обмінну ємність (СОЄ)*, *динамічну повну (ДОЄп)* та «до проскоку» (*ДОЄпр.*). *ДОЄпр* – ємність сорбенту до появи першої порції даного йону в елюаті (фільтраті). *ДОЄп* – ємність сорбенту до повного обміну йонітом йонів із розчину.

Робочу обмінну ємність (*ДОЄр*) визначають «до проскоку» йонів, що вилучають з розчину у фільтрат. Вона залежить від діаметру колонки, висоти шару, швидкості фільтрування, величини зернин йоніту тощо.

Динамічна обмінна ємність визначається фільтруванням розчину даного йона скрізь шар йоніта певної висоти. Фільтрування розчину крізь шар йоніту може продовжуватися до моменту отримання різної концентрації йона, що поглинається, у фільтраті (відпрацьованому розчині). Якщо фільтрування

продовжується до моменту повного вирівнювання концентрації йону, що поглинається, в початковому розчині та фільтраті, то говорять про *динамічну обмінну ємність повну (ДОО_п)*. Якщо фільтрування закінчується до появи «проскока» йона, що поглинається, тобто при концентрації його у фільтраті більше нульової величини, то говорять про *ДОО_{пр}*. За величину проскока звичайно приймають величину порядку 0,01 – 0,05 мг-екв/л; ммоль/л.

При статистичному способі розчин, що аналізують змішують з йонітом. Колбу з розчином струшують до тих пір, поки між розчином та смолою йоніта не встановлюється рівновага. На процес обміну йонів впливає кількість йоніту та заряд йонів ($\pm 4 > \pm 3 > \pm 2 > \pm 1$), що знаходяться в розбавленому розчині.

Експериментальна частина

Мета роботи: - експериментально оволодіти різними методами йонообмінної хроматографії:

- визначенням статичної обмінної ємності йонітів;
- визначенням динамічної об'ємної ємності «до проскоку» катіоніту;
- визначенням вмісту хлорид- та сульфат-іонів в розчині за допомогою катіоніту КУ-2;
- визначенням загальної твердості води за допомогою катіоніту КУ-2.

Підготовка йоніту до роботи

В кількісному аналізі застосовують скляні колонки висотою 200-300 мм та діаметром 10-20 мм, які мають в нижній частині дренажний устрій – фільтр з пористого скла чи пробку із скляної вати. Колонки заповнюють йонітами у вологому стані. Для цього сухий йоніт кладуть в склянку, заливають дистильованою водою та залишають на 30 хвилин для набухання зернин йоніту. Потім переносять йоніт в скляну колонку, яка заповнена на 1/3 тим же елюентом (розчинником), та дають рідині повільно злитися з колонки. Зернини йоніту осідають. Необхідно спостерігати, щоб в колонці над шаром йоніту зберігався шар елюенту (розчинника).

Регенерація йонітів

Після аналізу колонки з йонітом підлягають регенерації для видалення з нього залишків сполук, що аналізують. Попередня обробка йоніту передбачає його переведення з однієї форми в іншу.

Катіоніти переводять в H^+ -форму чи сольову Na^+ -форму, аніоніти в OH^- -форму. В процесі такої обробки йоніту змінюється його структура: стають більш досяжними його функціональні групи.

Для переведення катіоніту в H^+ -форму його промивають 3-5 разів розчином (2 н) хлоридної (соляної) кислоти ($C_H = 2$ моль/л), потім відмивають від кислоти дистильованою водою до нейтральної реакції за індикатором (метилоранжем). Для переведення катіоніту в сольову Na^+ -форму його

промивають розчином гідроксиду натрію. Надлишок реагенту вимивають водою.

Аніоніт переводять в OH^- -форму, промиваючи його 3-5 разів 2 М розчином гідроксиду натрію ($NaOH$), виготовленого на попередньо прокип'яченій воді. Потім промивають аніоніт кип'яченою дистильованою водою до повного видалення луку до нейтральної реакції за фенолфталеїном. Якщо треба перевести аніоніт в сольову форму, його промивають розчином відповідної кислоти чи її солі. Надлишок реагенту вимивають водою. Сольова форма сильно основних йонітів більш стійка. Солі слабо основних йонітів можуть частково розкладатися.

Устаткування, посуд: технохімічні терези, штатив з йонообмінною колонкою, бюретки (25, 50 мл) – 2 шт, конічні колби (200 - 250 мл) – 6 шт, піпетки (25 та 10 мл) – по 2 шт; мірні циліндри (25 мл) - 5 шт, шпатель.

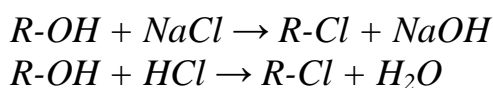
Розчини: хлориду натрію (0,1 н), хлоридної кислоти (0,1 н), гідроксиду натрію (0,1 н), аніоніт в OH^- -формі, метилоранжу (0,1%), катіоніт КУ – 2 в H^+ -формі, розчин (0,05 н) хлориду кальцію, розчин сульфату магнію (2-5 мг-екв/л), розчин аміачного буфера (pH 8-10), індикатор еріохром чорний Т, стандартизовані розчини гідроксиду натрію (0,05 н) та хлороводневої (соляної) кислоти (2 н), стандартизовані розчини гідроксиду натрію $NaOH$ (0,1 н), хромату калію K_2CrO_4 (0,1%), нітрату срібла $AgNO_3$ (0,02 н).

Дослід 1. **Визначення статистичної обмінної ємності аніоніту**

Принцип методу

Статистичним методом визначають: 1) повну обмінну ємність, яка визначається кількістю функціональних груп, які входять до складу йонообмінної смоли, та є сталою величиною. Вона відповідає стану граничного насичення всіх придатних до йонного обміну йоногенних груп; 2) обмінну ємність за окремими однотиповими групами; 3) рівноважну обмінну ємність, яка залежить від різних чинників, і не є сталою величиною.

Сутність досліду – обмін йонів розчину на йони йонообмінника в статичних умовах та визначення кількості обмінних йонів титриметричним методом.



Хід визначення: зважують на технохімічних терезах два навішування (по 1 г) набухлого аніоніту та поміщають їх в конічні колби (250 мл). В одну колбу додають 100 мл 0,1 н розчину $NaCl$, в іншу колбу – 100 мл 0,1 н розчину HCl . Колби закривають пробками та залишають на 2 години, періодично їх обережно збовтують.

Потім відбирають піпеткою 25 мл (10 мл) розчину та титрують розчин $NaCl$ в присутності метилоранжу розчином хлоридної кислоти (0,1 н), а розчин HCl – розчином гідроксиду натрію (0,1 н). Титрування повторюють 2-3 рази та

для розрахунків беруть середній результат (мл). Статистичну обмінну ємність (COE) в ммоль/г розраховують за формулами

$$COE_{HCl} = \frac{[C_n(HCl) \cdot V(HCl) - C_n(NaOH) \cdot V(NaOH)]}{1000 \cdot V_a \cdot m} \cdot 1000,$$

$$COE_{NaOH} = \frac{[C_n(HCl) \cdot V(HCl) \cdot V(NaOH)]}{1000 \cdot V_a \cdot m} \cdot 1000$$

де $C_n(HCl)$ – молярна концентрація еквівалента розчину HCl , моль/л;

$C_n(NaOH)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $NaOH$, моль/л;

$V(HCl)$, $V(NaOH)$ – відповідно об'єми розчинів HCl та $NaOH$, які витрачені на титрування, мл;

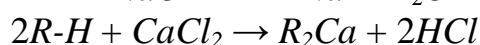
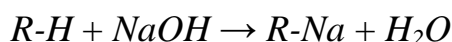
V_a – об'єм аликвоти розчину, взятого для титрування, мл;

m – маса йоніту, г.

Дослід 2. *Визначення статистичної обмінної ємності катіоніту*

Принцип методу

полягає в обміні йонів розчину на йони катіоніту в статистичних умовах відповідно рівнянням



з послідуєчим визначенням йонів, які виділилися в кількостях, еквівалентним йонам Na^+ та Ca^{2+} титриметричним методам.

Хід визначення: на технохімічних терезах зважують два навішування (по 1 г) попередньо підготовленого катіоніту та поміщають їх в конічні колби (250 мл). потім в одну колбу додають 100 мл розчину (0,05 н) хлориду кальцію ($CaCl_2$), а в іншу – 10 мл розчину (0,1 н) гідроксиду натрію. Колби залишають стояти 2 години, періодично обережно збовтують їх. Потім з колб відбирають піпеткою по 25 (10) мл розчинів та титрують в присутності метилоранжу: 1) розчин хлориду кальцію – розчином гідроксиду натрію до жовтого кольору; 2) розчин їдкою натру – розчином хлоридної (соляної) кислоти до рожевого кольору.

Кожне титрування повторюють 2-3 рази та беруть середній результат (мл).

Статистичну об'ємну ємність (COE) в ммоль/г розраховують за формулами

$$COE_{NaOH} = \left[\frac{C_n(NaOH) \cdot V(NaOH) - C_n(HCl) \cdot V(HCl)}{V_{a1} \cdot 1000 \cdot V_{a2} \cdot m} \right] \cdot 1000,$$

де $C_n(HCl)$ – молярна концентрація еквівалента розчину HCl , моль/л;

$C_n(NaOH)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $NaOH$, моль/л;

$V(HCl)$ – об'єм розчину HCl , витрачений на титрування, мл;

$V_{a1,2}$ – об'єм аликвоти розчину, взятого для титрування, мл;

m – маса катіоніту, г.

$$COE_{CaCl_2} = \frac{[C_n(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot V(CaCl_2)]}{1000 \cdot V_a \cdot m} \cdot 1000,$$

де $C_n(NaOH)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $NaOH$, моль/дм³;

$V(NaOH)$ – об'єм розчину $NaOH$, витраченого на титрування, мл;

V_a – об'єм аліквоти розчину, взятого для титрування, мл;

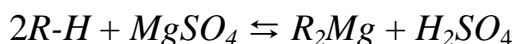
m – маса катіоніту, г.

Дослід 3. *Визначення динамічної обмінної ємності катіоніту*

Принцип методу

Метод визначення динамічної обмінної ємності «до проскока» (DOE_{np}) заснований на фіксації моменту появи слідів йонів в пробі фільтрату при фільтруванні розчину з цим йоном крізь колонку з йонітом.

Процес обміну в системі катіоніт в H^+ -формі та сульфат магнію відбувається за рівнянням



Визначення DOE_{np} «проскоку» йону магнію відбувається колориметричним методом в присутності індикатора еріохром чорний Т за зміною кольору з блакитного (у відсутності Mg^{2+}) до малинового (в присутності Mg^{2+}).

Хід визначення: крізь колонку з катіонітом фільтрують 200 мл розчину сульфату магнію зі швидкістю 7-10 мл/хв. Фільтрат збирають порціями у 5 мірних циліндрів (25 мл). Визначення йонів магнію проводять в конічній колбі, куди переносять порцію (25 мл) фільтрату, додають 5 мл аміачного буферного розчину (pH 8-10) та сухого індикатора еріохром чорного Т на кінчику шпателя. У відсутності йонів магнію в фільтраті розчин забарвлюється в блакитний колір. Якщо з'являються сліди йонів магнію в фільтраті, відбувається зміна кольору розчину з блакитного на малиновий. Об'єм фільтрату «до проскока» (V_{p-ny}) визначають за сумою об'ємів проб (в дм³) профільтрованого розчину $MgSO_4$, включаючи пробу, в якій був знайдений йон Mg^{2+} .

Розрахунок динамічної об'ємної ємності «до проскока» (DOE_{np} в мг-екв/л, ммоль/л) відбувається за формулою

$$DOE_{np} = \frac{C_n(MgSO_4) \cdot V_{p-ny}}{V_k},$$

де $C_n(MgSO_4)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $MgSO_4$, мг-екв/л;

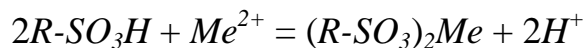
V_{p-ny} – об'єм фільтрата «до проскока», дм³;

V_k – об'єм набухлого катіоніту, дм³.

Дослід 4. *Визначення загальної твердості води за допомогою катіоніту КУ - 2*

Принцип методу

Катіони дво-, тризарядних йонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), які обумовлюють загальну твердість води, вступають в реакцію йонного обміну відповідно схеми



Концентрація йонів водню (H^+), які виділилися, може бути визначена кислотно-основним титруванням.

Хід визначення: Досліджувану воду (розчин) отримують в мірній колбі та доводять до об'єму 50 мл дистильованою водою, ретельно перемішують. Піпеткою відбирають 10 мл цього розчину та пропускають його крізь колонку з катіонітом в H^+ -формі. Потім колонку промивають дистильованою водою порціями по 10 мл (всього 60-100 мл) до нейтральної реакції за метилоранжем. Елюат, розчин, що витік з колонки, та промивні води збирають в конічну колбу та титрують порціями по 25 (10) мл розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну (2-3 краплі) до забарвлення в рожевий колір. Титрування повторюють 3 рази та беруть значення середнього об'єму $NaOH$ (мл), який пішов на титрування.

Твердість води (ммоль/л) розраховують за формулою

$$T_{заг} = \frac{V(NaOH) \cdot C_n(NaOH) \cdot 1000}{V_a},$$

де $V(NaOH)$ – середній об'єм розчину $NaOH$, витраченого на титрування, мл;

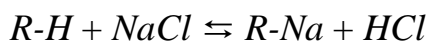
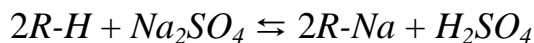
$C_n(NaOH)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $NaOH$, моль/л;

V_a – об'єм аліквоти розчину, взятого для титрування, мл.

Дослід 5. *Визначення вмісту хлорид- та сульфат-іонів в розчині за допомогою катіоніту КУ – 2*

Принцип методу

Сутність роботи полягає в обміні йонів розчину з йонами йонообмінної смоли катіоніту відповідно рівнянням



та наступним визначенням хлорид-іонів кислотно-основним титруванням за методом Мора.

Хід визначення: Досліджуваний розчин (50 мл), який містить хлорид- та сульфат-іони, кількісно переносять до колонки з катіонітом та пропускають зі швидкістю 10 мл/хв. Потім колонку промивають дистильованою водою

порціями по 10 мл до нейтральної реакції за метилоранжем. Розчин та промивні води збирають в мірну колбу (100 мл), доводять розчин до відповідного об'єму дистильованою водою та перемішують.

Потім відбирають піпеткою 10 мл цього розчину, переносять в конічну колбу та титрують розчином гідроксиду натрію (0,1 н) в присутності фенолфталеїну до рожевого кольору. Визначення повторюють 3 рази.

Другу порцію фільтрату відбирають піпеткою з мірної колби в конічну колбу та визначають хлорид-іон за способом Мора. В цю же колбу з бюретки додають стільки ж мілілітрів розчину луку, скільки його витрачено в попередньому титруванні. Це потрібно для нейтралізації розчину, так як визначення хлоридів за способом Мора проводять в нейтральному чи слабо лужному середовищі.

Потім додають 4-5 крапель хромату калію K_2CrO_4 та титрують розчином нітрату срібла $AgNO_3$ (0,02 н), до появи цегляно-червоного осаду. Титрування повторюють 3 рази.

Масу хлорид-іонів в (г) розраховують за формулою

$$m(Cl^-) = \frac{V(AgNO_3) \cdot C_n(AgNO_3) \cdot M_{екв}(Cl^-) \cdot V_{p-ny}}{1000 \cdot V_a},$$

де $V(AgNO_3)$ – об'єм розчину $AgNO_3$, витраченого на титрування, мл;

$C_n(AgNO_3)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $AgNO_3$, моль/л;

$M_{екв}(Cl^-)$ – молярна маса еквівалента йона Cl^- , яка дорівнює 35,5 г/моль;

V_{p-ny} – об'єм розчину в мірній колбі, мл;

V_a – об'єм аліквоти розчину, взятого для титрування, мл.

Масу сульфат-іонів (г) визначають за формулою

$$m(SO_4^{2-}) = \frac{[C_n(NaOH) \cdot V(NaOH) - C_n(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)] \cdot M_{екв}(SO_4^{2-}) \cdot V_{p-ny}}{1000 \cdot V_a},$$

де $V(NaOH)$ – об'єм розчину $NaOH$, витраченого на титрування, мл;

$C_n(NaOH)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $NaOH$, моль/л;

$C_n(AgNO_3)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $AgNO_3$, моль/л;

$V(AgNO_3)$ – об'єм розчину $AgNO_3$, витраченого на титрування, мл;

$M_{екв}(SO_4^{2-})$ – молярна маса еквівалента йона SO_4^{2-} , яка дорівнює 48 г/моль;

V_{p-ny} – об'єм розчину в мірній колбі, мл;

V_a – об'єм аліквоти розчину, взятого для титрування, мл.

Запитання до самоконтролю

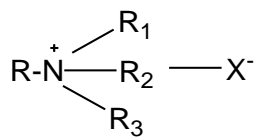
1. Дати визначення методу «йонообмінна хроматографія» та вказати принцип його дії.
2. Для яких цілей застосовується йонообмінна хроматографія, які її різновиди?
3. Які природні матеріали виявляють властивості йонітів, в чому їх недолік?
4. Вказати найпоширені сучасні йоніти, їх структуру.
5. За якими функціональними групами розрізняються катіоніти, аніоніти, амфоліти?
6. Вказати спорідненість до йогенної смоли йонітів.
7. Як розмір йонів впливає на йонний обмін? Правило Траубе.
8. Що розуміють під обмінною ємністю сорбенту? Що вона характеризує?
9. Як розрізняють обмінну ємність сорбентів?
10. Чим відрізняються статична обмінна ємність (COE), динамічна обмінна ємність (DOE_n), динамічна обмінна ємність до «проскоку» (DOE_{np})?
11. Як визначають COE , DOE_{np} , DOE_n ?
12. Які процеси відбуваються при взаємодії розчинів з катіонітами, аніонами, амфолітами? Які йони при цьому з йонітів вимиваються?
13. Як підготувати йоніт до роботи та регенерувати його після роботи?
14. Вказати принцип методу визначення COE аніоніту та формули, за якими визначається COE .
15. Вказати принцип методу визначення COE катіоніту та формули до її розрахунку.
16. В чому полягає принцип методу визначення динамічної обмінної ємності катіоніту «до проскоку» та як DOE_{np} розраховується?
17. Як визначають загальну твердість води йонообмінним способом?
18. На чому засновано сумісне визначення хлорид- та сульфат-іонів в розчині? Вказати послідовність цього визначення.
19. Вказати принцип визначення сульфат-іонів при сумісній присутності Cl^- та SO_4^{2-} . Як їх (SO_4^{2-}) визначають?
20. Яке основне завдання йонообмінної хроматографії ?

4.3 «Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР)»

СПАР – велика група сполук, які відносяться до різних хімічних класів. Молекули поверхнево-активних речовин (**ПАР**) складаються з малополярного радикалу (алкіл-, алкіларил- тощо) та з однієї чи декілька полярних груп. В залежності від властивостей, які виявляються при розчиненні у воді, **ПАР** поділяються на аніоноактивні, катіоноактивні, нейоногенні.

Аніоноактивні речовини є найбільшою частиною **СПАР**, які в водному розчині йонізуються з утворенням негативно заряджених йонів. До них належать алкілсульфати $R-OSO_3-Me$ (солі складних етерів спиртів та сірчаної кислоти) та алкіл- і арилсульфонати $R-SO_3-Me$ (солі відповідних сульфокислот). Радикал **R** може бути алкільними, алкіларильним, алкілнафтільним та мати подвійні зв'язки та функціональні групи.

Катіоноактивні СПАР – речовини, які в водних розчинах йонізуються з утворенням позитивно заряджених органічних йонів. До них належать четвертичні амонійні солі

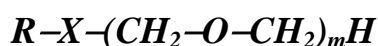


де **R** – вуглеводневий радикал з прямим ланцюгом, що містить 12-18 атомів водню;

R_1, R_2, R_3 – метил-, етил- чи бензильні групи;

X^- – атом хлору, бром, йоду чи залишок метил- або етилсульфата.

Нейоногенні СПАР – речовини, що в водних розчинах не утворюють йонів. Це продукти конденсації оксиду етилену зі спиртами, фенолами чи карбоновими кислотами. Загальна формула їх має вигляд



де **R** – алкільний радикал;

X – атом кисню, сірки чи функціональна група $-COO^-$; $-CONH^-$ тощо.

Нейоногенні **ПАР** – активна частина синтетичних миючих речовин.

Лабораторна робота № 14

«ВИЗНАЧЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН»

Мета роботи: – вивчити кількісні методи виявлення **СПАР**, їх межі гранично допустимої концентрації (ГДК).

Загальні положення

В водоймища **СПАР** потрапляють з побутовими та промисловими стічними водами. Вони застосовуються для виготовлення миючих та чистячих речовин, що використовуються при очищення нафтоналивних судин, залізничних вагонів, пранні, хімічної чистки, при виробництві синтетичного каучуку,

хімічних волокон, пластмас, в будівництві та при металообробці, в сільському господарстві.

В слабкозабруднених водах *СПАР* міститься в $10^{-3} - 10^{-2}$ мг/л, в дуже забруднених водоймищах – від $10^{-1} - n \cdot 10$ мг/л. Біохімічні процеси окиснення – головний чинник зниження концентрації *СПАР* в поверхневих водах. Швидкість процесів залежить від будови *СПАР*, температури води, *pH*, вмісту зважених речовин тощо.

При зниженні температури швидкість процесів окиснення знижується. Слабколужне та нейтральне середовище сприяє процесам самоочищення. *СПАР* адсорбуються зваженими речовинами, донними мулами, які в аеробних умовах своєю мікрофлорою окиснюють ці поллютанти.

Потрапляючи в водоймище, значна кількість *СПАР* утворює досить стійкі піни, які значно впливають на хіміко-біологічний стан вод, гнітюче діють на гідробіонти при концентраціях 0,4 мг/л. При вмісті 0,4 – 3 мг/л *СПАР* вода має гіркий присмак та помітний мильно-керосиновий запах. *СПАР* зменшують поверхневий натяг води, гальмують процеси мінералізації органічних речовин та впливають на кисневий і температурний режим водоймищ, перешкоджаючи розчиненню кисню з повітря, що дуже небезпечно.

Гранично допустимі концентрації (ГДК) різних *СПАР* становлять 0,1 – 2 мг/л.

При відборі проб слід запобігати попаданню піни до вода. Так як *СПАР* – нестійкий компонент, то визначення проводять після відбору проби. Пробу можна законсервувати доданням 2 – 4 мл хлороформу на 1 л досліджуваної води, яку можна зберігати при 3 – 5 °С до 2 – 3 діб.

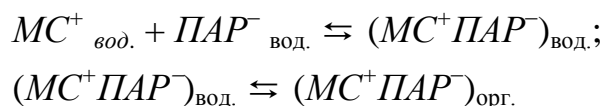
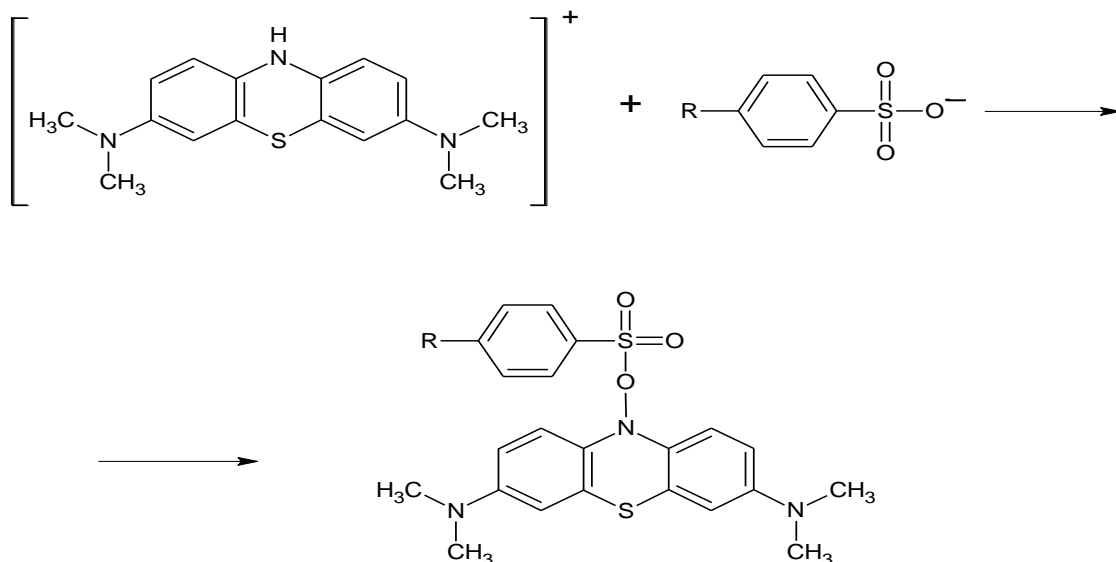
Експериментальна частина

Мета роботи: – вивчити кількісні методи виявлення *СПАР*, їх межі гранично допустимої концентрації (ГДК).

Дослід 1. ***Визначення сумарного вмісту аніоноактивних речовин з метиленовим синім (експрес-метод)***

Принцип методу

Для визначення в забруднених водах аніоноактивних *СПАР* застосовують екстракційно-фотометричні методи, які засновані на утворенні йонних асоціатів поверхнево-активного аніону з катіонами основних барвників. Найпоширеніший в аналізі вод є фотометричний метод з метиленовим синім (MC^+).



Метод заснований на утворенні забарвленого синього комплексу аніоноактивних речовин з метиленовим синім, який екстрагується хлороформом. Екстракт фотометриують (вимірюють оптичну густина) при $\lambda = 650$ нм.

Лінійна залежність між оптичною густиною (D) розчинів та концентрацією $СПАР$ зберігається в межах від 15 до 250 мкг/л. Мінімальна концентрація визначення $СПАР$ становить 15 мкг/л.

Фотометричне визначення з метиленовим синім дає загальний вміст аніоноактивних речовин.

Найчастіше визначають сумарний вміст аніонних поверхнево-активних речовин ($ПАР$).

Якщо у водоймище потрапляє одна відома речовина, то розрахунок ведуть за нею і враховують величину відповідного нормативу. Якщо ж у водоймище скидається декілька аніоноактивних $ПАР$ або склад їх невідомий, то розрахунок ведуть за речовиною, що має найменший норматив, – 0,1 мг/дм³.

ГДК у воді водоймищ для більшості аніоноактивних речовин становить 0,5 мг/дм³.

Прилади, посуд, реактиви. ФЕК, мірні колби місткістю 100 см³, градуйовані піпетки на 5 см³, градуйовані пробірки з притертими пробками на 25-30 см³ (або розподільні воронки), пробірки скляні з пробками, штативи для пробірок, воронки для фільтрування, фільтри паперові.

Розчин пероксиду водню ($\omega = 3\%$) свіжевиготовлений; фосфатний буферний розчин $pH = 10$; розчин гідроксиду натрію, $C_{\text{H}}(NaOH) = 0,1$ моль/дм³; нейтральний розчин метиленового синього у дистильованій воді (175 г/дм³); хлороформ; розчин сірчаної кислоти ($\omega = 3\%$).

Стандартні розчини ПАР. Чисті речовини лаурилсульфонат натрію $C_{12}H_{25}SO_2Na$ або лаурилсульфат натрію $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.

Основний розчин – 0,1 мг/см³. Розчин стійкий протягом 1 місяця при $t = 3^\circ C$.

Робочий розчин – 0,01 мг/см³. Застосовують свіжевикотвореним.

Хід аналізу. У колориметричну пробірку (або розподільну воронку) місткістю 25-30 см³ вносять 10 см³ досліджуваної води і послідовно додають 1 см³ H_2O_2 ($\omega = 3\%$), 1 см³ фосфатного буферного розчину, 1 см³ метиленового синього. Після додавання кожного реактиву розчин перемішують. Потім наливають 3 см³ хлороформу, обережно перемішують на протязі **1 хв**, підливають 1 см³ H_2SO_4 ($\omega = 0,3\%$), знову перемішують **1 хв**. Після розділення шарів забарвлений хлороформний шар переносять в суху пробірку і визначають кількість ПАР на ФЕК з червоним світлофільтром ($\lambda = 650$ нм) у кюветі з $l = 1$ см щодо холостого досліду з дистильованою водою.

Концентрацію аніонного ПАР знаходять за градуювальним графіком.

Побудова градуювального графіка.

У ряд колориметричних пробірок або розподільних воронки місткістю 25-30 см³ вносять 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 см³ стандартного розчину ПАР, що відповідає концентраціям ПАР 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 мг/дм³, розбавляють до 10 см³ дистильованою водою і обробляють також, як і при дослідженні проби.

Для візуального визначення шкала стійка 2-3 дні при зберіганні в холодильнику. При фотометричному визначенні будують градуювальний графік в координатах оптична густина (D)– концентрація (C) ПАР (мг/дм³).

Розрахунок вмісту лаурилсульфонату натрію (x) в мг/л визначають за формулою

$$x = \frac{C \cdot V_1}{V_2},$$

де C – концентрація ПАР, знайдена за градуювальним графіком, мг/л;

V_1, V_2 – об'єми (см³) хлороформного екстракту та проби води, взятої до визначення.

Дослід 2. Визначення вмісту катіоноактивної миючої речовини з метиленовим синім.

Принцип методу

З огляду токсичності катіоноактивні речовини менш поширені. До них належать, наприклад, гідроксиди тетраалкіламонію з різними алкільними групами. Катіоноактивні ПАР входять до складу дезінфікуючих засобів (мил) та містяться в стічних водах підприємств, з якими потрапляють до водоймищ.

Для визначення катіоноактивних миючих речовин застосовують об'ємний метод, яким можна аналізувати води, що містять катіоноактивні речовини в концентраціях більших ніж 5 мг/л.

Проби не консервують, відбирають у скляні бутилі.

Визначення засновано на реакції бромиду тетраалкіламонію ($[C_{13}H_{33}(CH_3)_3N]Br$ – бромід цетилтриметиламонію – ЦТАБ) з алкілсульфонатом (лаурилсульфонатом натрію $C_{12}H_{25}SO_2Na$), продуктом якої є малодисоційовані солі.

Титрують розчином лаурилсульфоната натрію. Закінчують титрування з появою в органічній фазі (хлороформу) синього забарвлення комплексу лаурилсульфоната з метиленовим синім. Цим методом можна визначити катіоноактивну миючу речовину в концентрації 1 мг/дм³ і більше.

Прилади, посуд, реактиви: ФЕК, мірні колби місткістю 50 см³ (5 шт); 100 см³ (3 шт). Мікробюретка з ціною поділки 0,01 см³.

1. *Сірчана кислота* (5 н). Змішують 140 см³ концентрованої H_2SO_4 (чда) з 800 см³ дистильованої води та після охолодження доводять до 1 дм³.
2. *Метиленовий синій* 0,035% розчин. Розчиняють 0,35 г метиленового синього в 1 дм³ 0,01 н розчину сірчаної кислоти (0,3 см³ концентрованої H_2SO_4 (чда) в 1 дм³ дистильованої води).
3. *Хлороформ* (чда).
4. *Буферний розчин* фосфатний. 91 г KH_2PO_4 (чда) і 94,7 г NaH_2PO_4 (чда) розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм до 1 дм³.
5. *Лаурилсульфонат натрію*, 0,01 М титрований розчин. Розчиняють 2,88 г лаурилсульфоната натрію (чда) в дистильованій воді та доводять до 1 дм³. застосовують завжди свіжевиготовлений розчин.
6. *Бромід цетилтриметиламонію (ЦТАБ)*, стандартний розчин. Розчиняють 0,20 г ЦТАБ (чда) в дистильованій воді та доводять до 1 дм³; 1 см³ містить 0,20 мг ЦТАБ.

Хід аналізу: В мірну колбу місткістю 100 см³ з пробкою наливають 50 см³ досліджуваної води чи розведеної води, яка містить від 0,25 до 2,5 мг катіоноактивної речовини.

Потім додають 1 см³ сірчаної кислоти, 5 см³ розчину метиленового синього, 10 см³ хлороформу та об'єм доводять до мітки, закривають пробкою та збовтують.

Титрують 0,01 М розчином лаурилсульфоната натрію, додають його по краплям з мікробюретки з ціною поділки 0,01 см³ до появи синього забарвлення у шарі хлороформу. Титрування повторюють до одержання схожого результату. Об'єм усереднюють та вилучають з нього об'єм розчину, який пішов на титрування холостого визначення з дистильованою водою.

Вміст ЦТАБ в пробі знаходять за градуювальним графіком.

Побудова градувального графіка

В мірні колби об'ємом 50 см³ вносять 1,0; 2,5; 5,0; 10 мл стандартного розчину ЦТАБ, що відповідає концентрації 4; 10 ; 20; 40 мг ЦТАБ в 1 дм³. Додають 1 см³ сірчаної кислоти, 5 см³ розчину метиленового синього, 10 см³ хлороформу та доводять дистильованою водою об'єм до мітки 50 см³. Титрують 0,01 М розчином лаурилсульфоната натрію до появи синього забарвлення.

З кожного об'єму розчину лаурилсульфоната натрію, що пішов на титрування стандартного розчину, вилучають його об'єм, який був витрачений на холосте визначення. За одержаними результатами будують графік в координатах концентрація (С) – об'єм титранту (V).

Вміст катіоноактивних миючих речовин (x) в перерахунку на ЦТАБ в мг/л визначають за формулою

$$x = \frac{C \cdot 50}{V_{H_2O}},$$

де С – концентрація ПАР, знайдена за градувальним графіком, мг/л;

V_{H_2O} – об'єм досліджуваної початкової проби, см³;

50 – об'єм, до якого розведена проба, см³.

Дослід 3. *Визначення вмісту нейногенних речовин.*

Колориметричний метод з роданокобальтатом амонію можна застосовувати безпосередньо для визначення нейногенних миючих речовин в стічних водах з високим їхнім вмістом, а після випаровування проби – для аналізу вод з низьким вмістом цих речовин.

Проби не консервують, відбір проводять в скляні бутілі. Результати визначають в міліграмах на 1 л сполуки Сольвасол О (1 молекули лаурилового спирту (C₁₂H₂₅ОН) з 20 молекулами оксиду етилену) чи близького за складом препарату ОС-20 (1 молекула октадецилового спирту (C₁₈H₃₇ОН) з 20 молекулами оксиду етилену).

Принцип методу

Нейногенні миючі речовини реагують з роданокобальтатом амонію, утворюючи комплексні сполуки синього кольору, які розчинні у хлороформі. Роданокобальтат амонію в хлороформі нерозчинний. Без зміни об'єму проби можна визначити від 100 мг нейногенних речовин в 1 л. При малому вмісті цих речовин пробу попередньо випаровують.

Прилади, посуд, реактиви: ФЕК, кювети (l = 1 см), мірні колби місткістю 50 см³ та 25 см³ (по 5 – 7 шт), розподільні воронки місткістю 50 або 100 см³.

1. *Роданокобальтат амонію*. Розчиняють 15 г нітрату кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (чда) та 100 г роданіду амонію NH_4SCN (чда) в дистильованій воді і розбавляють до 500 см^3 .

2. *Хлороформ* (чда).

3. *Сольвасол О* (чи ОС-20), стандартний розчин. Розчиняють 200 г сольвасола О (чи ОС-20) в дистильованій воді та розбавляють до 1 л. 1 см^3 цього розчину містить 2,00 мг стандартної речовини.

Хід аналізу. В розподільну воронку відбирають 20 см^3 розчину роданокобальтату амонію, додають 5 см^3 досліджуваної води з вмістом нейоногенних речовин від 0,5 до 10 мг та 5 мл хлороформу. Збовтують на протязі **1 хв** та дають відстоятися суміші **1 хв**.

Після розподілу шарів суміші шар хлороформу зливають в мірну колбу ємністю 25 см^3 , одночасно фільтрують його крізь вату, змочену хлороформом.

Екстракцію повторюють 3 – 4 рази, кожен раз додають по 4 мл хлороформу. Екстракти збирають в ту саму колбу (25 см^3). Колбу з екстрактом поміщають в водяну баню з температурою $20 \text{ }^\circ\text{C}$ на 5 хв. Потім доводять хлороформом екстракт до мітки та перемішують. Вимірюють оптичну густину екстракту ($\lambda = 620 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$). З отриманої величини віднімають значення оптичної густини холостого досліду з дистильованою водою, та знаходять вміст нейоногенної речовини за градуювальним графіком.

При низькому вмісті нейоногенних речовин в досліджуваній воді пробу випаровують в фарфоровій чашці до сухого стану. Осад обробляють 1 см^3 етилового спирту, обмиваючи всю внутрішню поверхню чашки, та зливають розчин в розподільну воронку з $4 - 5 \text{ см}^3$ дистильованої води.

Побудова градуювального графіку

В мірні колби об'ємом 50 см^3 відбирають 0; 1,0; 2,5; 5; 10; 20 см^3 стандартного розчину та доводять до мітки дистильованою водою. Виготовлені розчини містять 0; 40; 100; 200; 400; 800 мг стандартної речовини в 1 л. З цих розчинів відбирають по 5 мл, переносять в розподільні воронки з 20 мл роданокобальтату амонію, додають по 5 мл хлороформу. Далі обробляють як пробу.

Вимірюють оптичну густину ($\lambda = 620 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$). З результатів вилучають значення холостої проби (для дистильованої води) та будують графік в координатах: оптична густина (D) – концентрація (C) стандартної речовини.

Вміст нейоногенних речовин в розрахунку на сольвасол О чи ОС-20 (x) в мг/л визначають за формулою

$$x = \frac{C \cdot 5}{V},$$

де C – концентрація речовини за градуювальним графіком, мг/л;

V – об'єм проби, яка взята для аналізу, см^3 ;

5 – об'єм розчину, який взятий для визначення, см^3 .

Дослід 4. *Визначення пінності води*

Вміст СПАР з точністю до 1% можна проводити за ступенем пінності води у діапазоні $pH = 6 - 8$.

За допомогою універсального лакмусового паперу визначають pH проби. У випадку необхідності коректують pH , використовуючи розчини HCl ($C_H(HCl) = 0,01$ моль/л) чи $NaOH$ ($C_H(NaOH) = 0,01$ моль/л).

Підготовлену пробу води об'ємом 10 см^3 наливають у мірний циліндр, закривають його пробкою та енергійно збовтують на протязі **30 хв**. Піні дають відстоятися у циліндрі на протязі **1 хв** та вимірюють висоту стовпчика піни (h). Вміст *СПАР* знаходять за градувальним графіком.

Для побудови градувального графіку готують серію стандартних розчинів з концентрацією *СПАР* у межах $0,01 - 0,1 \text{ г/дм}^3$. Вимірюють висоту стовпчика піни для кожного розчину як вказано вище. За отриманими даними будують градувальний графік в координатах: висота піни h – концентрація C (*СПАР*) (г/дм^3).

Вміст *ПАР* визначають в г/дм^3 за формулою

$$x = \frac{C \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad \text{чи} \quad x = C \cdot 100$$

де C – концентрація *ПАР*, знайдена за градувальним графіком, мг/л ;

V – об'єм води, см^3 ;

Запитання до самоконтролю

1. На які групи поділяються синтетичні поверхнево-активні речовини?
2. Як впливає додання *ПАР* на поверхневий натяг рідини?
3. В чому полягає принцип методу визначення аніоноактивних речовин?
4. За яким методом визначають катіоноактивні миючі речовини?
5. Яку роль відіграє метиленовий синій у визначенні *СПАР*?
6. Чим відрізняється поведінка лаурилсульфоната натрію при визначенні катіоноактивних та аніоноактивних речовин?
7. Які сполуки належать до нейоногенних речовин? Як їх визначають?
8. Пояснити принцип методу визначення катіоноактивних речовин.
9. Записати пропис визначення аніоноактивних речовин.
10. Записати пропис визначення катіоноактивних речовин.
11. Які сполуки відносяться до аніоноактивних речовин? Яка їх будова? Який їхній заряд в водних розчинах?
12. Визначити будову, заряд сполук, що відповідають катіоноактивним речовинам.
13. Якими сполуками представлені нейоногенні речовини?
14. Який вміст *СПАР* в слабко лужних та дуже забруднених водоймищах? Які складові цих забруднень?
15. Як відбувається самоочищення водоймищ? Які чинники впливають на зниження вмісту *СПАР*?
16. Як *СПАР* впливають на хіміко-біологічний стан водоймищ?
17. Вказати гранично допустимі концентрації (ГДК) різних *СПАР*?
18. Які *СПАР* найбільш токсичні? Чому?
19. В якому середовищі визначається найбільша стійкість *СПАР*?
20. Якими методами визначають вміст *СПАР*? При якій довжині хвилі вимірюють світлопоглинання? В якому діапазоні?

Список рекомендованой литературы

Основна

1. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. «Руководство по химическому анализу вод суши» - Л.: Гидрометиздат, 1973. - 270с.
2. Новиков Ю.В. и др.. Методы исследования качества воды. –М.: Медицина 1990. - 399с.
3. Набиванець Б. І., Сухан В.В., Калібіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – К.: Либідь, 1996. – 303с.
4. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. М.: Химия, 1990. - 846с.
5. Унифицированные методы анализа вод./Под общей редакцией д.х.н. проф. Ю.Ю. Лурье – М., Химия, 1971, 375 с.

Додаткова

1. Руководство по морским гидрохимическим исследованиям /Под редакцией Л.К. Блинова. –М.: Гидрометиздат, 1959г. -256с.
2. Практикум по общей и неорганической химии. /Под редакцией Н.Н. Павлова , С.В. Петрова. – М.: Высш. шк., 1986. - 296с.
3. Линх А.А. Справочник по санитарно-гигиеническим исследованиям. – М.: Медицина, 1973. - 440с.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии.- Л.: Химия, 1988. - 272с.
5. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Качественный анализ. – М.: Химия, 1981. - 416с.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДЛЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
З ДИСЦИПЛІНИ «ГІДРОХІМІЯ»

УКЛАДАЧІ ГЕРАСИМЕНКО ГАЛИНА ІВАНІВНА,
ДОЦ., К.Х.Н.

ГРИБ КАТЕРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА,
ЗАВ. ЛАБОРАТОРІЄЮ

Підп. до друку _____ Формат _____ Папір _____
Умовн. друк. арк. _____ Тираж _____ Зам. № _____

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет,
65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15

ГІДРОХІМІЯ. ПРАКТИКУМ

Збірник методичних вказівок для лабораторних робіт
з дисципліни «Гідрохімія»

УКЛАДАЧІ: ГЕРАСИМЕНКО ГАЛИНА ІВАНІВНА,
ДОЦ., К.Х.Н

ГРИБ КАТЕРИНА ОЛЕКСАНДРІВНА,
ЗАВ. ЛАБОРАТОРІЄЮ

Підписано до друку 30.07.2010. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 8,37.
Тираж 50 прим. Зам. № 228.

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет,
65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15

Друкарня видавництва «Екологія»
65045, м. Одеса, вул. Базарна, 106
Тел.: (0482) 33-07-18, 37-07-95, 37-14-25