

**Національний університет біоресурсів і
природокористування України**

Кафедра аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води

СПЕЦПРАКТИКУМ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

**(аналіз стічних та технологічних вод;
аналіз невідомої речовини)**



НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК
для студентів спеціальності
162 Біотехнології та біоінженерія

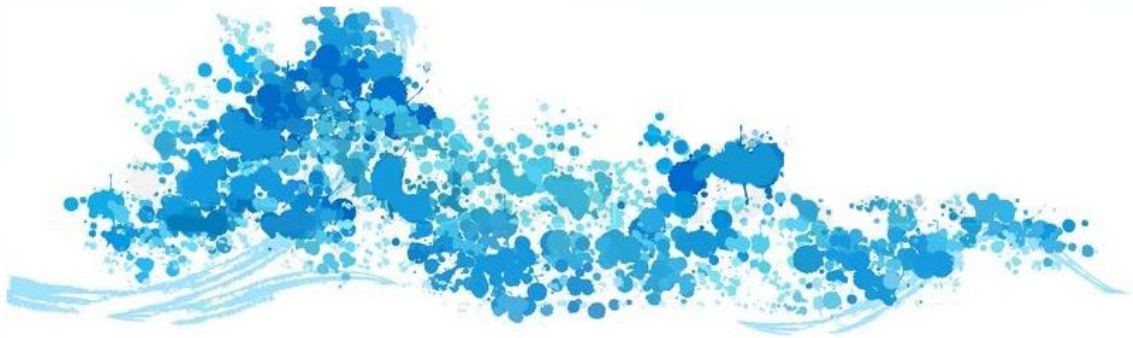
Київ – 2024

В. А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Т. І. Ущипівська,
Р. В. Лаврик, Т.К. Панчук, О.О. Кравченко

**СПЕЦПРАКТИКУМ
З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ
(аналіз стічних та технологічних вод;
аналіз невідомої речовини)**

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для студентів спеціальностей - 162 Біотехнологія і біоінженерія
101 Екологія



Київ 2024

УДК 378.4:543.06:504.064:628.3

ББК 24.4я73

К 55

Рекомендовано вченою радою Національного університету біоресурсів і природокористування України (протокол № __ від _____).

Рецензенти:

Тананайко О.Ю., доктор хімічних наук, доцент (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

Бондаренко С.П., доктор хімічних наук, професор (Національний університет харчових технологій)

Галстян А.Г., доктор хімічних наук, професор (Національний університет біоресурсів і природокористування України)

Відповідальний за випуск: Копілевич В.А.

За авторським редагуванням

К 55 Спецпрактикум з аналітичної хімії : Навч. посібник / В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко, Т.І. Ущапівська, Р.В. Лаврик, Т.К. Панчук, О.О. Кравченко – Київ: ДДП «Експо-Друк», 2024. – 191 с., іл.

У навчальному посібнику викладено методологію виконання спецпрактикуму з аналітичної хімії для студентів, що навчаються за спеціальностями «Біотехнологія і біоінженерія» та «Екологія». Описано виконання якісного та кількісного аналізу речовин невідомого складу класів солей, кислот, основ, оксидів та модельних об'єктів, наближених за складом до реальних стічних вод та технологічних розчинів, які очищають з використанням біотехнологій.

УДК 378.4:543.06:504.064:628.3

ББК 24.4я73

© В.А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Т.І.Ущапівська,
Р.В. Лаврик, Т.К. Панчук, О.О. Кравченко, 2024

© НУБіП України, 2024

ЗМІСТ

	Вступ.....	6
	Техніка безпеки при виконанні спецпрактикуму.....	7
1	Загальні положення.....	9
1.1	Мета і завдання спецпрактикуму.....	9
1.2	Вхідні вимоги до знань, умінь та навичок студента.....	9
1.3	Організаційні питання з проведення навчальної практики (спецпрактикум).....	10
1.4	Документи, які студент має подати по завершенню практики.....	10
1.5	Обов'язки студента-практиканта.....	11
1.6	Обов'язки керівника навчальної практики.....	12
2	Загальні методичні вказівки до виконання.....	12
2.1	Алгоритм виконання	12
2.2	Організація виконання завдань спецпрактикуму з аналітичної хімії.....	13
2.3	Терміни виконання завдань спецпрактикуму.....	15
2.4	Методичне забезпечення спецпрактикуму.....	15
3	Оформлення документів навчальної практики.....	16
3.1	Оцінювання виконання спецпрактикуму за модульно-рейтинговою системою.....	16
4	Об'єкти дослідження за тематикою «Аналіз природних, стічних або технологічних вод».....	18
4.1	Область дослідження якості води.....	18
4.2	Склад модельних розчинів.....	20
4.3	Якісний аналіз модельного розчину.....	21
4.3.1	Попередні дослідження.....	21
4.3.2	Аналіз катіонів.....	22
4.3.3	Аналіз аніонів.....	26
4.4	Особливості виконання кількісного аналізу.....	29
4.4.1	Попередні рекомендації.....	29
4.4.2	Вибір аліквоти.....	30
4.4.3	Маскування, розділення компонентів суміші	32
4.5	Методи кількісного визначення катіонів модельного розчину.....	34
4.5.1	Вміст йонів гідроксонію H_3O^+ (H^+).....	34
4.5.2	Вміст сухого залишку (загальна мінералізація).....	34
4.5.3	Вміст катіону амонію NH_4^+	36
4.5.4	Вміст катіону натрію Na^+	41
4.5.5	Вміст катіону заліза Fe^{2+}	43
4.5.6	Вміст катіону заліза Fe^{3+}	44
4.5.7	Вміст катіону кальцію Ca^{2+}	47
4.5.8	Вміст катіону міді Cu^{2+}	52
4.5.9	Вміст катіонів нікелю Ni^{2+} та кобальту Co^{2+}	55

4.5.10	Вміст катіону цинку Zn^{2+}	58
4.5.11	Вміст катіону магнію Mg^{2+}	61
4.6	Методи кількісного визначення аніонів	64
4.6.1	Вміст сульфат-аніону SO_4^{2-}	64
4.6.2	Вміст фосфат-аніону PO_4^{3-}	68
4.6.3	Вміст гідрокарбонат-аніону HCO_3^-	70
4.6.4	Вміст хлорид-аніону Cl^-	71
4.6.5	Вміст нітрат-аніону NO_3^-	73
4.7	Комплексна екологічна оцінка водних джерел у вигляді індексу забруднення води (ІЗВ).....	78
4.8	Список рекомендованої літератури до розділу 4.....	80
5	Об'єкти дослідження за тематикою «Аналіз невідомої речовини»..	83
5.1	Область дослідження в аналізі невідомої речовини.....	83
5.2	Попередні дослідження.....	84
5.3	Відкриття катіонів.....	86
5.4	Відкриття аніонів.....	88
5.5	Висновки з результатів якісних визначень.....	91
5.6	Методики кількісного вимірювання вмісту катіонів.....	92
5.6.1	Катіон амонію NH_4^+	92
5.6.2	Катіон калію K^+	95
5.6.3	Катіон натрію Na^+	100
5.6.4	Катіон свинцю Pb^{2+}	104
5.6.5	Катіон феруму Fe^{2+}	107
5.6.6	Катіон феруму Fe^{3+}	111
5.6.7	Катіон марганцю Mn^{2+}	117
5.6.8	Катіон алюмінію Al^{3+}	122
5.6.9	Катіони лужноземельних металів (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+}	126
5.6.10	Катіони Ni^{2+} та Co^{2+}	133
5.6.11	Катіон Cu^{2+}	137
5.6.12	Катіон Zn^{2+}	140
5.7	Методики кількісного визначення вмісту аніонів.....	142
5.7.1	Аніон SO_4^{2-}	142
5.7.2	Аніон CO_3^{2-}	147
5.7.3	Аніон SiO_3^{2-}	149
5.7.4	Аніон PO_4^{3-}	151
5.7.5	Аніони галогеноводневих кислот Cl^- , Br^- , I^-	154
5.7.6	Аніон NO_3^-	156
5.7.7	Аніон NO_2^-	159
5.7.8	Визначення вмісту води у об'єкті дослідження.....	161
5.8	Визначення молекулярної формули сполуки.....	161
5.9	Список рекомендованої літератури до розділу 5	163
6	Загальні положення до виконання курсової роботи.....	165
	Додатки.....	171

ВСТУП

Основний спосіб дослідження стану ґрунтів, води, рослин та інших об'єктів навколишнього середовища, складу добрив, меліорантів, продуктів і компонентів біотехнологій є виконання хімічних аналізів з метою визначення їх якісного та кількісного складу. У агросфері вище перелічені об'єкти є пріоритетними для роботи фахівців з біотехнології та екології.

Біотехнологи - найбільш затребувані фахівців на ринку праці України. При цьому перелік посад, які може займати біотехнолог і еколог, досить широкий: це і співробітник лабораторії екологічного контролю стану навколишнього середовища, і лабораторії біохімічного аналізу медичних закладів, експертно-криміналістичних лабораторій, станцій водопідготовки та очищення стічних вод. Всі ці області виробничої діяльності вимагають глибоких теоретичних знань та практичних навичок виконання аналітичних досліджень широкого спектру об'єктів природного чи штучного походження. Тому навчальна дисципліна «Аналітична хімія» є обов'язковим компонентом підготовки студентів зі спеціальності біотехнологія і біоінженерія.

Теоретичні знання та практичні навички, набуті в процесі вивчення аналітичної хімії, необхідно вміти застосовувати при виконанні конкретних виробничих задач. При цьому виникає необхідність складання програми дослідження, вибору методу та методик якісного та кількісного аналізу – тобто багатопараметричного елементного аналізу об'єкту довкілля чи його моделі.

Для проведення таких робіт майбутній фахівець повинен володіти методикою самостійної підготовки та проведення аналітичних досліджень, включаючи підготовку титрованих та робочих розчинів, виконання аналітичних реакцій концентрування, розділення, осадження, розчинення, титрування тощо. Опанування такими навичками загалом забезпечує спецпрактикум з аналітичної хімії для виконання курсової роботи. Крім того, фахівець повинен вміти використовувати результати хімічних аналізів в теоретичних розрахунках на предмет пошуку методик аналізу, оцінки їх точності та чутливості, встановлення формул хімічних сполук, розрахунку вмісту поживних елементів в них або приготування титрованих розчинів.

Студенти повинні будуть самостійно вивчити рекомендовану наукову літературу, провести експериментальні дослідження, проаналізувати одержані результати з точки зору відповідності встановленим нормативним вимогам до екологічних параметрів довкілля, при перевищенні встановлених нормативів запропонувати методи очищення стічних вод та оцінити їхню ефективність.

Як підсумок студенти складають звіт відповідно до вимог ДСТУ 3008-95 «Документація. Звіти в області науки і техніки» і захищають його.

Техніка безпеки при виконанні спецпрактикуму

1. Перед початком роботи в лабораторії слід визначити ціль дослідження, намітити план її реалізації. Теоретична підготовка до лабораторного хімічного експерименту – це частина самостійної домашньої роботи студента.

2. Робоче місце тримати в чистоті і порядку, строго виконувати правила техніки безпеки. На столі не тримати зайвих речей.

3. Працювати в хімічній лабораторії в захисному халаті.

4. Рационально організовувати роботу. Під час операцій кип'ятіння, упарювання, прожарювання тощо, не витратити даремно час, виконувати підготовчу роботу до інших операцій, вести записи.

5. Процеси нагрівання на водяній бані вести акуратно, не направляти пробірку на себе і товаришів.

6. Не нахилитись обличчям над рідиною, що нагрівається і речовинами, які сплавляються, щоб запобігти потрапляння бризок на обличчя.

7. Під час роботи з центрифугою дотримуватися наступних правил:

- гнізда центрифуги завантажувати пробірками рівномірно, слідкувати, щоб центрифуга була врівноважена, користуватись тільки центрифужними пробірками;

- включати прилад тільки при закритій кришці;

- відкривати кришку тільки після повної зупинки центрифуги;

- при одночасному центрифугуванні кількох пробірок гнізда для них слід пронумерувати.

8. Реактиви, газ, дистильовану воду, електроенергію використовувати економно.

9. Всі досліді з токсичними, леткими, реактивами з неприємним запахом і концентрованими розчинами проводити під витяжною шафою.

10. Досліді з легкозаймистими речовинами проводити в стороні від газового пальника чи ввімкненої електроплитки.

11. Для визначення запаху розчину направляти повітря до себе рухом руки, не вдихаючи глибоко пари.

12. Під час користування реактивами дотримуватись правил:

- склянки загального користування тримати закритими і відкривати під час користування;

- не виймати склянки з реактивами із штативу, виконувати реакції шляхом піднесення пробірок до необхідних склянок;

- загальний об'єм розчину в пробірці не повинен перевищувати 1/3 її об'єму, сухі солі набирати шпателем або сухою пробіркою в кількості, яка закриває лише дно пробірки;

- невикористані реактиви не висипати і не виливати в ті ж склянки, з яких вони взяті;

- залишки розчинів, що містять срібло, ртуть, свинець, бром, йод, виливають в спеціальні зливні ємності;

- працювати з лугами (подрібнення, приготування сумішей тощо) потрібно обережно, захищаючи очі захисними окулярами.

13. При опіках полум'ям, кислотами, лугами, отруєнні, потраплянні в очі агресивних речовин негайно звернутись до викладача або лаборанта. Уражене кислотою місце промити великою кількістю водопровідної води а потім спиртовим розчином таніну або 5% розчином соди NaHCO_3 . Уражене місце концентрованими лугами спочатку змивають великою кількістю води, розчином таніну або 3%м розчином KMnO_4 або 1-2 % розчином CH_3COOH . При потраплянні бризок кислоти або лугу в очі негайно промити уражене місце великою кількістю води кімнатної температури, залишки кислоти нейтралізувати розчином соди, а лугу –2% розчином H_3BO_3 , після чого звернутись до лікаря. На місце термічного опіку накласти пов'язку,просочену спиртовим розчином таніну або розчином перманганату калію, потім - пов'язку з маззю від опіків.

14. Без дозволу викладача не проводити незаплановані досліді.

15. Розбавлення концентрованих кислот проводять доливанням кислоти у воду, а не навпаки.

16. В хімічній лабораторії заборонено їсти і визначати хімічні речовини на смак.

17. Виконання роботи фіксується в спеціальному зошиті лабораторному журналі, не допускається записи в інших зошитах і чернетках. Записи в журналі містять теоретичне обґрунтування експерименту, умови проведення дослідів, рівняння реакцій, результати спостережень.

18. Після закінчення роботи привести в порядок своє робоче місце, відключити обладнання, газ, світло, воду.

1. Загальні положення

1.1 Мета і завдання спецпрактикуму

Завершальним етапом вивчення курсу аналітичної хімії є виконання спецпрактикуму та курсової роботи.

Зв'язок між теоретичним матеріалом і безпосередньою роботою в лабораторії підвищує ефективність засвоєння курсу аналітичної хімії і сприяє формуванню навиків виконання аналітичних досліджень. До виконання спецпрактикуму допускаються студенти, які виконали всі вимоги навчального плану.

Основними завданнями спецпрактикуму є:

1. Закріплення та поглиблення теоретичних знань, набуття навичок самостійної роботи з літературою, вибір методів і методик аналізу;
2. Використання набутих умінь при якісному і кількісному аналізі об'єктів дослідження;
3. Розвиток навичок студента до наукового аналізу отриманих результатів експериментів;
4. Підготовка висновків і обґрунтування пропозицій і рекомендацій виробничого характеру.

Курсова робота – це індивідуальна письмова робота навчально-наукового (або виробничо-дослідницького характеру), у якій здійснюється узагальнення питань, що вивчалися протягом 1-4 семестрів в циклі хімічної підготовки. Ця робота відображає рівень теоретичних знань і практичних навичок студента, його здатність до професійної діяльності як фахівця.

Звіт із виконання спецпрактикуму виконується у форматі «Щоденник-звіт з навчальної практики» і оцінюється керівником практики у формі «зараховано» / «не зараховано».

Витрати навчального часу студента на виконання спецпрактикуму визначаються робочим навчальним планом.

За достовірність експериментальних даних і розрахункової частини відповідає студент - автор звіту з виконання спецпрактикуму.

1.2 Вхідні вимоги до знань, умінь та навичок студента.

Знати: правила техніки роботи у аналітичній лабораторії; поняття чутливості реакцій, селективності та специфічності визначень; основи якісного аналізу; принципи аналітичної класифікації катіонів і аніонів; якісні реакції на катіони та аніони; способи усунення впливу сторонніх іонів; способи розділення іонів у

розчині при їх якісному визначенні; основні поняття кількісних вимірювань; поняття і принципи використання гомогенної і гетерогенної рівноваги в аналізі розчинів і осадів; принципи і теоретичне обґрунтування кількісного аналізу методами кислотно-основного титрування, редоксметрії, комплексометрії, осаджувального титрування, гравіметрії тощо.

Вміти: виконувати визначення катіонів та аніонів у розчині хімічної сполуки або суміші речовин способом якісного аналізу; кількісно визначати складові хімічної речовини методами гравіметрії, кислотно-основного титрування, редоксметрії, комплексометрії, осаджувального титрування; розв'язувати розрахункові задачі із курсу аналітичної хімії, користуватися навчальною, методичною та довідковою хімічною літературою (у тому числі електронними навчальними курсами).

Мати навички: ведення протоколу аналітичних досліджень та оформлення журналу роботи в аналітичній лабораторії, а також складання звіту про проходження практики.

Навчальна дисципліна у формі практики і курсової роботи забезпечує формування ряду *компетентностей*:

Загальні компетентності:

ЗК1. Здатність застосовувати знання у практичних ситуаціях

ЗК6. Навички здійснення безпечної діяльності;

Спеціальні (фахові, предметні) компетентності :

СК2. Здатність використовувати ґрунтовні знання з хімії та біології в обсязі, необхідному для досягнення інших результатів освітньої програми;

СК6. Здатність проводити аналіз сировини, матеріалів, напівпродуктів, цільових продуктів біотехнологічного виробництва

Програмні результати навчання:

ПР2. Вміти здійснювати якісний та кількісний аналіз речовин неорганічного, органічного та біологічного походження, використовуючи відповідні методи;

ПР12. Використовуючи мікробіологічні, хімічні, фізичні, фізикохімічні та біохімічні методи, вміти здійснювати хімічний контроль (визначення концентрації розчинів дезінфікувальних засобів, титрувальних агентів, концентрації компонентів поживного середовища тощо)

1.3 Організаційні питання з проведення навчальної практики (спецпрактикум)

Організація і контроль за виконанням спецпрактикуму покладається на завідувача кафедрою аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води.

Безпосереднє керівництво роботою студента здійснюється керівником - викладачем кафедри, який проводить практикум. Експериментальної роботи в лабораторії виконуються студентом особисто під керівництвом викладача, старшого лаборанта, аспіранта. Викладач консультує виконання самостійної роботи студента, що включає вивчення теоретичного матеріалу, роботу з літературними джерелами, виконання теоретичних розрахунків.

Типові об'єкти досліджень: сполуки біогенних мікро- та макроелементів, хімічні реактиви різного ступеня чистоти (кваліфікації), мінеральні добрива, премікси тощо, склад яких можна описати формулою. До об'єктів дослідження також відносяться природні, стічні та технологічні води на предмет вивчення їх екологічно безпечного використання.

1.4 Документи, які студент має подати по завершенню практики

Після закінчення лабораторних досліджень студенти оформлюють два види документованих матеріалів звіту:

- Щоденник-звіт про проходження навчальної практики, підписаний студентом-практикантом і зданий у встановлені терміни;
Документи з навчальної практики студент зобов'язаний здати наступного робочого дня після завершення терміну практики.
- Підставою для зарахування практики є повне і правильне оформлення вищезазначених документів у формі щоденника-звіту;
- Перевірка щоденника-звіту проводиться керівником практики (призначається від кафедри) і ним же оцінюється якість виконання програми практики у формі «зараховано» / «не зараховано».
- курсову роботу (оцінюється диференційованим заліком за результатами захисту).

1.5 Обов'язки студента-практиканта

- ✓ своєчасно ознайомитись з програмою та методичними матеріалами щодо проходження навчальної практики та виконання курсової роботи;
- ✓ виконати програмні роботи практики у терміни зазначені в графіку навчання за спеціальністю;
- ✓ пройти інструктаж з техніки безпеки;
- ✓ дотримуватись правил внутрішнього розпорядку, що діють НУБіП України;
- ✓ систематично та сумлінно вести щоденник практики;
- ✓ виконати у повному обсязі програму навчальної практики.

1.6 Обов'язки керівника навчальної практики

Керівник навчальної практики:

- ✓ визначає робоче місце для студента та умови проходження ним практики;
- ✓ забезпечує проведення інструктажу з дотримання правил техніки безпеки та протипожежної безпеки;
- ✓ видає студенту завдання на виконання спецпрактикуму, складене ним, із зазначеним терміном закінчення роботи;
- ✓ надає студенту допомогу в розробці плану виконання завдання;
- ✓ надає консультативну та практичну допомогу при виконанні студентом програми практики, у зборі та аналізі матеріалів і оформленні звіту про практику;
- ✓ забезпечує умови для виконання плану навчальної практики;
- ✓ по закінченні практики дає характеристику практиканту з оцінкою його діяльності за чотирибальною системою і виставляє залік за спецпрактикум

2. Загальні методичні вказівки до виконання

2.1 Алгоритм виконання

Рекомендований алгоритм вивчення навчальної дисципліни представлено її робочим навчальним планом, який передбачає певний набір лекцій (л), лабораторних робіт (лаб) та самостійної підготовки (с.р.), дозованих за терміном практики та послідовністю тем для вивчення і контролю. Звертаємо увагу, що у структурі навчальної дисципліни, наведеної нижче, кожен із вказаних видів підготовки не слід ігнорувати, оскільки теоретичні знання, одержані на лекції, закріплюються на практиці при виконанні лабораторних експериментів, а самостійна підготовка необхідна для їх ефективного виконання.

Програма та структура навчальної дисципліни

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин				
	денна форма				
	усього	у тому числі			
л		лаб	с.р.	R _{HP}	
ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ I. Якісний і кількісний аналіз природних та штучних хімічних сполук і стічних та технологічних вод (спецпрактикум)					
ТЕМА 1. Використання групових, підгрупових, селективних та специфічних реагентів для встановлення якісного складу речовини (об'єкту дослідження) за катіоном та аніоном	12	1	8	3	100
ТЕМА 2. Використання методів титриметрії, гравіметрії, газометрії та	17	1	12	4	

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин				
	денна форма				
	усього	у тому числі			
		л	лаб	с.р.	R _{HP}
електрохімічних методів для встановлення кількісного складу речовини (об'єкту дослідження) за катіоном та аніоном					
ТЕМА 3. Теоретичні основи вимірювання і обробки результатів в хімічному аналізі. Математична статистика в хімічному аналізі.	11	1	4	6	
Разом за змістовим мод. 1	40	3	24	13	
ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. Курсова робота (тема 4 або 5 за вибором)					
ТЕМА 4. Аналітичні дослідження складу невідомої речовини та розрахунок її формули.	12	2	4	6	70
ТЕМА 5. Аналітичні дослідження складу стічних або технологічних вод та оцінка їх екологічної безпечності.	12	2	4	6	
ТЕМА 6. Складання звіту проходження спецпрактикуму та методика написання курсової роботи	8	1	2	5	
Разом за змістовим мод. 2	20	3	6	11	

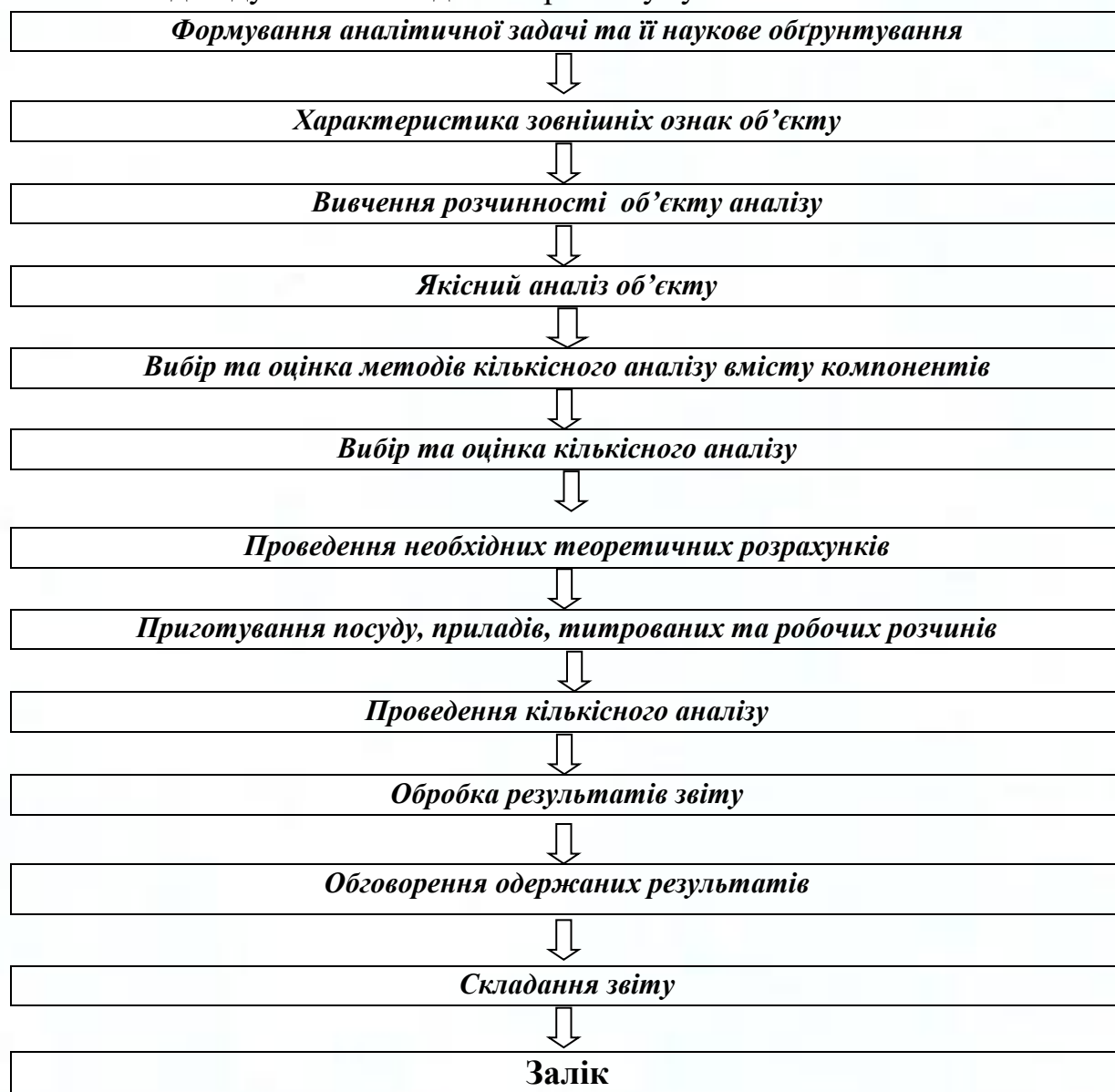
2.2 Організація виконання завдань спецпрактикуму з аналітичної хімії

Спецпрактикум є одним з перших етапів самостійної науково-дослідницької роботи студента, основою для виконання курсових робіт із професійних дисциплін, дипломної роботи бакалавра.

Студенту пропонується дотримуватися наступної схеми виконання завдань практикуму:

- Вибір об'єкту дослідження за узгодженням з керівником практики – невідома речовина або природні, стічні та технологічні води.
- Виконання хімічного експерименту в лабораторіях кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води;
- Теоретична робота над літературою з аналітичної хімії у фондах бібліотеки НУБіП України та кафедри;
- Виконання розрахункової частини;
- Складання щоденника-звіту про виконання спецпрактикуму та складання заліку;
- Написання курсової роботи та складання диференційованого заліку.

Студенту пропонується дотримуватися такої структурно-логічної схеми виконання індивідуального завдання практикуму:



Для частини «Обговорення одержаних результатів» в залежності від вибраних об'єктів дослідження робота має виконуватися за наступними спрямуваннями:

- **аналіз невідомої речовини** - розрахунок хімічної формули сполуки;
- **аналіз природних, стічних або технологічних вод** – оцінка екологічної безпеки використання або утилізації.

Спецпрактикум студенти виконують в лабораторіях кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води (з використанням бібліотечного фонду кафедри, бібліотеки НУБіП України і ЦНБ, інтернет-джерел).

2.3 Терміни виконання завдань спецпрактикуму

Для спеціальності 101 «Екологія» тривалість виконання спецпрактикуму в лабораторії розрахована на 5 робочих днів – 30 годин; курсова робота виконується за результатами лабораторного експерименту спецпрактикуму в обсязі 30 годин самостійної роботи.

Для спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» тривалість виконання розрахована на 10 робочих днів – 60 годин, із яких 36 годин лабораторного експерименту і 24 години самостійної роботи.

2.4 Методичне забезпечення спецпрактикуму

1. Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Ущипівська Т.І., Войтенко Л.В. Аналітична хімія: Навчальний посібник для спеціальності «Біотехнології та біоінженерія» у двох частинах. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2016. – Ч. I - 215 с., Ч. II – 197 с.
2. Аналітична хімія: навчальний посібник. Вид. 2 /В.А Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущипівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2020. – 260 с.
3. Аналітична хімія. Теоретичні відомості та лабораторний практикум: навчально-методична розробка до виконання лабораторного практикуму для навчання за спеціальністю «Біотехнології та біоінженерія». – К.: ДДП «Експо-Друк», 2018. – 260 с.
4. Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Ущипівська Т.І., Войтенко Л.В. Аналітична хімія для напряму підготовки «Екологія» і «Біотехнологія». Навчальний посібник. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2015. – 413 с.
5. Аналітична хімія. Теоретичні відомості та лабораторний практикум : навчальний посібник для студентів спеціальності 101 «Екологія» / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук – К.: ДДП «Експо-Друк», 2017. – 300 с.
6. Аналітична хімія. Навчальний посібник для студентів спеціальності 101 «Екологія» / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущипівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2022. – 260 с.
7. Аналітична хімія /Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький – 2-ге вид. – К.: Вища шк., 1982. – 544 с.
8. Посібник до виконання спецпрактикуму з аналітичної хімії / Л. В. Войтенко, В. А. Копілевич., В. Є. Косматий [та ін.]. - Київ : НАУ. – 2003. – 92 с.
9. Спецпрактикум з аналітичної хімії / В.А. Копілевич, Л. В. Войтенко, Т.І. Ущипівська, Н.М. Прокопчук, Р.В. Лаврик, Т.К. Панчук. – Київ: ДДП «Експо-Друк», 2018. – 113 с.

Основна література

1. Копілевич В.А., Косматий В.Є., Войтенко Л.В. та ін. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз). Посібник. – К.: НАУ, 2002, 2003, 2004, 2008. – 295 с.

2. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. – К.: Вища шк., 1982. - 544 с.

Допоміжна

1. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Монографія. – К.: «Наукова думка», 2007. – 456 с.
2. Рекомендована література з аналітичної хімії та методів агрохімічного аналізу з фондів бібліотеки НУБіП України та кафедри.

Інформаційні ресурси

1. ЕНК з аналітичної хімії для студентів ОКР «Бакалавр» за спеціальністю «Біотехнології і біоінженерія» / В.А. Копілевич. – <https://elearn.nubip.edu.ua/course/view.php?id=1163>
2. ЕНК з аналітичної хімії для студентів ОКР «Бакалавр» за спеціальністю «Екологія» / В.А. Копілевич, Л.М. Абарбарчук. . <https://elearn.nubip.edu.ua/course/view.php?id=1233>
3. Посібник з аналітичної хімії. – Режим доступу: dmeti.dp.ua/file/uchebnoe_posobie.doc
4. Аналітична хімія /В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущипівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко. - *Режим доступу:* https://nubip.edu.ua/sites/default/files/u342/posanhim_ekol_2020.pdf

3. Оформлення документів навчальної практики

Щоденник є основним документом студента про результати проходження ним навчальної практики. У щоденнику студент відображає обсяг і суть запланованої та виконаної роботи за кожний день практики. При цьому ним мають бути виконані та опрацьовані всі питання програми навчальної практики.

3.1 Оцінювання виконання спецпрактикуму за модульно-рейтинговою системою

У робочому навчальному плані дисципліни передбачено в одному навчальному семестрі лекцій – 6 години, лабораторних занять – 30 годин та самостійної роботи - 24 години, що в сумі становить 60 годин (2 кредити ECTS). Тривалість навчальної практики – 1-2 тижнів.

Після вивчення дисципліни заплановано залік з проходження спецпрактикуму та диференційований залік із захисту курсової роботи.

Залік з проходження спецпрактикуму за 100-бальною шкалою виставляється за результатами оформлення щоденника-звіту про проходження навчальної практики, зданого в установлені терміни.

Відповідно до «Положення про екзамени та заліки у НУБіП України» (затверджено 26 квітня 2023 р., протокол № 10) рейтинг студента з навчальної роботи **R_{нр}** стосовно виконання і захисту курсової роботи визначається за формулою:

$$R_{HP} = \frac{0,7 \cdot (R_{3M}^{(1)} \cdot K_{3M}^{(1)} + \dots + R_{3M}^{(n)} \cdot K_{3M}^{(n)})}{K_{дис}} + R_{др} - R_{штр},$$

де $R_{3M}^{(1)}, \dots, R_{3M}^{(n)}$ – рейтингові оцінки змістових модулів за 100-бальною шкалою;

n – кількість змістових модулів;

$K_{3M}^{(1)}, \dots, K_{3M}^{(n)}$ – кількість кредитів ECTS, передбачених робочим навчальним планом для відповідного змістового модуля;

$K_{дис} = K_{3M}^{(1)} + \dots + K_{3M}^{(n)}$ – кількість кредитів ECTS, передбачених робочим навчальним планом для дисципліни у поточному семестрі;

$R_{др}$ – рейтинг з додаткової роботи;

$R_{штр}$ – рейтинг штрафний.

Наведену формулу можна спростити, якщо прийняти для курсової роботи $K_{3M}^{(1)} = 1, R_{3M}^{(1)} = 100$. Тоді вона буде мати вигляд

$$R_{HP} = 0,7 \cdot (R_{3M}^{(1)}) + R_{др} - R_{штр}.$$

Критерії оцінки змістових модулів:

R_1 складається з 4 експериментально-розрахункових робіт та написання курсової роботи, які в цілому оцінюються 100 балами.

Рейтинг з додаткової роботи $R_{др}$ додається до R_{HP} і не може перевищувати 10 балів. Він визначається лектором і надається студентам рішенням кафедри за виконання робіт, які не передбачені навчальним планом, але сприяють підвищенню рівня знань студентів з дисципліни.

Рейтинг штрафний $R_{штр}$ не перевищує 5 балів і віднімається від R_{HP} . Він визначається лектором і вводиться рішенням кафедри для студентів, які матеріал змістового модуля засвоїли невчасно, не дотримувалися графіка роботи, пропускали заняття тощо.

Згідно із зазначеним Положенням *підготовка курсового проекту (роботи)* оцінюється максимально за 70 бальною шкалою, *захист курсової роботи* – 30 балів і далі переводиться в оцінки за національною шкалою та шкалою ECTS.

Для допуску до атестації студенту необхідно набрати з навчальної роботи не менше 60% з змістового модуля, тобто не менше, ніж 42 бали з навчальної роботи.

Реальний рейтинг з дисципліни $R_{дис}$. Визначається за формулою:

$$R_{дис} = R_{HP} + R_{ат}$$

Розподіл балів, які отримують студенти. Оцінювання знань студента відбувається за 100-бальною шкалою і переводиться в національні оцінки згідно з табл. 1 «Положення про екзамени та заліки у НУБіП України» (наказ від 26 квітня 2023 р., протокол № 10).

Таблиця 1

Рейтинг студента, бали	Оцінка національна за результатами складання	
	екзаменів	заліків
90 -100	Відмінно	Зараховано
74 – 89	Добре	
60 – 73	Задовільно	
0 – 59	Незадовільно	Не зараховано

4. Об'єкти дослідження за тематикою

«Аналіз природних, стічних або технологічних вод»

4.1 Область дослідження якості води

Актуальність досліджень аналітичного характеру, які пропонуються до вивчення протягом виконання спецпрактикуму, пов'язані з однією із найгостріших екологічних проблем, які стоять перед людством в цілому – очищення стічних побутових та промислових вод. Забруднення гідросфери відбувається все більш інтенсивно, причому збільшується перелік та токсичність поллютантів.

Існують методи очищення води, які дозволяють видалити із практично будь-які забрудники. Проблема полягає у тому, що вартість очисних споруд часто більша за вартість самого виробництва.

В цілому, оцінюючи рівень очищення стічних вод на прикладі країн Європи (рис. 4.1), слід відмітити, що навіть у найбільш розвинутих регіонах частка стоків, які проходять повний трьохступеневий цикл очищення з видаленням органічних, біологічних, неорганічних (фосфат- та азотовмісних) забруднювачів.

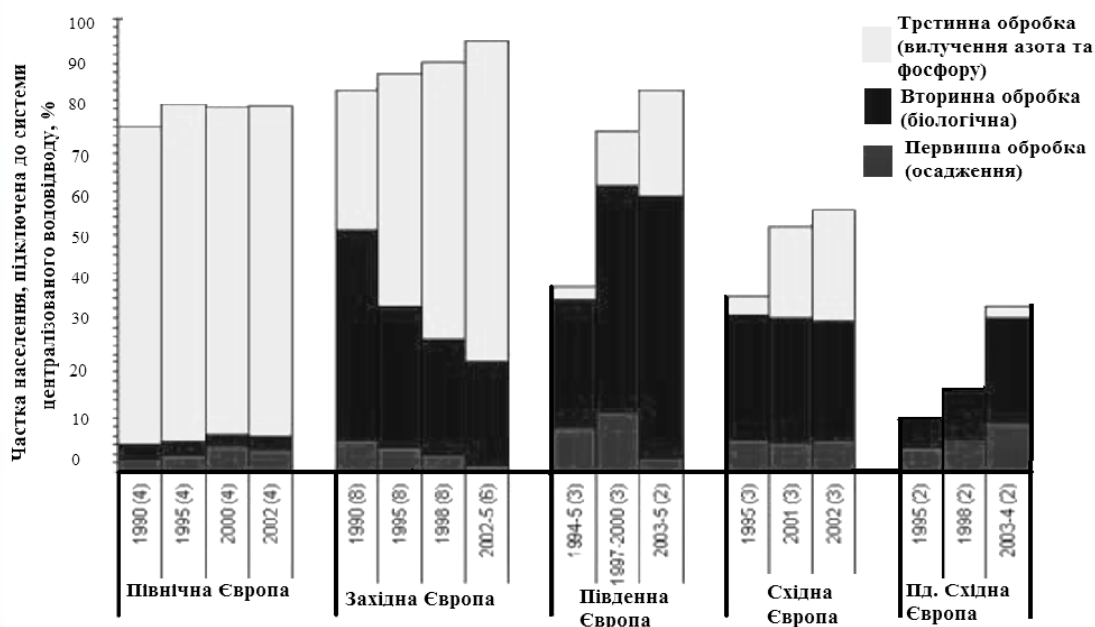


Рисунок 4.1 – Динаміка та структура технології обробки побутових стічних вод в країнах Європи [1]

Методи обробки стічних вод

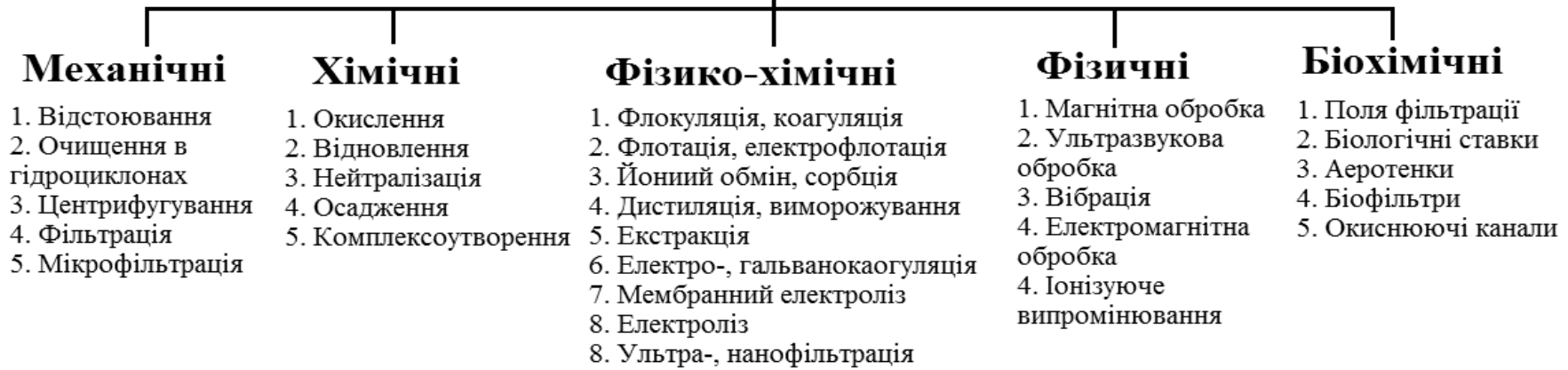


Рисунок 4.2 – Класифікація методів очищення стічних вод [2]

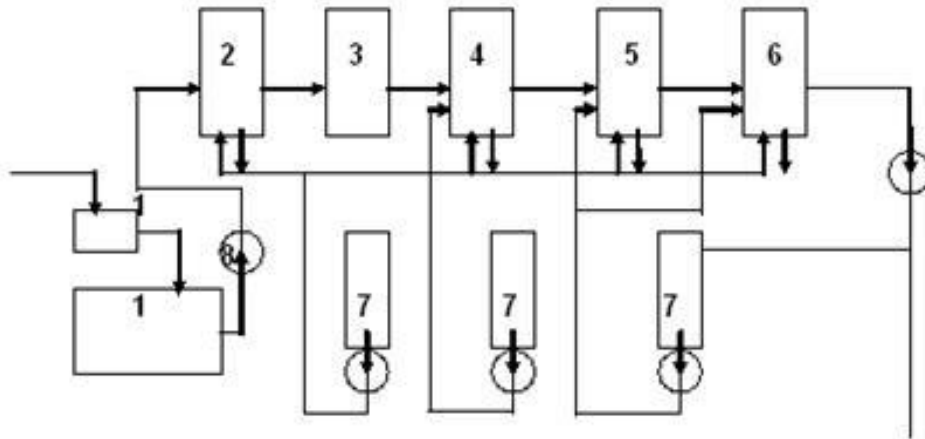


Рисунок 4.3 – Схема іонообмінної установки для очищення стічних вод [3]:

- 1 - стоки з місткості;
- 2 - піщано-гравійний фільтр;
- 3 - очищення активованим вугіллям;
- 4 – катіонообмінник;
- 5, 6 – аніонообмінники;
- 7 - збірник чистої води для промивки колон;
- 8 – усереднювач

Розробка технології очищення промислових, технологічних та побутових стоків потрібно потребує проведення системних аналітичних досліджень складу стічних вод з подальшим вибором методу очищення (рис. 4.2, 4.3) залежно від одержаних результатів аналізу.

4.2 Склад модельних розчинів

Об'єктами виконання спецпрактикуму з аналітичної хімії являються модельні розчини, що містять типові неорганічні забруднювачі, характерні для стічних вод побутово-господарчого та промислового походження.

Модельні розчини містять у різному поєднанні наступні катіони та аніони:

	Катіони		Аніони
1	Гідроксоній H_3O^+ (H^+);	1	Сульфати SO_4^{2-}
2	Амоній NH_4^+	2	Фосфати PO_4^{3-}
3	Натрій Na^+	3	Гідрокарбонати HCO_3^-
4	Залізо Fe^{3+} або Fe^{2+} ;	4	Хлориди Cl^-
5	Кальцій Ca^{2+}	5	Нітрати NO_3^-
6	Магній Mg^{2+}		
7	Мідь Cu^{2+}		
8	Кобальт Co^{2+}		
9	Нікель Ni^{2+}		
10	Цинк Zn^{2+}		

Слід мати на увазі, що одночасна присутність всіх перелічених йонів у значних кількостях розчині неможлива із міркувань розчинності. Так, не можуть у значних кількостях одночасно перебувати:

- Йони Fe^{3+} та PO_4^{3-} ; (ДР (FePO_4)= $1,3 \cdot 10^{-22}$);
- Йони Fe^{2+} та HCO_3^- (ДР (FeCO_3)= $3,5 \cdot 10^{-11}$);
- Йони Ca^{2+} та PO_4^{3-} (ДР ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)= $2,0 \cdot 10^{-29}$);
- Йони Ca^{2+} та HCO_3^- (ДР (CaCO_3)= $3,8 \cdot 10^{-9}$);
- Йони Ca^{2+} та SO_4^{2-} (ДР (CaSO_4)= $7,1 \cdot 10^{-5}$);
- Йони Cu^{2+} та PO_4^{3-} ; (ДР ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$)= $1,4 \cdot 10^{-39}$);
- Йони Cu^{2+} та HCO_3^- (ДР (CuCO_3)= $1,4 \cdot 10^{-10}$);
- Йони Co^{2+} та PO_4^{3-} ; (ДР ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$)= $2,1 \cdot 10^{-35}$);
- Йони Co^{2+} та HCO_3^- (ДР (CoCO_3)= $1,3 \cdot 10^{-13}$);

- Йони Ni^{2+} та PO_4^{3-} ; (ДР $(\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2)=4,7 \cdot 10^{-32}$);
- Йони Ni^{2+} та HCO_3^- (ДР $(\text{NiCO}_3)=1,4 \cdot 10^{-7}$);
- Йони Zn^{2+} та PO_4^{3-} ; (ДР $(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2)=9,1 \cdot 10^{-33}$);
- Йони Zn^{2+} та HCO_3^- (ДР $(\text{ZnCO}_3)=1,5 \cdot 10^{-11}$);
- Йони Mg^{2+} та PO_4^{3-} ; (ДР $(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2)=9,1 \cdot 10^{-33}$);
- Йони Zn^{2+} та HCO_3^- (ДР $(\text{ZnCO}_3)=1,0 \cdot 10^{-13}$).

Вказані моменти слід враховувати при проведенні як якісних, так і кількісних досліджень модельних розчинів.

4.3 Якісний аналіз модельного розчину

4.3.1 Попередні дослідження

Аналогічно до досліджень, які проводилися при виконанні якісного якісних досліджень складу суміші катіонів чи розчинних солей та нерозчинних речовин, суміш, запропоновану для аналізу, (**модельний розчин 1**) потрібно дослідити наступним чином:

1. Визначити показник рН, використовуючи універсальний лакмусовий папір. З його допомогою показник рН визначається з точністю ± 1 (одиниць рН), що достатньо для наступних висновків:

- Якщо середовище дуже кисле (рН біля 1), це свідчить про присутність катіону H^+ , тобто вільної кислотності;
- Якщо рН нижче 7, це свідчить про присутність катіонів слабких основ (NH_4^+ , $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) та аніонів сильних кислот (Cl^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^-);
- Якщо рН близьке до нейтрального (рН \approx 7), то суміш може містити катіони сильних основ (Na^+ , Ca^{2+}) та аніони сильних кислот (Cl^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^-); або ж аніони слабких основ (NH_4^+ , Mg^{2+}) та аніони слабких основ (HCO_3^- , PO_4^{3-});
- Якщо рН вище 7, це свідчить про присутність катіонів сильних основ (Na^+ , Ca^{2+}) та аніонів слабких кислот (PO_4^{3-} ; HCO_3^-).

2. Визначити забарвлення модельного розчину.

Забарвлення розчину зумовлює наявність катіонів:

- Буро-жовте – йон Fe^{3+} ;
- Голубе - йон Cu^{2+} ;
- Рожеве – йон Co^{2+} ;
- Зеленкувате – йон Ni^{2+} , Fe^{2+} .

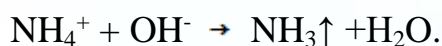
3. Визначити запах модельного розчину.

Можливий аміачний запах, який свідчить про присутність йону NH_4^+ у досить високих концентраціях (більше 1-2%).

4.3.2 Аналіз катіонів

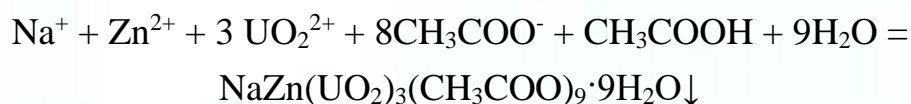
Послідовність виявлення катіонів у модельному пов'язана із такою характеристикою якісних реакцій, як специфічність.

1. Проба на присутність катіону амонію NH_4^+ : до 1 мл модельного розчину додати такий же об'єм 20 % розчину NaOH (*реактив зберігається у витяжній шафі*), нагріти суміш на водяній бані, піднісши до отвору пробірки вологий лакмусовий папірець (НЕ ТОРКАТИСЯ СТІНОК ПРОБІРКИ). Якщо лакмус посиніє, у суміші присутній катіон амонію:

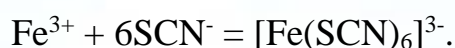


Реакція високо специфічна, тому присутність інших катіонів не впливає на її результат. Можливо утворення осадів нерозчинних гідроксидів інших металів, присутніх у суміші.

2. Проба на присутність катіону натрію Na^+ : До 5-10 крапель модельного розчину додати 1-2 краплі оцтової кислоти CH_3COOH та 1-2 краплі цинкураніацетату $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ (*реактив зберігається у витяжній шафі*), залишити пробу на 5 хв. У присутності йонів натрію на дні пробірки утворюються крупні жовто-зеленкуваті кристали:



3. Проба на присутність катіону заліза Fe^{3+} : До 5-10 крапель модельного розчину додати 1-2 краплі амоній роданіду NH_4SCN . У присутності йонів Fe^{3+} з'являється характерне криваво-червоне забарвлення:



Реакція дуже чутлива та специфічна.

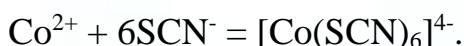
4. Проба на присутність катіону міді Cu^{2+} : до 1 мл модельного розчину додати такий же об'єм концентрованого розчину аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*реактив зберігається у витяжній шафі*). Можливо утворення осаду, але це не є ознакою реакції. В присутності йонів міді через 3-5 хв. відстояна верхня частина суміші набуває волошкового (темно-синього) забарвлення внаслідок утворення комплексного йону аміакату міді:



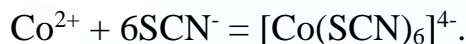
Реакція чутлива та специфічна.

5. Проба на присутність катіону кобальту Co^{2+} : Визначенню катіону кобальту Co^{2+} заважає присутність катіону заліза Fe^{3+} . Тому послідовність операції відкриття залежить від результатів п. 3:

Варіант А. Якщо в п. 3 не виявлено катіону Fe^{3+} . До 5-10 крапель модельного розчину додати 4-5 крапель насиченого в ацетоні розчину амоній роданіду NH_4SCN (*реактив зберігається у витяжній шафі*). В присутності катіону кобальту спостерігається темно-синє забарвлення в результаті утворення комплексного йону:

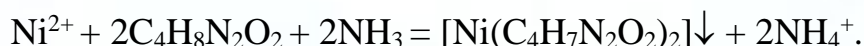


Варіант Б. Якщо в п. 3 виявлено катіони Fe^{3+} , по перед відкриттям йону кобальту слід провести операцію маскування Fe^{3+} , так як реакція з амоній роданідом є специфічною саме на йон заліза(III). Для цього до 5-10 крапель модельного розчину додати кілька кристалів натрій фториду NaF , а потім - 4-5 крапель насиченого в ацетоні розчину амоній роданіду NH_4SCN (*реактив зберігається у витяжній шафі*). Якщо спостерігається криваво-червоне забарвлення, це свідчить про недостатню кількість маскуючого агенту NaF , слід додати це кілька кристалів до зникнення червоного забарвлення. В присутності йону Co^{2+} спостерігається темно-синє забарвлення в результаті утворення комплексного йону:



6. Проба на присутність катіону нікелю Ni^{2+} : Визначенню катіону Ni^{2+} заважає присутність Fe^{3+} , Cu^{2+} . Тому послідовність операції відкриття залежить від результатів п. 3 та п. 4:

Варіант А. Якщо в п. 3 не виявлено Fe^{3+} , а в п. 4 не виявлено Cu^{2+} . До 5-10 крапель модельного розчину додати 10-15 крапель концентрованого аміаку (*зберігається під витяжкою*), перемішати суміш та додати 4-5 крапель диметилгліоксиму (реактиву Чугаєва) $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (*реактив зберігається у витяжній шафі*). В присутності катіону Ni^{2+} спостерігається утворення малиново-рожевого осаду:



Варіант Б. Якщо в п. 3 виявлено Fe^{3+} , а в п. 4 не виявлено Cu^{2+} , слід провести операцію маскування йонів заліза(III). До 5-10 крапель модельного розчину додати кілька кристалів натрій фториду NaF , перемішати суміш до повного їх розчинення, потім додати 10-15 крапель концентрованого аміаку

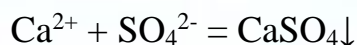
(зберігається під витяжкою), перемішати суміш та додати 4-5 крапель диметилгліоксиму (реактиву Чугаєва) $C_4H_8N_2O_2$ (реактив зберігається у витяжній шафі). В присутності катіону Ni^{2+} спостерігається утворення малиново-рожевого осаду.

Варіант В. Якщо в п. 3 не виявлено Fe^{3+} , а в п. 4 виявлено Cu^{2+} , тоді провести попередню операцію видалення йонів міді(II). Для цього у центрифужній пробірці до 1 мл модельного розчину додати 10-15 крапель розчину калій йодиду KI, перемішати, відцентрифугувати осад CuI. Фільтрат перенести у пробірку, додати по краплям розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$ до повного знебарвлення фільтрату, потім додати 10-15 крапель концентрованого аміаку (зберігається під витяжкою), перемішати суміш та додати 4-5 крапель диметилгліоксиму (реактиву Чугаєва) $C_4H_8N_2O_2$ (реактив зберігається у витяжній шафі). В присутності катіону Ni^{2+} спостерігається утворення малиново-рожевого осаду.

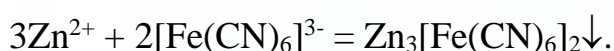
Варіант Г. Якщо в п. 3 виявлено Fe^{3+} , а в п. 4 виявлено Cu^{2+} , тоді слід провести попередні операції видалення йонів міді(II) та маскуванню йонів заліза(III). Для цього у центрифужній пробірці до 1 мл модельного розчину додати 10-15 крапель розчину калій йодиду NaI (зберігається під витяжкою), перемішати, відцентрифугувати осад CuI. Фільтрат перенести у пробірку, додати по краплям розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$ до повного знебарвлення фільтрату. Потім внести кілька кристалів натрій фториду NaF, перемішати суміш до їх повного розчинення. До одержаного розчину додати 10-15 крапель концентрованого аміаку (зберігається під витяжкою), перемішати суміш та додати 4-5 крапель диметилгліоксиму (реактиву Чугаєва) $C_4H_8N_2O_2$ (реактив зберігається у витяжній шафі). В присутності катіону Ni^{2+} спостерігається утворення малиново-рожевого осаду.

7. Проба на присутність катіону кальцію Ca^{2+} : Для виявлення йону кальцію у модельних сумішах, що містять вказані вище компоненти, можна використати селективний реагент – сульфатну кислоту H_2SO_4 у присутності ацетону.

До 1 мл модельного розчину додати 5-10 крапель 20% розчину H_2SO_4 (зберігається під витяжкою) та 3-5 крапель ацетону (зберігається під витяжкою). В присутності Ca^{2+} утворюється білий осад гіпсу:

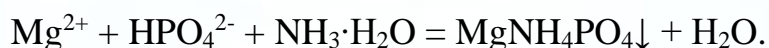


8. Проба на присутність катіону цинку Zn^{2+} : Відкриттю заважають присутність катіонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , які утворюють забарвлені осад з червоною кров'яною сіллю $K_3[Fe(CN)_6]$. Тому потрібно провести попередню операцію відділення катіону Zn^{2+} дією лугу. Для цього у центрифужній пробірці до 1-2 мл модельного розчину додати 1 мл 20% розчину натрій гідроксиду $NaOH$ (зберігається під витяжкою), перемішати суміш та відцентрифугувати. Прозорий фільтрат перенести у пробірку, додати по краплям розчин соляної кислоти HCl до нейтрального середовища (рН 5-7 за універсальним лакмусом), внести 5-6 крапель червоної кров'яної солі $K_3[Fe(CN)_6]$. В присутності йону Zn^{2+} випадає осад гірничного забарвлення:



9. Проба на присутність катіону магнію Mg^{2+} : Відкриттю заважають присутність всіх катіонів, за винятком катіонів лужних металів та амонію. Окремою операцією потрібно відділяти катіон Cu^{2+} . Тому перед відкриттям йону магнію Mg^{2+} потрібно провести попередню операцію відділення.

Варіант А. Якщо в п. 4 не виявлено катіону міді Cu^{2+} . У пробірку внести 0,5-1 мл 20% розчину амоній карбонату $(NH_4)_2CO_3$ (зберігається під витяжкою), 5-10 крапель розчину аміаку $NH_3 \cdot H_2O$, 5-10 крапель розчину амоній хлориду NH_4Cl та додати 1 мл модельного розчину. Суміш нагріти на водяній бані протягом 3-4 хв. Перенести її у центрифужну пробірку, відцентрифугувати. У центрифужній пробірці перевірити повноту осадження. Для цього внести 2-3 краплі розчину амоній карбонату $(NH_4)_2CO_3$ і спостерігати, чи не з'явиться каламуть у верхньому прозорому шарі фільтрату. Якщо каламуть спостерігається, додати 0,5 мл 20% розчину амоній карбонату $(NH_4)_2CO_3$ і провести повторне центрифугування. Прозорий безбарвний фільтрат у пробірку, додати 5-10 крапель амоній гідрофосфату $(NH_4)_2HPO_4$. В присутності катіонів магнію утворюється білий осад:

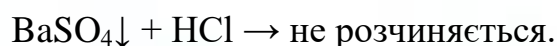
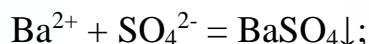


Варіант Б. Якщо в п. 4 виявлено катіон міді Cu^{2+} . Внести 1 мл модельного розчину у центрифужну пробірку, додати 10-15 крапель розчину калій йодиду NaI (зберігається під витяжкою), перемішати, відцентрифугувати осад CuI . Фільтрат перенести у пробірку, додати по краплям розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$ до повного знебарвлення фільтрату. Далі повторити операції, описані у варіанті А.

4.3.3 Аналіз аніонів

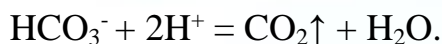
Відкриття аніонів проводиться за допомогою характерних реакцій.

1. *Проба на присутність сульфат-аніонів SO_4^{2-} .* До 5-10 крапель модельного розчину додати 5-6 крапель розчину барій хлориду BaCl_2 . Якщо випадає білий осад, додати до нього 10-15 крапель соляної кислоти HCl . У випадку, якщо після додавання кислоти осад залишається, це свідчить про присутність у модельному розчині сульфатів:



У випадку одночасної присутності у розчині гідрокарбонат-йонів HCO_3^- можливо спостерігати виділення газу, але це не є ознакою відсутності сульфатів, якщо залишається нерозчинений осад на дні пробірки.

2. *Проба на присутність гідрокарбонат-аніонів HCO_3^- .* Якісна реакція на присутність гідрокарбонатів полягає у тому, що при додаванні сильних кислот спостерігається виділення пухирців газу. Для цього до 1 мл модельного розчину додати 1 мл 10%-ного розчину соляної кислоти HCl (зберігається під витяжкою) і спостерігати за появою пухирців вуглекислого газу:



Для підтвердження ефекту можна провести додаткову операцію з використанням такого прийому. У пробірку помістити 1-2 мл модельного розчину, додати 1-2 мл 10%-ного розчину HCl , швидко закрити отвір пробірки корком із газовідвідною трубкою, яка занурена відвідним кінцем у розчин вапняної води (зберігається під витяжкою), як показано на рис. 4.4.

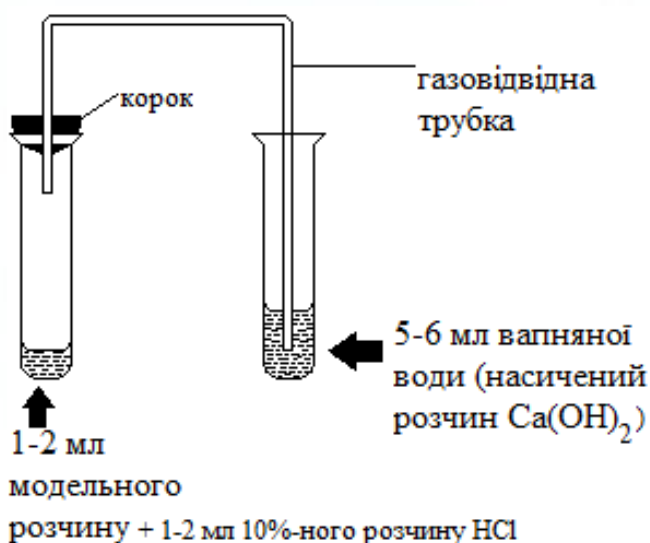
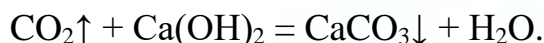
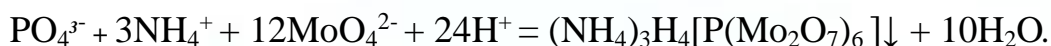


Рис. 4.4 – Схема досліду з визначення присутності гідрокарбонатів HCO_3^-

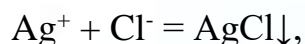
Якщо в пробірці виділяється CO_2 , при проходженні його через розчин вапняної води спостерігається помутніння у пробірці, куди занурено відвідний кінець внаслідок утворення нерозчинного кальцій карбонату CaCO_3 :



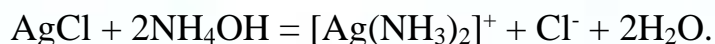
3. Проба на присутність фосфат-аніонів PO_4^{3-} . Виявити фосфат-аніони можна за допомогою достатньо специфічної реакції з молібденовою рідиною – сумішшю $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ та HNO_3 (за відсутності відновників). Для цього до 1 мл модельного розчину додати такий же об'єм молібденової рідини та нагріти на водяній бані 2-3 хв. В присутності фосфат-аніонів випадає осад яскраво-жовтого кольору:



4. Проба на присутність хлорид-аніонів Cl^- . Відкриття хлорид-аніонів проводять дією аргентум нітрату в сильно кислому середовищі з наступним розчиненням одержаного осаду у надлишку аміаку з переосадженням у кислому середовищі. Для цього до 1-2 мл модельного розчину додати 10-15 крапель нітратної кислоти до $\text{pH} = 2$ за універсальним лакмусовим папірцем та 3-5 крапель аргентум нітрату AgNO_3 (зберігається під витяжкою). Якщо утворюється об'ємний «сироподібний» осад аргентум хлориду AgCl :



Це свідчить про ймовірну присутність хлоридів у модельному розчині. Для остаточного висновку слід додати до одержаного осаду 10-15 крапель концентрованого розчину аміаку NH_4OH (зберігається під витяжкою) до повного розчинення:

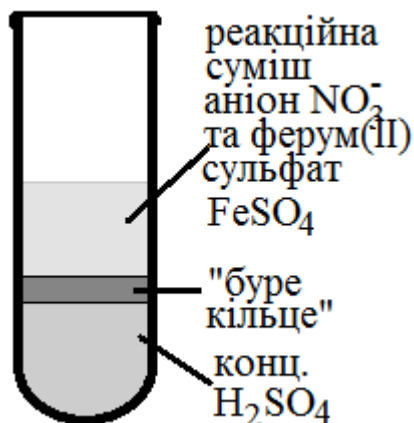


Після цього по краплям додати розчин нітратної кислоти HNO_3 до появи білої каламуті:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ = \text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4^+.$$

5. Проба на присутність нітрат-аніонів NO_3^- . Достатньо специфічною реакцією на присутність нітратів є реакція «бурого кільця». Для цього до 2-3 мл модельного розчину додати 2-3 мл насиченого розчину ферум(II) сульфату FeSO_4 (зберігається під витяжкою), інтенсивно перемішати вміст пробірки. Можливе утворення осаду у присутності катіону кальцію Ca^{2+} , що не заважає проходженню реакції. Нахиливши пробірку майже горизонтально, проте не допускаючи виливання вмісту, обережно по стінкам краплями (1-2 мл) додають

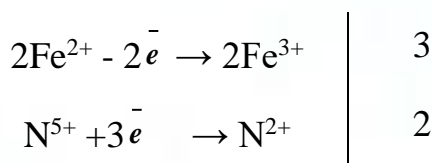
концентровану сульфатну кислоту H_2SO_4 (зберігається під витяжкою). Обережно повільно переводять пробірку у вертикальне положення, так, щоб кислота повільно опустилася на дно пробірки. У присутності нітратів



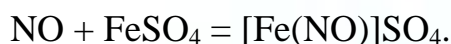
спостерігають утворення бурого кільця на межі розділу фаз (як показано на рис. 4.5). Вміст пробірки не можна струшувати, бо кільце при цьому швидко руйнується.

Рис. 4.5 – Зовнішній ефект якісної реакції «бурого кільця» на присутність нітрат-аніонів NO_3^-

Реакція протікає наступним чином: більша частина ферум(II) сульфату FeSO_4 приймає участь в окисно-відновній реакції:



Менша частина FeSO_4 використовується на утворенні комплексної сполуки, що має вигляд «бурого кільця»:



Сумарне рівняння реакції утворення «бурого кільця» має вигляд:



Отже, виконавши вказані аналітичні операції, можна встановити **якісний склад модельного розчину**, що містить компоненти, аналогічні до складу стічних та технологічних вод. Наступним етапом є кількісні дослідження, виконання яких залежить від якісного складу суміші.

4.4 Особливості виконання кількісного аналізу

4.4.1 Попередні рекомендації

Так як більша частина кількісних досліджень модельних розчинів базується на методиках об'ємного аналізу, слід звернути увагу на методологічні проблеми, пов'язані з особливостями реальних об'єктів, де невідомим є як діапазон вимірюваних концентрацій, так і вплив сторонніх йонів, що можуть привести до хибних результатів.

Слід відмітити, що різні види реальних стічних вод, промивних розчинів та технологічних вод містять мінеральні компоненти, концентрація яких змінюється у дуже широких межах (Додаток 1). Тому першим кроком є вибір методики аналізу виявленого якісним аналізом компоненту. Найбільш повний перелік методик аналізу стічних вод наведено у роботі [4]. Тому перед тим, як обрати аналітичний метод, слід виконати роботу з порівняння відомих методів та відмітити їх особливості. Приклад аналізу інформації про методи кількісного визначення йону Ca^{2+} наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Інформація про методи кількісного аналізу кількісного визначення йону Ca^{2+} [5]

Метод і спосіб проведення	Аналітичний реагент, який використовується	Умови проведення аналітичної реакції	Як фіксується точка еквівалентності в об'ємному аналізі чи гравіметрична форма у ваговому аналізі	Які компоненти заважають визначенню
Гравіметричний метод осадження	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	pH > 7	CaO	Всі катіони, що утворюють нерозчинні карбонати або оксалати
	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	pH > 7	CaO	
Перманганатометрія (зворотне титрування)	KMnO_4 та $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Сильнокисле середовище, при нагріванні	Без індикатору	Йони-окисники та відновники
Перманганатометрія (титрування замісника)	KMnO_4 та $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Сильнокисле середовище, при нагріванні	Без індикатору	Йони-окисники та відновники
Комплексо-	Na_2EDTA	pH=10,	Еріохром	Всі катіони, за

нометрія (пряме титрування)	(трилон Б)	аміачний буферний розчин	чорний Т	винятком катіонів лужних металів та амонію
-----------------------------	------------	--------------------------	----------	--

Аналіз даних, наведених в табл. 4.1, свідчить про те, що *гравіметричний* метод, який є точним та надійним, має ряд недоліків – трудомісткість, значна тривалість, низька вибірковість, так як відомі осаджувачі реагують не тільки з визначуваним катіоном.

Перманганатометричний метод визначення катіонів, які не проявляють окисно-відновних властивостей, має такі ж недоліки, як і гравіметричний, так як включає стадії одержання, промивання та фільтрування осаду.

Комплексонометричний метод має ряд переваг – реакція між титрантом та визначуваним катіоном відбувається швидко та стехіометрично, утворюються стійкі комплекси з трилоном Б, проте вибірковість також недостатня, так як багато інших катіонів реагують з трилоном Б аналогічним чином при тих же значеннях рН (наприклад, Zn^{2+} , Fe^{2+}).

Тому, на відміну від лабораторних робіт навчального курсу аналітичної хімії, де аналізувалися чисті розчини, виникає при виконанні спецпрактикуму проблема селективності кількісного визначення, яка потребує вивчення вказаних джерел літератури [6-15].

4.4.2 Вибір аліквоти

Для одержання правильних результатів об'ємного аналізу необхідно використовувати оптимальні об'єми розчинів. Об'єм розчинів в титриметрії вимірюють мірним посудом (бюретки, піпетки, мірні колби), де точність вимірювання складає, як правило, $\pm 0,1$ мл. В більшості випадків концентрація титрантів (робочих розчинів), якими проводять титрування, не повинна перевищувати $0,1$ моль-екв/дм³ [13, 15]. Оптимальний об'єм робочого розчину, який використовується на титрування аліквоти (відібраної за допомогою піпетки частини розчину для аналізу), складає 10-20 мл (тобто об'єм піпетки, якою відбирають розчин для аналізу, складає, як правило, 10, 15 або 20 мл. Якщо на титрування потрібен великий об'єм робочого розчину, що перевищує об'єм бюретки, то знижується точність аналізу за рахунок повторного наповнення бюретки, збільшується об'єм використаних реагентів та тривалість виконання аналізів. Якщо ж на титрування використано мало титранту (до 5 мл), То також знижується точність аналізу. Тому мінімальний рекомендований об'єм аліквоти складає 5,0 мл.

Наприклад, якщо на титрування аліквоти 10,0 мл було витрачено 10,0 мл титранту, то при точності титрування 0,02 мл (± 1 крапля) погрішність досліду складає:

$$10,0 \text{ мл} - 100 \%;$$

$$0,02 \text{ мл} - x \%;$$

$$x = 0,2 \%$$

Якщо ж на титрування тієї ж аліквоти витрачено 2,0 мл титранту, то погрішність складає 1% (розрахунок аналогічний до приведеного вище), тобто в 5 разів більше, ніж у першому випадку.

При аналізі розчинів з високою концентрацією визначуваного компонента (наприклад, технологічних розчинів) рекомендується дотримуватися такої послідовності:

- Попередньо відтитрувати пробну аліквоту (наприклад, 1 або 2 мл, використавши мікропіпетку на 1 або 2 мл);
- З врахуванням одержаних даних скорегувати наступне розбавлення вихідного розчину. Наприклад, якщо на титрування 1 мл вихідної суміші використано 40 мл титранту, то вихідний розчин розбавити слід в 50 разів: 2 мл вихідного модельного розчину перенести в мірну колбу на 100 мл, додати дистильованої води до мітки, перемішати). Тоді на титрування 20 мл розбавленого вихідного розчину буде витрачатися 16 мл титранту. Результати титрування слід розрахувати за законом еквівалентів

$$N_{\text{вихідного розчину}} = \frac{N_{\text{робочого розчину}} \cdot V_{\text{робочого розчину}}}{V_{\text{аліквоти}}} \times 50,$$

де 50 – кратність розбавлення вихідного розчину (100 мл розбавленого розчину : 2 мл вихідного розчину = 50).

Якщо виконується аналіз розбавлених розчинів (наприклад, стічних вод деяких видів), то для одержання правильних результатів потрібно відбирати більші аліквоти або використовувати методи концентрування (наприклад, упарювання). Проте слід мати на увазі, що при упарюванні деякі леткі компоненти можуть видалятися, що приводить до помилки визначення. Це, наприклад, стосується амонію, гідрокарбонатів, сульфідів.

Ще більш сильне розбавлення слід робити при використанні фотометричного методу аналізу, бо він розрахований на аналіз слідових кількостей розчинених речовин. Там слід розбавляти у 50-100 разів (1 мл модельного розчину перенести в мірну колбу на 100 мл).

Модельний розчин студент одержує у мірній колбі об'ємом 100 мл (РОЗЧИН 1). Оптимальний рекомендований спосіб розбавлення для кількісного аналізу:

1. Взяти піпеткою на 20 мл аліквоту розчину із колби на 100 мл;

2. Перенести аліквоту в мірну колбу на 200 мл;
3. Довести об'єм розчину у колбі на 200 мл до риски дистильованою водою, добре перемішати розчин (РОЗЧИН 2).

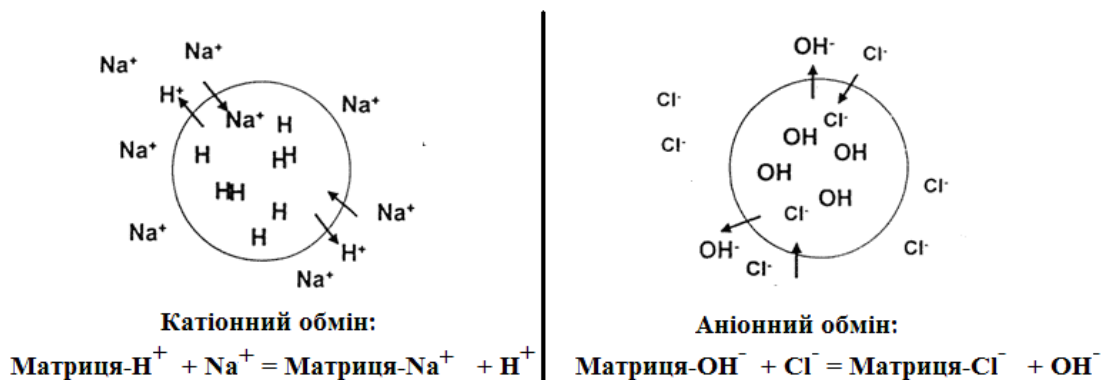
ПРИ ЦЬОМУ КОЕФІЦІЄНТ РОЗБАВЛЕННЯ $K = 10$.

4.4.3 Маскування, розділення компонентів суміші

При виконанні аналізу реальних об'єктів часто доводиться зустрічатися з необхідністю маскування та розділення, що зумовлено присутністю в пробі компонентів, що заважають визначенню. Вибір методу розділення залежить від властивостей компоненту, вміст якого визначається, та йонів, які заважають визначенню.

При виконанні аналізу складних сумішей катіонів та аніонів використовують наступні прийоми:

- Осадження домішок, які заважають визначенню;
- Йонний обмін, коли при використанні спеціальних речовин – катіонообмінних чи аніонообмінних смол – відбувається сорбція катіонів чи аніонів на поверхні, а в розчин переходить еквівалентна кількість йону гідрогену (H^+) або гідроксид-йонів (OH^-):



- Маскування – прийом переводу йонів, які заважають визначенню, у таку форму, коли вони не реагують з аналітичним реагентом, призначеним для визначення цільового компоненту. Прикладом використання такого прийому може бути зв'язування йонів Fe^{3+} дією NaF , який утворює стійкий фторидний комплексний йон $[FeF_6]^{3-}$ і не заважає таким чином якісному визначенню йону кобальту Co^{2+} . Аналогічно при кількісному визначенні вмісту нітратів із натрій саліцилатам фотометричним методом йон Fe^{3+} маскують додаванням сегнетової солі (натрій-калій тартрату $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Як правило, у описі аналітичної методики вказуються рекомендовані маскуючі агенти. Наприклад, перелік маскуючи агентів для комплексонометричних визначень наведено в [17, с. 118].

У більшості випадків при аналізі запропонованих модельних розчинів розділення необхідно проводити для катіонів, аніони можна визначити незалежно один від одного.

Розділення катіонів можна здійснити, наприклад, наступним чином.

Якісний аналіз виявив присутність у розчині катіонів Fe^{2+} та Zn^{2+} . Кількісний вміст Fe^{2+} визначають методом перманганатометрії, а Zn^{2+} - комплексонометрично. Проте при комплексонометричному визначенні одночасно титруються всі катіони металів. Тому розділити катіони можна наступним чином:

1. У колбу для титрування внести піпеткою 20 мл вихідної суміші, додати 2-3 мл 10% NaOH та 5-6 крапель H_2O_2 . Довести розчин до кипіння, дати постояти 5-10 хвилин.

2. Відділити осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ центрифугуванням (двома чи трьома порціями за необхідності).

3. Фільтрат (маточний розчин) перенести у колбу для титрування, краплями додати 2 н. CH_3COOH до досягнення рН 5-6 (за універсальним лакмусом).

4. Додати 5 мл аміачної буферної суміші, індикатор хромоген чорний Т і відтитрувати розчином трилону Б.

4.5 Методи кількісного визначення катіонів модельного розчину

4.5.1 Вміст йонів гідроксонію H_3O^+ (H^+)

Якщо досліджуваний розчин має кислу реакцію (рН біля 1), то концентрацію йонів водню визначають методом нейтралізації:



Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби для титрування на 250-300 мл;
- бюретка об'ємом 50 мл, закріплена на штативі;
- піпетка об'ємом 20 мл;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Розчин NaOH з встановленою нормальністю, див. [20-23];
- Індикатор метиловий оранжевий.

Порядок роботи

У колбу для титрування піпеткою внести 20 мл модельного розчину 2, додати 4-6 крапель метилоранжу та відтитрувати розчином NaOH до переходу забарвлення розчину у колбі від жовтого до рожево-оранжевого від однієї краплі титранту.

За кількістю луку, що використаний на титрування, розраховують $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{проби}}} \times 10, \text{ моль/л};$$

де $V_{\text{проби}}$ – об'єм аліквоти розчину 2, взятий для визначання (рівний об'єму піпетки) мл.

За величиною концентрації йонів водню точно розрахувати рН розчину:

$$\text{pH} = - \lg [\text{H}^+].$$

4.5.2 Вміст сухого залишку (загальна мінералізація)

Принцип методу. Вміст сухого залишку (загальна мінералізація) являється важливим показником складу стічних вод та технологічних розчинів, від якого залежить подальший метод очищення та кількісного визначення розчинених компонентів.

Сухий залишок – це маса залишку, який одержують випарюванням проби та висушуванням при 103-105 °С або 178-182 °С. Ця величина повинна виражати сумарну кількість розчинених у пробі речовин, неорганічних та органічних. Одержані результати, однак, задовольняють цій вимозі лише частково, незалежно від того, при якій температурі проводилося висушування залишку.

Якщо залишок висушували при 103-105 °С, то у ньому зберігається вся або майже вся кристалізаційна вода солей, які утворюють кристалогідрати, а також частково сорбована вода. З іншої сторони, при випарюванні та висушуванні видаляються всі леткі речовини, розчинені гази, а також CO₂ із гідрокарбонатів, які при цьому перетворюються на карбонати.

Якщо ж залишок висушували при 178-182 °С, то сорбована вода видаляється повністю. Кристалізаційна вода також видаляється майже повністю, однак деяка кількість її може залишитися, особливо коли у пробі присутні сульфати. Гідрокарбонати перетворюються на карбонати, але й останні можуть частково розкладатися з утворенням оксидів або основних солей. Можлива часткова втрата нітратів.

Висушування при 178-182 °С слід проводити при аналізі вод, які містять переважно неорганічні солі, так як тоді одержаний результат наближається значною мірою до суми результатів окремих визначень катіонів та аніонів у пробі.

Хід визначення. У прожарену, охолоджену та зважену фарфорову чашку (діаметром 50-80 мм) помішають 50 мл добре перемішаного модельного розчину 2 (виміряти циліндром на 50 мл) (можна доливати двома окремими порціями по 25 мл – спочатку 25 мл упарити, потім додати другу порцію, якщо не поміщається одномоментно 50 мл).

Воду випарюють на електроплитці досуха. Потім переносять чашку із залишком у сушильну шафу та висушують при 178-182 °С до постійної маси. Послідовність наступна: просушити чашку протягом 0,5-1 год., охолодити, зважити. Повторно поставити у сушильну шафу на 10-20 хв. Повторно охолодити та зважити. Якщо різниця маси не перевищує ± 0,002 г, масу залишку можна вважати постійною.

Розрахунок результату. Вміст сухого залишку (в мг/дм³) розраховують за формулою:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 1000}{V_{\text{проби}}} \times 10,$$

де *a* – маса чашки із сухим залишком, мг; *b* – маса пустої чашки, мг; *V*_{проби} – об'єм модельного розчину 2, використаного для аналізу (50 мл).

Заключення:

1. Порівняти одержаний результат із складом стічних вод та технологічних розчинів різної природи (див. Додаток 1);
2. Оцінити відносне зниження даного показника при використанні механічного очищення та біологічної очистки (за даними табл. 1 Додатку 2, с. 100);
3. Оцінити, чи будуть після вказаних стадій очищення досягнуто показник вмісту сухого залишку, який не перевищує фонові значення (як правило,

вони рівні вмісту сухого залишку у поверхневих чи підземних водах території, де проводиться скид – для Київської області – 500-1500 мг/дм³).

4.5.3 Вміст катіону амонію NH₄⁺

Відомі такі основні способи визначення кількісного вмісту NH₄⁺:

1. Титриметричний метод нейтралізації [16, 18];
2. Фотометричне визначення з реактивом Несслера [19];
3. Модифіковане титриметричне визначення за методом К'ельдаля (із використанням апарата Серен'єва - переважно для органічних сполук) та солей слабких кислот [18];
4. Титриметричне визначення з формальдегідом [16].

При відносно високому вмісті амонійних солей та аміаку, що перевищує 10 мг/дм³, рекомендується титриметричний метод визначення з попередньою відгонкою аміаку в розчин борної кислоти H₃BO₃ [4].

При низькому вмісті аміаку та катіонів амонію (NH₃+ NH₄⁺), коли відсутні речовини, що заважають визначенню, можна відгонку не проводити. Вона обов'язкова при наявності каламуті, кислотності, яка перевищує 100 мг/дм³, лужності, що перевищує 500 мг/дм³.

Із фотометричних методів, описаних в [4], перевагу слід віддати фенольно-гіпохлоритному методу, бо його реалізація значно менше залежить від наявності речовин, що заважають визначенню.

Всі леткі органічні сполуки та сірководень H₂S, який сильно заважає визначенню, видаляють підкисленням проби та відгонкою.

Іон амонію відповідає дуже слабкій основі (pK = 9,24), тому неможливе пряме титрування його у розчині з кислотно-основним індикатором. Вміст амонію визначають, звичайно, методом зворотного титрування чи титрування методом заміщення.

Титриметричне визначення вмісту NH₄⁺ методом нейтралізації

Принцип методу

Аналіз виконується **методом зворотного титрування**. Принцип полягає в тому, що до розчину досліджуваного компоненту додають надлишок титрованого реагенту (*реагент 1*). Частина останнього залишається після реакції з досліджуваним компонентом такою, що не прореагувала і її відтитрують *реагентом 2*. Вміст досліджуваного компоненту визначається за різницею. Схематично даний метод можна показати таким чином:

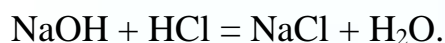


- - - - - вміст досліджуваного компоненту;
- вміст реактиву 1, доданого у надлишку;
- · - · - · вміст реактиву 2, яким відтитовують надлишок реактиву 1.

Принцип методу полягає в тому, що до розчину амонійної солі додають певний об'єм розчину NaOH відомої концентрації – титрований розчин, взятий у надлишку, і нагрівають:



Коли сіль амонію вся розкладеться й аміак буде повністю видалений, визначають залишок NaOH шляхом титрування кислотою, в присутності індикатора метилового оранжевого:



За різницею між початковою кількістю лугу та тією, що визначена титруванням кислотою, вираховують, скільки NaOH використано на розкладення амонійної солі і яка була концентрація амонію у розчині.

Фенолфталеїн у якості індикатора не рекомендується, так як можлива значна погрішність результату визначення за рахунок взаємодії лугу із CO₂ повітря.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби для титрування на 250-300 мл;
- бюретка об'ємом 50 мл, закріплена на штативі;
- піпетка об'ємом 20 мл;
- синій чи універсальний лакмусовий папір;
- електроплитка;
- промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Розчин HCl зі встановленою нормальною концентрацією (як установити концентрацію кислоти, див. [20-23]);
- Розчин NaOH з встановленою нормальністю, див. [20-23];
- Індикатор метиловий оранжевий.

Порядок роботи

В конічну колбу для титрування піпеткою на 20 мл перенести аліквоту модельного розчину чи його розбавленого розчину ($V_{\text{проби}}$), додати 40 мл титрованого розчину NaOH, колбу поставити на електроплитку, довести розчин до кипіння. Повноту видалення аміаку перевірити не раніш, чим через 15 хв. після початку кипіння. Для цього в пари, що виділяються, внести вологий

лакмусовий папірець, він не повинен синіти. Якщо ж забарвлення проявиться, продовжити кип'ятіння. У випадку, коли розчин буде сильно википати, додавати дистильовану воду, так щоб об'єм розчину став приблизно початковим. Упевнившись у повноті видалення аміаку, колбу з розчином обережно охолодити, додати дистильованої води до початкового об'єму. Додати 1-2 краплі метилового оранжевого і відтитрувати надлишок NaOH розчином HCl. Повторити визначення декілька разів до одержання результатів, що відрізняються не більш ніж на 0,1 мл.

Вміст NH_4^+ у модельному розчині розрахувати за формулою (мг NH_4^+ /л):

$$C(\text{NH}_4^+) = \frac{[N(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})] \cdot V_{\text{колб}} \cdot E(\text{NH}_4^+) \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де $N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація розчину лугу, г-екв/л;

$V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину лугу, доданий перед початком титрування (40 мл);

$N(\text{HCl})$ – нормальна концентрація розчину соляної кислоти, г-екв/л;

$E(\text{NH}_4^+)$ – еквівалентна маса катіону амонію, 18,03 г/г-екв;

$V_{\text{колб}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм проби модельного розчину 2, взятого на аналіз (рівний об'єму піпетки – 20 мл), мл;

10 – кратність розбавлення вихідного розчину.

При необхідності можна представити результат аналізу в інших одиницях – як вміст не катіону амонію NH_4^+ , а вміст амонійного азоту (як правило, зображується в нормативних документах як N- NH_4^+). Розрахунок проводиться наступним чином:

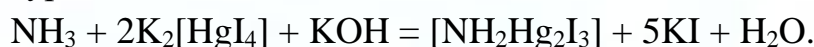
$$C(\text{N-NH}_4^+) = C(\text{NH}_4^+) \cdot \frac{A_r(\text{N}) \cdot 14,0067}{M_r(\text{NH}_4^+) \cdot 18,039} = C(\text{NH}_4^+) \cdot 0,7765 \text{ (мг/л)}$$

УВАГА: Даний метод можна застосовувати тільки для визначення вмісту амонію в розчинах, що містять аніони сильних кислот (сульфати, хлориди, нітрати тощо).

Фотометричне визначення вмісту NH_4^+ з реактивом Несслера

Принцип методу

Метод базується на здатності аміаку та іонів амонію утворювати з лужним розчином реактиву Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ в присутності сегнетової солі ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) забарвлену в жовтий колір комплексну сполуку трийодиду меркурамонію:



При вмісті аміаку у воді до 2 мг/л розчин забарвлюється в жовтий колір, а при більших – з'являється бурий осад. Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації аміаку й іонів амонію, вимірюється на

фотоколориметрі при довжині хвилі 420-450 нм (синій світлофільтр). Чутливість методу 0,05 мг/л. Сегнетову сіль додають для запобігання утворення й випадіння осаду $Mg(OH)_2$ (іони Mg^{2+} присутні у воді, а іони OH^- вводяться у воду з реактивом Несслера).

Посуд, пристосування, реактиви

- Пробірки діаметром 13-15 мм;
- Колби об'ємом 50 мл;
- Піпетки об'ємом 1, 2, 5, 50 мл.
- Безаміачна вода. Усувають сліди аміаку фільтруванням дистильованої води крізь катіоніт у H^+ формі або активоване вугілля. Перевіряють на наявність аміаку реактивом Несслера. Безаміачна вода використовується для приготування стандартних розчинів і розведення проб.

- Реактив Несслера: використовують готовий реактив Несслера або готують наступним чином – 10 г йодиду ртуті(II) HgI_2 розтирають з невеликою кількістю дистильованої води, додають 5 г йодиду калію KI і охолоджений розчин лугу (20 г KOH в 50 мл дистильованої води), суміш переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

- Сегнетова сіль (тарtrat калію-натрію ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), 50% розчин. У безаміачній воді при нагріванні розчиняють 500 г сегнетової солі, доводять об'єм до 1 л і фільтрують. Додають 5-10 мл реактиву Несслера. Після освітлення і перевірки на повноту осадження аміаку реактив придатний до вживання.

- Стандартні розчини хлориду амонію: а) *Основний розчин*: хлорид амонію NH_4Cl висушують до постійної маси при 100 -105 °С. Розчиняють 2,965 г солі в дистильованій безаміачній воді в мірній колбі на 1 л і доводять об'єм до мітки тією ж водою, додають 2 мл хлороформу. Вміст іонів амонію: 1 мг/мл. б) *Робочий розчин*. Розбавляють 5 мл основного розчину в мірній колбі об'ємом 100 мл безаміачною водою до мітки. Вміст іонів амонію в розчині 0,05 мг/мл. Робочий розчин застосовують свіжоприготовленим.

- Фотоелектроколориметр; кювети товщиною 2-5 см (залежно від концентрації аміаку); синій світлофільтр ($\lambda = 420-450$ нм).

Порядок роботи

Якісне визначення. В пробірку діаметром 13-14 мм наливають 10 мл досліджуваного модельного розчину, додають 0,2-0,3 мл 50%-ного розчину сегнетової солі й 0,2 мл реактиву Несслера. Через 10-15 хв. проводять приблизне визначення за табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Орієнтовний вміст азоту аміаку і NH_4^+

Забарвлення при розгляданні збоку	Забарвлення при розгляданні зверху	Вміст азоту і катіону амонію NH_4^+ , мг/л
Немає	Немає	Менше 0,05
Немає	Надзвичайно слабке жовтувате	0,1
Надзвичайно слабке жовтувате	Слабко-жовтувате	0,3
Дуже слабке жовтувате	Жовтувате	0,5
Слабко-жовтувате	Світло-жовте	1,0
Світло-жовте	Жовте	2,5
Жовте	Бурувато-жовте	5,0
Каламутне, різко-жовте	Буре, розчин каламутний	Більше 10
Інтенсивно-буре, розчин мутний	Буре, розчин мутний	Більше 10

Кількісне визначення фотометричним методом

Методика визначення

1. Побудова градуовального графіка. Виходячи з попередньої якісної оцінки вмісту азоту аміаку(іонів амонію) у модельному розчині, готують серію стандартних розчинів для побудови градуовального графіка. Для цього в ряд мірних колб об'ємом 50 мл послідовно вносять 0–0,5–1–1,5–2–3 мл робочого стандартного розчину (1 мл розчину містить 0,05 мг іонів NH_4^+) і доводять безаміачною водою до мітки. Одержані розчини містять відповідно 0–0,5–1–1,5–2–3 мг/л концентрацію іонів NH_4^+ . До кожного розчину додають піпеткою по 1 мл розчину сегнетової солі й реактиву Несслера, перемішують і витримують точно 10 хв. Фотометрують у кюветах 2-5 см (залежно від концентрації), на синьому світлофільтрі ($\lambda = 420\text{--}450$ нм). За нульову пробу (розчин порівняння) беруть безаміачну воду, до якої додано ті ж реактиви, що й до стандартних розчинів. Забарвлення стійке протягом 1 год. Градуовальний графік будують у координатах оптична густина – концентрація іонів NH_4^+ (мг/л). Він повинен бути лінійним (коефіцієнт кореляції R^2 не менше 0,96).

2. Визначення вмісту іонів NH_4^+ у пробі модельного розчину 2. У колбу на 50 мл наливають модельний розчин 2, об'єм якого залежить від результатів якісного визначення відповідно до табл. 5.1, додають по 1 мл розчину сегнетової солі й реактиву Несслера, витримують 10 хв. і фотометрують відносно розчину порівняння. Сумарний вміст йонів NH_4^+ (мг/л) знаходять за градуовальним графіком.

3. Розрахунок результату

Масову концентрацію іонів амонію NH_4^+ (x), мг/л, розраховують за формулою:

$$x = \frac{C \cdot 50 \cdot K}{V},$$

де C – масова концентрація, знайдена за градуовальним графіком або розрахована за рівнянням регресії, мг NH_4^+ /л,

V – об'єм проби модельного розчину, взятий для аналізу, мл;

50 – об'єм стандартного розчину, мл;

K – коефіцієнт розбавлення (рівний 10).

За остаточний результат аналізу приймають середньоарифметичне значення результатів двох паралельних визначень, допустимі розходження між якими не повинні перевищувати 10 %.

4.5.4 Вміст катіону натрію Na^+

Найбільш поширеним методом визначення вмісту натрію є метод полум'яної фотометрії [24]. Із хімічних методів можна рекомендувати титриметричний непрямий метод, що базується на принципі трилонометрії [24, с. 74-75].

Принцип методу

Полягає в тому, що іон Na^+ виділяють у вигляді осаду потрійної солі $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3\text{As}_9$. Після розчинення осаду в надлишку трилону Б відтитровують йон цинку Zn^{2+} . Вперше цей метод було запропоновано для визначення мікрокількостей металів. Еріохром чорний Т, який використовується в якості індикатора, блокується ураніл-іонами, тому для маскуванню останніх слід додавати в розчин карбонат-іони. Маскування урану можна не здійснювати, якщо проводити титрування у 50%-му етанольно-водному розчині з індикатором дитизоном.

До складу потрійної солі замість цинку можуть входити інші катіони (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Визначення натрію описаним методом проводять при дослідженні сироватки, скла, стічних вод.

Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 стакани на 200 мл;
- Воронка;
- Паперовий фільтр “синя” смужка;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій (газовий пальник);

- Піпетка на 20 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Цинк-ураніл-ацетат $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, тверда сіль;
- Промивний розчин для обробки осаду (95 г етанолу, насиченого цинкуранілацетатом; зневоднений – абсолютизований - етанол) ;
- 0,01 М розчин прилону Б;
- Еріохром чорний Т;
- Аміачний буферний розчин, рН = 10;
- Соляна кислота, приблизно 1 М розчин;
- Карбонат амонію, приблизно 1 М розчин або тверда сіль.

Порядок роботи

Осадження натрію з розчину досліджуваного об'єкту провести за загальними правилами одержання кристалічних осадів [22, с. 135]. Зазвичай як промивну рідину рекомендують етанол, насичений потрійною сіллю $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$. Оскільки іноді іони цинку гідролізують і випадає осад, внаслідок чого результати завищуються, то в якості промивної рідини віддається перевага оцтовій кислоті, насиченій потрійною сіллю.

До 5 мл модельного розчину 2 в стакані об'ємом 150 мл додають 20 мл розчину осаджувача: 20 г ураніл ацетату розчиняють в 12 г 30%-ного розчину CH_3COOH і розбавляють водою до 130 г (розчин «а»); 60 г цинк ацетату $Zn(CH_3COO)_2$ при слабкому нагріванні в 6 г 30%-ного розчину CH_3COOH і розбавляють водою до 130 г (розчин «б»). Обидва розчини змішують, залишають на 24 год. І фільтрують в склянку з термостійкого скла зі скляною пробкою. Розчин перемішують і залишають на 1 год. Осад фільтрують, декантуючи рідину на фільтр «синя» смужка або Ватман № 40. Осад промивають 8 разів порціями по 2 мл декантацією (для приготування промивної рідини 95 мл етанолу насичують цинкуранілацетатом; останню промивку здійснюють абсолютизованим етанолом). Після цього фільтр виймають і всі кристали змивають гарячою водою в стакан, у якому проводили осадження. Загальний об'єм розчину повинен складати 50-75 мл. До розчину додають 1 г амоній карбонату $(NH_4)_2CO_3$ та 3 мл аміачного буферного розчину. Після розчинення амоній карбонату додають твердий індикатор еріохром чорний Т і титрують 0,01 М розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину із червоно-фіолетового до голубого.

Вміст Na^+ в модельному розчині розрахують за формулою:

$$C(\text{Na}^+) = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{Na}) \cdot V_{\text{колби}}}{V_{\text{проби}}} \cdot 10,$$

де N (трилону Б) – нормальна концентрація розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм трилону Б, витраченого на титрування, мл;

$E(\text{Na})$ – еквівалентна маса катіону натрію Na^+ , 22,99 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз, мл;

10 – коефіцієнт розбавлення.

4.5.5 Вміст катіону заліза Fe^{2+}

Відомі такі методи кількісного визначення вмісту іонів Fe^{2+} в розчині:

- Гравіметричний метод;
- Метод перманганатометрії [8, с. 371];
- Метод хроматометрії [8, с. 375].

Титриметричний метод перманганатометричного визначення Fe^{2+}

Принцип методу

При титруванні розчинів солей Fe^{2+} розчином KMnO_4 у кислому середовищі відбувається реакція:



Відповідно до рівняння еквівалентна маса Fe^{2+} дорівнює його атомній масі, тобто 55,85 г.

Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби для титрування на 250 мл;
- Бюретка;
- Піпетка на 20 мл;
- Штатив;
- Циліндр чи дозатор;
- Промивалка.

Реактиви:

- Розчин 2 N H_2SO_4 ;
- Розчин KMnO_4 з встановленою концентрацією (0,05 N).

Порядок роботи

Аліквоту модельного розчину 2 (20 мл) перенести в колбу для титрування, додати дозатором 10 мл 2 N H_2SO_4 і на холоді відтитрувати робочим розчином KMnO_4 до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає при перемішуванні протягом 1-2 хв. Титрування повторити 2-3 рази.

Вміст йону заліза(II) Fe^{2+} в модельному розчині (мг/л) обчислюють за формулою:

$$C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{N(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot E(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де $N(\text{KMnO}_4)$ - нормальність розчину KMnO_4 , г-екв/л;

$V(\text{KMnO}_4)$ - об'єм розчину KMnO_4 , витрачений на титрування, мл;

$E(\text{Fe}^{2+})$ – еквівалентна маса йону Fe^{2+} , 55,85 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм проби модельного розчину 2, взятого на аналіз (рівний об'єму піпетки – 20 мл), мл;

10 – кратність розбавлення вихідного розчину.

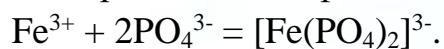
Титриметричний метод хроматометричного визначення Fe^{2+}

Принцип методу

Визначення Fe^{2+} полягає в прямому титруванні розчинів робочим розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутності індикатора дифеніламіну в сильно кислому середовищі сульфатної кислоти H_2SO_4 :



До розчину, що досліджують, додають сірчану кислоту для створення високої кислотності середовища і фосфорну кислоту для зв'язування іонів Fe^{3+} , які можуть передчасно переводити дифеніламін в окислену (забарвлену) форму:



Методика визначення

Піпеткою на 10 мл відібрати аліквоту модельного розчину 2, додати 10 мл 2 N розчину H_2SO_4 та 5 мл концентрованої фосфатної кислоти H_3PO_4 . Розчин розігріється. Охолодити до кімнатної температури вміст колби для титрування під струменем холодної води. Додати кілька крапель дифеніламіну. Відтитрувати 0,1000 N розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до переходу забарвлення індикатора із зеленого до фіолетово-синього.

Метод має ряд недоліків порівняно з перманганатометричним: необхідність використання зовнішнього індикатора, менш чітке визначення точки еквівалентності внаслідок власного забарвлення продукту відновлення – йону Cr^{3+} .

4.5.6 Вміст катіону заліза Fe^{3+}

Кількісне визначення вмісту ферум(III) можна проводити:

- Гравіметричним;
- Об'ємним колориметричним;
- Трилонометричним методом і рядом інших, представленими в літературі [5-7].

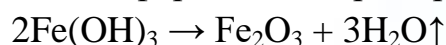
Гравіметричне визначення вмісту Fe^{3+}

Принцип методу

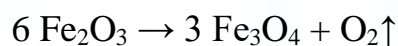
Йон заліза(III) осаджують дією NH_4OH у вигляді практично нерозчинного гідроксиду $Fe(OH)_3$. Оскільки $Fe(OH)_3$ – аморфний осад, легко пептизується, а солі Fe^{3+} у водному розчині легко гідролізують, запобігти цим процесам можна підкисленням вихідного розчину солі та проведенням осадження у присутності електроліту-коагулянту (наприклад, NH_4NO_3).

Для одержання менш об'ємного осаду іон Fe^{3+} осаджують з достатньо концентрованих розчинів. При цьому осад адсорбує менше домішок і легше від них відмивається. Щоб знизити адсорбцію аніонів на осаді, після осадження суспензію розбавляють 1,5-2 кратним об'ємом гарячої води.

Вагова форма після прожарювання - Fe_2O_3 :



Осад Fe_2O_3 слід прожарювати, не допускаючи перевищення оптимальної температури та тривалості процесу, так як Fe_2O_3 частково відновлюється:



Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка на 20 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Технохімічні та аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

Реактиви:

- Нітратна кислота HNO_3 , 2 N розчин;
- 10 %-ний водний розчин NH_4OH ;
- 2 %-ний розчин NH_4NO_3 ;
- паперовий фільтр “біла” або “чорна” смужка.

Порядок роботи

В хімічний стакан внести піпеткою 20 мл модельного розчину 2, додати 20-30 мл дистильованої води. При необхідності підкислити розчин 3-5 мл 2 N HNO_3 . Розчин нагріти, не доводячи до кипіння. До гарячого розчину додати із піпетки по краплям 10%-й розчин аміаку до появи слабкого, ледь помітного запаху. Суміш перемішати, розбавити 100-150 мл гарячої дистильованої води і ще раз перемішати. Дати осаду відстоятись. Коли маточний розчин над ним

стане зовсім прозорим, зробити пробу на повноту осадження Fe^{3+} додаванням 1-2 краплі аміаку. Не повинно заявитися помутніння маточного розчину.

Після повного осадження зразу відфільтрувати осад через високопористий фільтр («біла» або «чорна» смужка). Декантувати прозорий маточний розчин на фільтр, осад промити у стакані 2-3 рази 2%-ним розчином NH_4NO_3 порціями по 15-20 мл. Кількісно, без втрат перенести осад на фільтр і продовжувати промивати до негативної реакції у фільтраті на той аніон, що входив до складу модельного розчину (нітрату, сульфату, хлориду).

Фільтр з осадом підсушити в повітряному термостаті і ледь вологим перенести у тигель (попередньо прожарений до постійної маси). Обережно озолити фільтр на електроплитці, щоб він не спалахнув. Потім тигель прожарити у муфельній шафі до постійної маси при 900 °С.

Вміст йону заліза(III) Fe^{3+} (мг/л) в модельному розчині обчислити за формулою:

$$C(\text{Fe}^{3+}) = \frac{(m(\text{прожареного тиглю з осадом}) - m(\text{тиглю})) \cdot 10 \cdot V_{\text{колби}} \cdot 1000}{V_{\text{проби}}}$$

$$F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = 0,6990$$

де F – гравіметричний фактор перерахунку, рівний 0,6990

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз, мл;

10 – коефіцієнт розбавлення.

Трилонометричне визначення вмісту Fe^{3+}

Принцип методу

Звичайно залізо(III) титрують безпосередньо комплексом у присутності саліцилової кислоти або роданіду калію чи амонію [5, с. 491]. Роданідом як індикатором користуються для визначення Fe^{3+} у природних водах.

Тривалентне залізо, зв'язане трилоном Б у комплексну сполуку, реагує в аміачному розчині з еріхромом чорним Т, очевидно, в результаті його окислювальної дії. В кінці знову утворюється червоно-фіолетове “незворотне” забарвлення, яке не дозволяє не тільки визначати залізо прямим титруванням або зворотним шляхом, але практично і визначати будь-які інші елементи [5, с. 309].

а) Визначення з еріхромом чорним Т.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Мірна колба на 100 мл;
- Воронка;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;

- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 N розчин;
- Сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 N розчин;
- Буферний розчин піридину або уротропіну – 200 г/л, рН $\approx 5,5$;
- Індикатор – еріохром чорний Т (1:100, 1 г індикатора:99 г NaCl).

Комплексометрично з індикатором еріохромом чорним Т визначають кількісний вміст Fe^{3+} зворотним титруванням розчином сульфату цинку.

Порядок роботи

В колбу для титрування піпеткою внести 20 мл модельного розчину 2, додати 40 мл (дві піпетки) розчину трилону Б, розбавити дистильованою водою до 100-200 мл. Додати 10 мл розчину піридину (уротропіну) та трохи твердого індикатору еріохрому чорного Т. Відтитрувати надлишок трилону Б розчином сульфату цинку до переходу зелено-синього забарвлення індикатору в червоне.

Концентрацію йону Fe^{3+} (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(Fe^{3+}) = \frac{[N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)] \cdot E(Fe^{3+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де N (трилону Б) - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) - об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N ($ZnSO_4$) - нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

V ($ZnSO_4$) - об'єм розчину сульфату цинку, витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

E (Fe^{3+}) – еквівалентна маса йону Fe^{3+} , 27,92 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз, мл;

10 – коефіцієнт розбавлення.

б) Визначення вмісту заліза(III) з індикатором роданідом

Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 N розчин;
- Сірчана кислота H_2SO_4 , 1 N розчин;
- Індикатор роданід амонію або калію, 10%-ний водний розчин.

Порядок роботи

100 мл модельного розчину (при необхідності розбавленого) підкислити додаванням 4 мл 1 N розчину сірчаної кислоти і титрувати комплексоном при 50 °С.

в) Визначення вмісту заліза(III) з індикатором пірокатехіновим фіолетовим (зворотним титруванням)

Надлишок комплексону відтитрують розчином сульфату міді у присутності індикатора пірокатехінового фіолетового.

Порядок роботи

До слабкокислого розчину солі тривалентного заліза, який аналізують, і містить до 25 мг заліза, додати в надлишку трилон Б, розбавити до 100-200 мл і при постійному перемішуванні додати в достатній кількості *піридин* (3 – 10 мл) або уротропін. Потім додати пірокатехіновий фіолетовий і відтитрувати 0,05 N розчином сульфату міді до появи інтенсивно синього забарвлення (перехід забарвлення дуже чіткий).

г) Визначення з комплексоном IV (1,2 діамінциклогексан-N, N, N', N' - тетраоцтовою кислотою)

Порядок роботи

До розчину, що аналізують, додати в достатній кількості комплексон IV і довести об'єм розчину до 150- 300 мл дистильованою водою.

При перемішуванні нейтралізувати розчин піридином (або уротропіном) до слабкокислого середовища (рН = 6-7). Титрувати сіллю цинку до переходу синього (зелено-синього) забарвлення у фіолетове або червоне. Відтінки переходу забарвлення залежать від концентрації заліза.

1 мл 0,05 M розчину комплексону IV відповідає 0,2792 мг Fe.

Розчин уротропіну (буферний) – 200 г/л, довести до рН = 5,5 додаванням 10% соляної кислоти.

Примітка. Титрування комплексоном IV можна визначити залізо в кислому середовищі, наприклад з саліциловою кислотою [5, с. 356, 412], і після підлучення відтитрувати комплексоном III інші елементи, присутні в розчині (наприклад, Mn).

д) Визначення вмісту заліза (III) з мурексидом зворотним титруванням

Вміст заліза(III) можна визначити у присутності індикатора мурексиду.

Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 N розчин;
- Сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 N розчин;
- Індикатор мурексид (твердий);
- Буферний аміачний розчин, рН = 10.

Порядок роботи

10-20 мл розчину, який аналізується, перенести у колбу для титрування. Туди ж додати надлишок трилону Б (30-40 мл). Додати 10 мл аміачного буферного розчину, трохи твердого індикатору і відтитрувати надлишок трилону Б розчином сульфату цинку (перехід забарвлення з яскраво-малинового до оранжево-жовтого). Формула розрахунку вмісту заліза(III) аналогічна до наведеної в частині а).

4.5.7 Вміст катіону кальцію Ca^{2+}

Існують різні кількісні методи визначення вмісту кальцію [16]:

1. Гравіметричні методи:

- Осадження у вигляді кальцій оксалату $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та зважування у вигляді CaCO_3 або CaO ;
- Осадження у вигляді CaSO_4 із спиртового розчину;
- Осадження у вигляді пікролонату $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;

2. Титриметричні методи:

1. Осадження у вигляді оксалату кальцію та наступне визначення звязаного з кальцієм йону оксалату $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ методом перманганатометрії або цериметрії;
2. Осадження у вигляді кальцій молібдату CaMoO_4 , відновлення молібдену та титрування його амоній ванадатом;
3. Комплексонометричний метод.

Гравіметричний метод визначення кальцію має суттєві недоліки:

- Визначення вмісту кальцію в різних технічних об'єктах представляє обою дость тривалу операцію;
- Осадження йонів кальцію у вигляді $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ повязане з великими труднощами, зумовленими неможливістю досягнення кількісного осадження кальцій оксалату;
- Осад кальцій оксалату часто уває забрудненим сторонніми домішками і йог оважко одержати у хімічно чистому вигляді;
- Одержання вагової форми (CaO) пов'язано із застосуванням відносно високої температури, необхідної для досягнення термічного розкладу кальцій оксалату;
- Одержана вагова форма CaO нестабільна та реагує із вологою та вуглекислим газом повітря, внаслідок чого її маса змінюється залежно від умов одержання та зберігання.

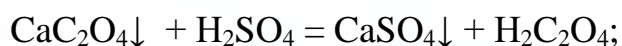
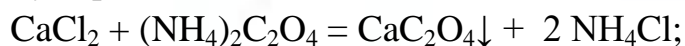
Тому перевагу зараз віддають титриметричним методам визначення кальцію. Перманганатометричний метод має ряд недоліків, аналогічних до гравіметрії, пов'язаний із неможливістю повного осадження кальцію у вигляді

оксалату. Найбільш швидким та точним є метод трилонометричного визначення.

Титриметричне визначення методом перманганатометрії

Принцип методу

Метод визначення полягає у тому, що катіон Ca^{2+} осаджують у вигляді оксалату. Одержаний осад розчиняють у сульфатній кислоті, а щавлеву кислоту, яка при цьому виділяється, відтитрують перманганатом калію у кислому середовищі:



Вказаний метод має перевагу в тому, що його можна використати для визначення кількісного вмісту кальцію в присутності магнію Mg^{2+} .

Посуд та пристосування:

- 2 конічні колби на 250 мл;
- стакан на 400 мл;
- бюретка на 50 мл;
- штатив;
- промивалка з дистильованою водою;
- циліндр чи дозатор;
- нагрівальний пристрій;
- паперовий фільтр «синя» смужка.

Реактиви:

- соляна кислота HCl (1:1);
- 5%-ний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:20);
- індикатор метиловий червоний;
- розчин H_2SO_4 (1:4);
- розчин KMnO_4 з установленою нормальністю (0,05 N).

Порядок роботи

Аліквоту модельного розчину 2 піпеткою на 20 мл перенести у конічну колбу на 250 мл, підкислити соляною кислотою до слабкокислої реакції (рН =4-5) по метилоранжу (розчин повинен ати слабко-рожеве забарвлення). Додати ще 0,5-1 мл надлишку HCl (1:1), нагріти до кипіння і додати 10 мл гарячого 5%-ного розчину оксалату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Суміш у колбі обережно прокип'ятити протягом 1-2 хв., не допускаючи бурхливого кипіння. Зняти розчин з електроплитки, охолодити 2-3 хв., нейтралізувати гідроксидом амонію $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до зміни забарвлення індикатору на жовте і залишити відстоюватися 40 хв. Потім осад CaC_2O_4 відфільтрувати, збираючи фільтрат і промивні води в

стакан на 400 мл. Воронку з фільтром помістити над конічною колбою, в якій проводилося осадження, проколоти фільтр скляною паличкою і змити осад з фільтра водою з промивалки. Фільтр і воронку обробити соляною кислотою (1:1), а потім знову водою. Цей розчин нагріти і осадити кальцій так, як описано вище. Переосадженням оксалату кальцію досягається більш повне відокремлення кальцію від сторонніх домішок, наприклад, магнію Mg^{2+} . Коли осад оксалату кальцію відстоїться, його відфільтрувати, промити водою і перенести з фільтром в ту саму колбу, в якій проводилося осадження. У колбу налити 50-70 мл гарячої води (70-80°C), 10-15 мл сульфатної кислоти (1:1). Щавлеву кислоту, що при цьому виділяється, відтитрувати 0,05 N розчином калій перманганату $KMnO_4$ до появи стійкого слабко-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1-2 хв.

Концентрацію йону Ca^{2+} (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(Ca^{2+}) = \frac{N(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot E(Ca) \cdot V_{\text{колби}}}{V_{\text{проби}}} \cdot 10,$$

де $N(KMnO_4)$ - нормальність розчину $KMnO_4$, г-екв/л;

$V(KMnO_4)$ - об'єм розчину $KMnO_4$, використаного для титрування, мл;

$E(Ca^{2+})$ - еквівалентна маса йону кальцію Ca^{2+} ; 20,04 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ - об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ - об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз, мл;

10 - коефіцієнт розбавлення.

Титриметричне визначення методом комплексометрії

Детальне використання цього методу описано [20, с. 260-268]. Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують розчином $ZnSO_4$, до переходу забарвлення індикатору з синього до винно-червоного.

Оптимальним варіантом є трилонометричне визначення кальцію у сильно лужному середовищі ($pH > 12$) з індикатором мурексидом. При цьому використовується пряме титрування, перехід забарвлення індикатору видно досить чітко. Крім того, до переваг слід віднести те, що при такому значенні рН йон магнію не заважає, бо його комплексна сіль не утворюється.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;

- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 N розчин;
- 20%-ний розчин натрій гідроксиду;
- Індикатор – мурексид (1:100, 1 г індикатору : 99 г NaCl).

Порядок роботи

До аліквоти модельного розчину², відібраного піпеткою на 20 мл, перенести в колбу для титрування, додати мірним циліндром 5 мл 20%-ного NaOH та кілька кристалів індикатору мурексиду. Розчин забарвиться у яскраво-рожевий колір. Титрувати розчином трилону Б до переходу забарвлення індикатору у бузково-ліловий колір.

Концентрацію йону Ca^{2+} (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{N(\text{трилон Б}) \cdot V(\text{трилон Б}) \cdot E(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) - об'єм розчину трилону Б, використаний на титрування, мл;

E (Ca^{2+}) – еквівалентна маса йону Ca^{2+} , 20,04 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз, мл;

10 – коефіцієнт розбавлення.

4.5.8 Вміст катіону міді Cu^{2+}

Для кількісного визначення вмісту катіону міді Cu^{2+} в модельних розчинах можна використати наступні методики:

- Гравіметричне визначення у вигляді роданіду міді(I);
- Метод йодометрії;
- Метод комплексоутворення;
- Електрохімічний метод;
- Колориметричне визначення.

Гравіметричне визначення міді шляхом осадження в вигляді роданіду міді(I)

В слабкокислому середовищі йон міді Cu^{2+} можна осадити кількісно у вигляді CuSCN , додаючи роданід лужного металу в присутності відновника (наприклад, H_2SO_3):



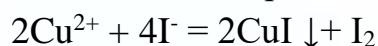
Розчин повинен бути слабкокислим (так як розчинність осаду в присутності великої кількості кислоти дуже велика) і в ньому не повинно бути окисників. Для кількісного осадження потрібен надлишок роданіду. Осад промивають NH_4SCN , що містить небагато H_2SO_3 , а потім 20%-ним етанолом (якщо визначення закінчується ваговим аналізом).

Осад CuSCN можна зважувати після висушування при 105-120°C (при 160° С і вище осад розкладається). Можна осад перевести в CuO , прожарюючи його, або закінчувати визначення об'ємним шляхом, титруючи осад йодатом калію в нейтральному середовищі [22, с. 194].

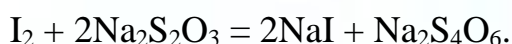
Йодометричне визначення йону Cu^{2+} [12, 22]

Принцип методу

Базується на взаємодії Cu^{2+} з йонами I^- за рівнянням:



Йони Cu^{2+} відновлюються до Cu^+ (з утворенням осаду CuI) і виділенням вільного йоду, який відтитровують розчином тіосульфату натрію в присутності індикатору крохмалю:



Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби на 250 мл для титрування;
- Бюретка на 50 мл;
- Піпетка на 20 мл;
- Штатив;
- Годинникове скельце;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Циліндр чи дозатор.

Реактиви:

- 10%-ний розчин KI ;
- 2 N розчин CH_3COOH ;
- Розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з встановленою нормальністю (0,05 N);
- Розчин крохмалю.

Порядок роботи

Аліквоту модельного розчину 2, відібраного піпеткою на 20 мл, перенести в колбу для титрування, додати за допомогою циліндра (або дозатора) 10 мл 10%-ного розчину KI , перемішати. Колбу накрити годинниковим скельцем і залишити у темному місці на 10 хв. до завершення реакції. Каламутну суміш, що має бурий колір, зумовлений виділенням йоду I_2 , титрувати розчином натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ із бюретки до солом'яно-жовтого кольору. Потім додати 2-3 мл крохмалю (вміст колби набуває синього

кольору) і продовжити обережно титрувати до знебарвлення синього розчину. Титрування повторити 2-3 рази.

Концентрацію йону Cu^{2+} (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot E(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де $N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - нормальність розчину натрій тіосульфату, г-екв/л;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, використаного для титрування, мл;

$E(\text{Cu}^{2+})$ – еквівалентна маса йону міді Cu^{2+} ; 63,546 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз, мл;

10 – коефіцієнт розбавлення.

Трилонометричне визначення йону Cu^{2+}

Принцип методу схожий до визначення вмісту кальцію.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.
- *Реактиви*
- Трилон Б, 0,05 N стандартний розчин;
- Водний розчин аміаку, 1 N;
- Хлорид амонію NH_4Cl , 1 N розчин;
- Індикатор мурексид (суміш з NaCl 1:100);
- Універсальний лакмусовий папір.

Порядок роботи

Аліквоту модельного розчину, за необхідності відповідно розбавленого, переносять у колбу для титрування, додають водний розчин аміаку до $\text{pH} \approx 8$ за універсальним лакмусом, потім 10 мл розчину хлориду амонію і на кінчику шпателя - мурексид. Розчин титрують трилоном Б до зміни забарвлення від жовто-зеленого до фіолетового.

Розрахунок вмісту йону міді Cu^{2+} проводять за формулою:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де $N(\text{трилону Б})$ – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

$V(\text{трилону Б})$ – об'єм розчину трилону Б, використаний на титрування, мл;

$E(\text{Cu}^{2+})$ – еквівалентна маса йону Cu^{2+} , 31,77 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз, мл;

10 – коефіцієнт розбавлення.

4.5.9 Вміст катіонів нікелю Ni^{2+} та кобальту Co^{2+}

Методи кількісного визначення вмісту нікелю Ni^{2+} та кобальту Co^{2+} включають:

- Гравіметричні;
- Титриметричні;
- Фотометричні;
- Спектральні;
- Електрохімічні (зокрема, полярографічні) [8, 10].

Проблема кількісного визначення цих катіонів виникає при їх сумісній присутності, так як методи їх визначення багато в чому подібні завдяки близькості хімічних властивостей цих металів та їх сполук.

Обидва ці елементи, наприклад, не можна титрувати безпосередньо комплексометрично з використанням еріохрому чорного Т, так як вони утворюють стійкі комплексні йони з цим індикатором. Їх ціанідні комплекси $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ не реагують з формальдегідом, на відміну від комплексів міді та цинку. Незважаючи на це, ціанід можна використати для їх селективного визначення, якщо використати ту обставину, що йон Co^{3+} , зв'язаний з трилоном Б, не реагує з ціанідом CN^- , тоді як комплексонат Ni^{2+} реагує з ціанідом кількісно [5, с. 419]. Реалізації такого методу перешкоджає висока токсичність ціаніду.

Гравіметричні методи

Базуються на здатності іонів Ni^{2+} чи Co^{2+} утворювати сполуки з NN-діоксимами [8]. Серед відомих методів розроблені і описані способи визначення нікелю у присутності кобальту, заліза, міді, мангану, цинку та інших металів [10].

Титриметричні методи

Найбільш поширені методи базуються на реакціях осадження і комплексоутворення. Рідше використовують окисно-відновні непрямі методи. Іноді визначають нікель в розчинах його чистих солей титруванням розчинами лугів, а також непрямыми методами, в основі яких – метод нейтралізації (відтитрують надлишок реагентів, які осаджують нікель) [10, с.83].

Серед комплексометричних методів перевагу віддають визначенню Ni^{2+} з ЕДТА або трилоном Б. При цьому утворюється сполука з співвідношенням - метал : ліганд = 1:1, реакція відбувається практично

миттєво. Для встановлення точки еквівалентності у випадку прямого титрування розчином трилону Б користуються різними індикаторами (еріохромом чорним Т, мурексидом, арсеназо).

Комплексометричне кількісне визначення Ni^{2+} з еріохромом чорним Т

Принцип методу

Визначення з еріохромом чорним Т: проводять традиційно методом зворотного титрування [23].

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Воронка;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Трилон Б, 0,0500 N розчин;
- Буферний аміачний розчин рН=10 (приготування: в мірну колбу на 1 л внести 35 г NH_4Cl , додати 350 мл 25%-ного $NH_3 \cdot H_2O$, довести об'єм до меніска дистильованою водою);
- Стандартний розчин цинк сульфату $ZnSO_4$, 0,0500 N;
- Індикатор еріохром чорний Т (приготування: розтерти 1 г твердого індикатора з 99 г $NaCl$ кваліфікації хч);
- $NaOH$, 10%-ний розчин.

Порядок роботи

Помістити в колбу для титрування піпеткою 20 мл модельного розчину 2, додати 40 мл (дві піпетки) 0,0500 N розчину трилону Б. Якщо одержаний розчин має сильно кислу реакцію (рН біля 1-2), його потрібно нейтралізувати додаванням по краплям розчину $NaOH$ до рН біля 5-6 (контролюючи рН за допомогою універсального індикаторного паперу) і додати 5 мл буферного розчину (рН=10). Надлишок трилону Б відтитрувати стандартним розчином цинк сульфату в присутності еріохрому чорного Т до переходу забарвлення розчину із синього до винно-червоного.

Концентрацію йону Ni^{2+} (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(Ni^{2+}) = \frac{[N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)] \cdot E(Ni^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де N (трилону Б) - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) - об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N ($ZnSO_4$) - нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

V ($ZnSO_4$) - об'єм розчину сульфату цинку, витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

E (Ni^{2+}) – еквівалентна маса йону Ni^{2+} , 29,35 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

10 – коефіцієнт розбавлення.

Комплексонометричне пряме титрування катіону Ni^{2+} з мурексидом в аміачному середовищі

Принцип методу

Традиційне комплексонометричне визначення проводять методом прямого титрування.

Посуд та пристосування: аналогічно до попереднього методу

Реактиви:

- Трилон Б 0,05 N розчин;
- Буферний аміачний розчин рН=10;
- Концентрований розчин $NH_3 \cdot H_2O$;
- Індикатор мурексид (приготування: розтерти 1 г твердого індикатора з 99 г $NaCl$ кваліфікації хч);

Порядок роботи

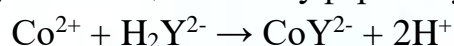
До аліквоти (20 мл) модельного розчину 2, відібраного піпеткою, додати кілька кристалів мурексиду і по краплям $NH_3 \cdot H_2O$ до появи жовтого забарвлення. Потім відтитрувати розчином трилону Б до початку зміни забарвлення (перехід у оранжево-червоний тон), після чого додати 10 мл концентрованого $NH_3 \cdot H_2O$ і закінчити титрування при різкому переході забарвлення з жовтого у синьо-фіолетовий колір.

Нікель також можна визначити трилонометрично з індикатором ксиленоловим оранжевим при рН=4-5 зворотним титруванням ацетатом цинку $Zn(CH_3COO)_2$.

Комплексонометричне кількісне визначення катіону Co^{2+} в ацетатному середовищі

Принцип методу

Визначення базується на взаємодії йонів кобальту Co^{2+} з трилоном Б у присутності ацетатної буферної суміші (рН ~ 4) відповідно до рівняння реакції:



Титрування проводять у кислому середовищі, так як комплексонату кобальту(II) характеризується високою стійкістю ($\lg K=16,3$) і при цьому

попереджається утворення малорозчинних основних солей та гідроксиду кобальту. Для визначення кінцевої точки титрування застосовується індикатор ксиленоловий оранжевий.

Посуд та реактиви

- 2-3 конічні колби для титрування на 250-300 мл;
- Бюретка на 25 або 50 мл;
- Піпетка 20 мл;
- Мірний циліндр;
- Ацетатна буферна суміш (рН ~ 4);
- 0,1%-ний спиртовий розчин індикатору ксиленолового оранжевого;
- 0,0500 N розчин трилону Б.

Порядок роботи

В колбу для титрування переносять піпеткою 20 мл модельного розчину 2. Додають 10 мл ацетатного буферного розчину та титрують розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення індикатору в жовте.

Розрахунок вмісту йону кобальту Co^{2+} проводять за формулою:

$$C(\text{Co}^{2+}) = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{Co}^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) - об'єм розчину трилону Б, використаний на титрування, мл;

E (Co^{2+}) – еквівалентна маса йону Co^{2+} , 29,47 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

10 – коефіцієнт розбавлення.

4.5.10 Вміст катіону цинку Zn^{2+}

Для визначення цинку можна використати наступні способи [9]:

- Гравіметричний метод;
- Комплексонометричний метод;
- Електрохімічний метод;
- Колориметричне визначення.

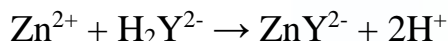
Найбільш розповсюдженим є метод прямого трилонометричного титрування з індикатором еріохромом чорним Т в присутності аміачного буферного розчину (рН~10). Детально використання цього методу описано в [23, с. 260-268]. Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має

кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують стандартним розчином сульфату цинку до переходу забарвлення індикатора з синього до винно-червоного.

Титриметричне визначення методом комплексометрії

Принцип методу

Визначення базується на взаємодії йонів цинку Zn^{2+} трилоном Б у присутності аміачної буферної суміші (рН~10) відповідно до рівняння реакції:



Надлишок трилону Б відтитровують стандартним розчином цинк сульфату в присутності індикатора еріохрому чорного Т, забарвлення якого у точці еквівалентності змінюється із синього до винно-червоного.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Трилон Б, 0,0500 N розчин;
- Стандартний розчин цинку сульфату, 0,0500 N;
- Аміачний буферний розчин (рН~10);
- Індикатор – еріохром чорний Т (приготування: 1 г твердого індикатора розтерти з 99 г хімічно чистого NaCl).

Порядок роботи

В колбу для титрування переносять піпеткою 20 мл модельного розчину 2, додають мірним циліндром 5 мл аміачного буферного розчину, 40 мл розчину трилону Б (дві піпетки на 20 мл) та кілька кристалів індикатора еріохрому чорного Т. Розчин забарвиться у синій колір. Титрують розчином цинк сульфату до переходу забарвлення індикатора у винно-червоний колір.

Концентрацію йону Zn^{2+} (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(Zn^{2+}) = \frac{[N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)] \cdot E(Zn^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{\cdot V_{\text{проби}}}$$

де N (трилону Б) - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) - об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N ($ZnSO_4$) - нормальність стандартного розчину сульфату цинку, г-екв/л;

V ($ZnSO_4$) - об'єм стандартного розчину сульфату цинку, витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

E (Zn^{2+}) – еквівалентна маса йону Zn^{2+} , 32,70 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

10 – коефіцієнт розбавлення.

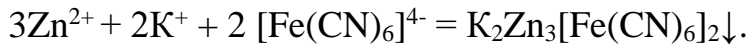
Титриметричне визначення вмісту йону цинку Zn^{2+} з дифеніламіном

Принцип методу

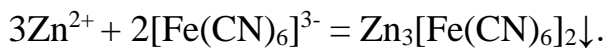
Метод використовується для визначення низьких концентрацій йону цинку за відсутності домішок заліза, міді. Він базується на титруванні цинку розчином жовтої кров'яної солі $K_4[Fe(CN)_6]$ у присутності внутрішнього окисно-відновного індикатору дифеніламіну.

Для визначення Zn^{2+} до розчину, який аналізують, додають сульфатну кислоту. Потім у розчин вносять 1-2 краплі свіжоприготованого розчину червоної кров'яної солі $K_3[Fe(CN)_6]$, твердий амоній сульфат $(NH_4)_2SO_4$ та 1-2 краплі 1%-ного розчину дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. Через деякий час, коли досліджуваний розчин забарвиться в голубувато-бузковий колір, починають титрування, додаючи по краплям при постійному перемішуванні 0,025 М розчин $K_4[Fe(CN)_6]$ до переходу голубого (інколи в кінці титрування синьо-фіолетового) забарвлення в жовто-зелене.

Катіон Zn^{2+} при цьому реагує з жовтою кров'яною сіллю, утворює осад та виходить із сфери реакцій:



Внесена у розчин червона кров'яна сіль також утворює з йоном цинку осад:



Але так як $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ більш розчинний, ніж $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, то в розчині в присутності Zn^{2+} буде утримуватися більш високий окислювальний потенціал (голубе забарвлення в присутності дифеніламіну). Коли практично весь катіон Zn^{2+} перейде у осад, окислювальний потенціал знижується і забарвлення розчину індикатору переходить у жовто-зелене. Амоній сульфат потрібен для зменшення розчинності $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, і перехід забарвлення індикатору стає більш чітким.

Коли перехід забарвлення індикатору в жовто-зелене досягнуто, в колбу вносять надлишок $K_4[Fe(CN)_6]$ у кількості 1-1,5 мл та через 1-2 хв. відтитровують зворотно розчином солі цинку відомої концентрації до переходу жовто-зеленого забарвлення індикатору в синьо-фіолетове.

Концентрацію йону Zn^{2+} визначають за різницею між об'ємом використаного розчину жовтої кров'яної солі $K_4[Fe(CN)_6]$ та стандартного розчину солі цинку.

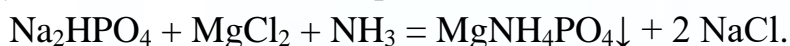
4.5.11 Вміст катіону магнію Mg^{2+}

Для кількісного визначення вмісту катіону Mg^{2+} використовують методи, аналогічні до визначення катіону Ca^{2+} . Найбільш розповсюдженими є гравіметричне визначення у вигляді осаду магній-амонійфосфату $MgNH_4PO_4$ та трилонометричне титрування.

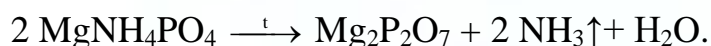
Гравіметричне визначення [16, с. 512]

Принцип методу

Гравіметричне визначення вмісту магнію полягає у осадженні їх із розчину у вигляді малорозчинного осаду $MgNH_4PO_4$ ($DP = 2,5 \cdot 10^{-13}$). При цьому хімічний склад осаджуваної форми і вагової форми не співпадає. Реакція осадження відбувається відповідно до реакції:



Прожарювання осаду проводять при 1000-1050°C, при чому утворюється дифосфат магнію:



Посуд та пристосування:

- 2 хімічних стакани на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Нагрівальний пристрій.

Реактиви:

- 10 %-ний розчин $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$;
- Соляна кислота HCl концентрована;
- Водний розчин аміаку $NH_3 \cdot H_2O$ (1:5);
- Концентрований розчин аміаку $NH_3 \cdot H_2O$;
- Індикатор метиловий оранжевий;
- Паперовий фільтр “біла” смужка.

Порядок роботи

В хімічний стакан вносять аліквоту модельного розчину 2 (20 мл). Доводять об'єм розчину в стакані гарячою дистильованою водою до 100-150 мл, підкислюють концентрованою соляною кислотою до кислої реакції по метиловому оранжевому і нагрівають до 30-50°C. До теплого розчину додають

10 мл розчину натрій гідрофосфату Na_2HPO_4 . Якщо при цьому випадає осад, то його розчиняють у соляній кислоті, потім повільно краплинами нейтралізують водним розчином аміаку (1:5), енергійно перемішуючи скляною паличкою, до появи осаду. Припиняють додавання аміаку, суміш 2-3 хв. енергійно перемішують скляною паличкою, після чого додають водний розчин аміаку до появи запаху і, крім цього, ще 10 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Розчин добре перемішують і залишають стояти на 4 год.

Осад відфільтровують через фільтр “біла” смужка, переносять повністю зі стакану на фільтр і промивають розведеним розчином амоній гідроксиду (5 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 100 мл розчину). Осад з фільтром переносять у зважений фарфоровий тигель, висушують на електроплитці, прожарюють при 1100°C протягом 40 хв., охолоджують у екзикаторі і зважують.

Концентрацію йону Mg^{2+} (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C (\text{Mg}^{2+}) = \frac{m (\text{осаду}) \cdot F \cdot 10^7}{V_{\text{проби}}}$$

де m (прожареного осаду) = m (тигля з осадом) – m (тигля), г;

$V_{\text{проби}}$ – об’єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

F – гравіметричний фактор перерахунку, рівний 0,2184;

$$F = \frac{2 A_r(\text{Mg})}{M_r(\text{Mg}_2 \text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 24,305}{222,55} = 0,2184.$$

Трилометричне визначення йону Mg^{2+}

Принцип методу аналогічний до визначення вмісту йону кальцію.

Посуд та пристосування:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 N стандартний розчин;
- Аміачний буферний розчин (рН~10);
- Індикатор еріохром чорний Т (суміш з NaCl 1:100).

Порядок роботи

Аліквоту модельного розчину 2 (відібрану піпеткою на 20 мл) переносять у колбу для титрування, додають 5 мл аміачного буферного розчину, на кінчику шпателя – кілька кристалів індикатору еріохрому чорного Т. Розчин титрують

трилоном Б до переходу забарвлення індикатору від винно-червоного до синього без фіолетового відтінку.

Розрахунок вмісту йону магнію Mg^{2+} проводять за формулою:

$$C(Mg^{2+}) = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(Mg^{2+}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) - об'єм розчину трилону Б, використаний на титрування, мл;

E (Mg^{2+}) – еквівалентна маса йону Mg^{2+} , 12,15 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

10 – коефіцієнт розбавлення.

4.6 Методи кількісного визначення аніонів

4.6.1 Вміст сульфат-аніону SO_4^{2-}

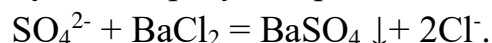
Відомі такі методи кількісного визначення вмісту SO_4^{2-} :

- Гравіметричний [16, 20];
- Комплексонометричний [5].

Гравіметричний метод

Принцип методу

При ваговому визначенні сульфат-йонів їх осаджують розчином барій хлориду або нітрату, наприклад:



Осад барій сульфату – дуже стійкий, практично нерозчинний, і склад його точно відповідає формулі BaSO_4 . Мінеральні кислоти (HCl) або солі (NH_4Cl), що утворюються при осадженні барій сульфату, видаляються старанним промиванням осаду водою та прожарюванням (якщо це леткі сполуки).

Обладнання та реактиви:

- Аналітичні та технохімічні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір знезолений, "синя" смужка;
- Воронка (діаметром 65-80 мм);
- Піпетка градуйована;
- Склянки на 100 і 200-300 мл;
- Конічна колба;
- Електроплитка;
- Бюретка;
- Мірний циліндр;
- Тигель.

Реактиви:

- Соляна кислота, 2 N;
- Дистильована вода;
- Кристалічний $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації „чда” або „хч”.

Порядок роботи

1. У термостійкий хімічний стакан об'ємом 250-300 мл вносять піпеткою 50 мл модельного розчину 2, додають близько 30 мл дистильованої води.

2. В другому термостійкому стакані розчиняють біля 1 г твердого барій хлориду $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50-70 мл дистильованої води.

3. Нагрівають обидва стакани на електроплитці до 80-90°C. Обережно знімають та переносять на лабораторний стіл.

4. Повільно, протягом 10-15 хв. при постійному перемішуванні скляною паличкою додають розчин барій хлориду до стакану, що містить досліджуваний модельний розчин.

5. Закінчивши осадження, не виймаючи паличку із стакану, накрають його листком паперу і залишають для дозрівання осаду на 24 год.

6. У прозорому розчині над осадом (*не збовтувати*) перевіряють повноту осадження сульфат-йону. Для цього по стінці склянки доливають 2-3 краплі розчину BaCl_2 (що міститься в штативі з набором реактивів). Помутніння розчину свідчить про неповне осадження барію і про необхідність повторити операцію осадження, додавши ще 5-10 мл розчину барій хлориду і залишивши повторно для визрівання осаду.

7. Для відокремлення осаду від розчину методом фільтрування беруть скляну воронку, вкладають незолений фільтр «синя смужка», щільно підігнавши його до стінок воронки і змочивши дистильованою водою.

9. Воронку з фільтром поміщають в конічну колбу для збирання фільтрату. Не змулюючи осад, рідину над ним по скляній паличці зливають на фільтр (*метод декантації*). Паличкою не торкатися фільтра, щоб його не пошкодити. Осад у склянці 2-3 рази промивають гарячою дистильованою водою (25-50 мл) і після відстоювання осаду розчин зливають по паличці на фільтр.

10. Далі трьома-чотирма операціями змулену суспензію зі склянки переносять на фільтр таким чином, щоб у склянці не залишилось кристалів BaSO_4 . Залишки осаду змивають із дна та стінок склянки струменем дистильованої води із промивалки. Кристали, які прилипли до скла, знімають частиною незоленого фільтру (не більше 1/8 його площі) і приєднують до загальної маси осаду на фільтрі.

11. Осад на фільтрі промивають гарячою дистильованою водою до негативної проби на хлорид-йони з AgNO_3 . Для цього калька крапель фільтрату зібрати у чисту пробірку і додати 1-2 краплі нітрату срібла. Якщо вміст пробірки не каламутніє, відмивання осаду можна припинити.

12. Воронку з осадом накривають листком паперу і щільно притискають його краї до зовнішньої поверхні скла воронки. Накриту таким чином воронку, помістити на 20-25 хв. в сушильну шафу при температурі не вище 105°C, щоб підсушити фільтр з осадом.

13. Зважують чистий і попередньо прожарений до сталої маси тигель на аналітичних терезах. Записують номер тигля і його масу в зошит.

14. Вилучають фільтр з осадом із воронки, завертають його краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і у такому вигляді поміщають вершиною конуса догори у тигель.

15. Тигель з фільтром і осадом спочатку нагрівають на електроплитці до обуглювання паперу, а потім прожарюють в муфельній печі при 800-900°C протягом 30-35 хв.

16. Далі тигель виймають із муфеля, охолоджують в ексикаторі і зважують.

Вміст аніону SO_4^{2-} (мг/л) в модельному розчині обчислюють за формулою:

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m(\text{осаду}) \cdot F \cdot 10^7}{V_{\text{проби}}},$$

де $m(\text{осаду}) = m(\text{тигля з осадом}) - m(\text{тигля})$, г;

F – фактор перерахунку, рівний 0,4116;

$$F = \frac{M_r(\text{SO}_4^{2-})}{M_r(\text{BaSO}_4)} = \frac{96,06}{233,39} = 0,4116;$$

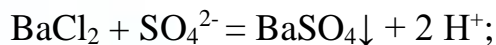
$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (50 мл).

Комплексометричний метод

Принцип методу

Метод базується на наступних реакціях:

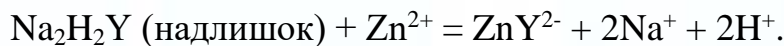
1. Осадження іонів SO_4^{2-} барій хлоридом:



2. Розчиненні відфільтрованого та промитого осаду BaSO_4 в аміачному середовищі у точному об'ємі розчину трилону Б відомої концентрації, взятого у надлишку:



3. Визначенні надлишку трилону Б, який залишився після розчинення осаду, розчином цинк сульфату точно відомої концентрації:



Кількість трилону Б, витраченого на розчинення барій сульфату, є еквівалентним кількості сульфат- іонів у об'ємі модельного розчину, взятого на аналіз. Точність методу $\pm 2,0$ мг/дм³ SO_4^{2-} .

Оптимальні інтервали концентрацій для комплексо-метричного визначення сульфат-іонів знаходяться у межах 5-25 мг.

Обладнання:

- Баня водяна;
- Електроплитка;
- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;

- Тигель;
- Мірний циліндр;
- Посуд мірний лабораторний скляний об'ємом 50, 100, 250, 500, 1000 см³;
- Бюретки об'ємом 50 см³;
- Воронки скляні;
- Фільтри знезолені паперові «синя» смужка;

Реактиви:

- Кристалічний $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації „чда" або „хч”;
- Стандартний розчин цинк сульфату ZnSO_4 , 0,05 N;
- Розчин трилону Б, 0,05 N;
- Соляна кислота, 2 N;
- Аміачний буферний розчин (pH=10);
- Аміак водний концентрований;
- Індикатор еріохром чорний Т, розтертий з NaCl 1:100.

Порядок роботи

Аліквоту 20 мл модельного розчину 2, відібрану піпеткою, поміщають в конічну колбу об'ємом 250 см³, додають 50-70 мл дистильованої води. Розчин підкислюють трьома краплями соляної кислоти. В стакані розчиняють біля 0,5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50-70 мл дистильованої води. Нагрівають обидва розчини до 80-90°C, при перемішуванні повільно одають розчин барій хлориду у конічну колбу із досліджуваним розчином. Після змішування вміст конічної колби кип'ятять 10 хв. від початку кипіння і залишають біля 1 год.

Після цього розчин фільтрують звичайним способом крізь знезолений фільтр «синя» смужка діаметром 40-50 мм, попередньо промитий гарячою дистильованою водою. Відмивання осаду проводять до негативної проби на Cl^- (як описано в пункті 13, с. 76).

Після того, як вода повністю профільтрується, фільтр з осадом обережно відділяють від стінок воронки та поміщають в ту ж конічну колбу, де поводилося осадження. Приливають 5 мл концентрованого розчину аміаку, фільтр обережно розгортають скляною паличкою і розправляють по дну колби. Потім приливають 40 мл 0,05 N розчину трилону Б.

Вміст колби обережно нагрівають на електроплитці (не допускаючи бурхливого виділення пару) до кипіння і кип'ятять 3-5 хв., тримаючи колбу в нахиленому стані, періодично перемішуючи її вміст.

Розчин охолоджують, приливають біля 50 мл дистильованої води, 5 мл аміачного буферного розчину і додають індикатор еріохром чорний Т. Суміш забарвлюється в синій колір. Надлишок трилону Б титрують стандартним розчином цинк сульфату до переходу забарвлення з синього у винно-червоне.

Вміст аніону SO_4^{2-} (мг/л) в модельному розчині обчислюють за формулою:

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{[N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)] \cdot E(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, використаний на титрування, мл;

N (ZnSO_4) – нормальність розчину цинк сульфату, г-екв/л;

V (ZnSO_4) – об'єм розчину цинк сульфату, використаний на титрування, мл;

$E(\text{SO}_4^{2-})$ – еквівалентна маса сульфат-йону, рівна 48,03 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

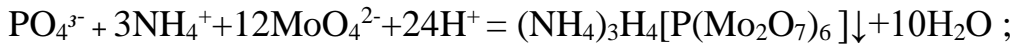
10 – коефіцієнт розбавлення.

4.6.2 Вміст фосфат-аніону PO_4^{3-}

Відомі численні методи визначення, основними з яких є [16, 18]:

– Магnezіальний гравіметричний метод, в якому фосфат-аніон осаджують у вигляді магній-амоній-фосфату MgNH_4PO_4 . Він детально описаний у п. 5.11. Різниця полягає у тому, що фосфат-аніони осаджують магній хлоридом MgCl_2 ;

– Молібдатний гравіметричний метод, коли осадження фосфат-аніону проводять додаванням молібденової рідини з одержанням осаду:



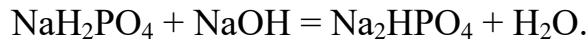
– Титриметричні методи, найточнішим з яких є молібдатно-алкаліметричний, що полягає у осадженні PO_4^{3-} амоній молібдатом, відмиванні осаду від кислот, розчиненні осаду в розчині луку відомої концентрації, надлишок якого відтитровують кислотою. Менш точним, проте більш швидким є алкаліметричний метод, але який можна використовувати лише для аналізу розчинів, що містять лише катіони лужних металів;

- Фотометричний метод, який базується на утворенні гетерополікислот фосфатів з молібдатами у кислому середовищі, як і у молібдатному методі. Сполука, яка утворюється, забарвлена у жовтий колір. Проте інтенсивність забарвлення нестабільна, тому фотометрують відновлену форму фосформолібденової кислоти, розчин якої має синє забарвлення та біль високу оптичну густину. У якості відновників використовують аскорбінову кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, натрій сульфід Na_2SO_3 , станум(II) хлорид SnCl_2 , гідрохінон $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Найбільш часто використовують SnCl_2 , так як його застосування дає саме інтенсивне забарвлення.

Алкаліметричний метод

Принцип методу

Розчин, який містить фосфат-аніон, нейтралізують лугом до утворення натрій дигідрофосфату NaH_2PO_4 , а потім – до утворення гідрофосфату:



Для осадження йонів заліза, алюмінію та кальцію, які заважають визначенню, додають оксалат калію $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Обладнання:

- Фільтрувальний папір знезолений ("синя" смужка);
- Воронка;
- Фарфорова чашка;
- Мірна колба об'ємом 200 мл;
- Конічна колба об'ємом 250 мл;
- Стакан об'ємом 300-500 мл;
- Піпетка на 50 мл;
- Електроплитка з піщаною банею.

Реактиви:

- Розчин H_2SO_4 (1:4);
- 2 N розчин NaOH ;
- 0,1000 N розчин NaOH ;
- Насичений розчин оксалату калію $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- Твердий хлорид натрію NaCl .

Порядок роботи

1. 20 мл модельного розчину 2, відібраного піпеткою, переносять в конічну колбу на 250 мл. До розчину додають кілька крапель метилоранжу і нейтралізують спочатку 2 N, а потім 0,1 N розчином лугу до переходу червоного кольору індикатору в оранжевий. Потім додають 8-10 крапель фенолфталеїну, 5 мл насиченого розчину оксалату калію, 5 г хлориду натрію і швидко відтитрують 0,1000 N розчином лугу до появи слабо-малинового забарвлення індикатору.

Вміст аніону PO_4^{3-} (мг/л) в модельному розчині обчислюють за формулою:

$$C(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot E(\text{PO}_4^{3-}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}},$$

де $V(\text{NaOH})$ – об'єм лугу, затраченого на титрування в присутності фенолфталеїну, мл;

$N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація лугу, г-екв/л;

$E(\text{PO}_4^{3-})$ – еквівалентна маса фосфат-аніону, з врахуванням того, що нейтралізують один йон гідрогену, дорівнює молярній масі аніону PO_4^{3-} – 94,97 г/г-екв;

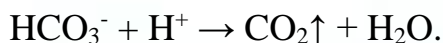
$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

10 – коефіцієнт розбавлення.

4.6.3 Вміст гідрокарбонат-аніону HCO_3^-

У сильнокислому розчині гідрокарбонати не можуть бути присутніми,, так як сильні кислоти їх розкладають:



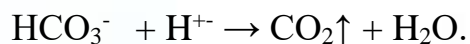
Вміст гідрокарбонатів можна визначити у нейтральному чи лужному розчині наступним чином:

– Методом гравіметрії, осаджуючи нерозчинні карбонати при $\text{pH} > 8,2$. Проблема визначення полягає у тому, що осаджується одночасно і гідрокарбонат, і карбонат-аніони;

– Титриметричним методом нейтралізації. Використовуючи два індикатори – метиловий оранжевий та фенолфталеїн, можна окремо відтитрувати гідрокарбонат- та карбонат-аніони [22, 23].

Принцип методу

Визначення базується на взаємодії аніонів HCO_3^- із сильною кислотою:



Титрування проводять у присутності метилоранжу.

Обладнання:

- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Промивалка з дистильованою водою.

Реактиви:

- Розчин соляної кислоти з встановленою концентрацією за бурою, 0,1 N;
- Стандартний розчин бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,1000 N;
- Індикатор – спиртовий розчин метилоранжу.

Порядок роботи

До 20 мл аліквоти модельного розчину 2, відібраної піпеткою, додають 4-6 крапель метилоранжу. Відтитровують розчином соляної кислоти встановленої концентрації до переходу забарвлення індикатора з жовтого до солом'яно-оранжевого.

Концентрацію гідрокарбонат-аніону HCO_3^- (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot E(\text{HCO}_3^-) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де $N(\text{HCl})$ – нормальність розчину соляної кислоти HCl , г-екв/л;
 $V(\text{HCl})$ – об'єм розчину HCl , витраченого на титрування, мл;
 $E(\text{HCO}_3^-)$ – еквівалентна маса аніону HCO_3^- , 61,02 г/г-екв;
 $V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);
 $V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);
 10 – коефіцієнт розбавлення.

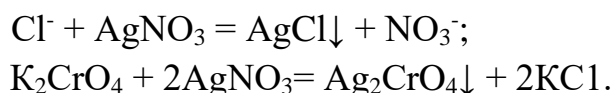
4.6.4 Вміст хлорид-аніону Cl^-

Найбільш розповсюдженим хімічним методом визначення вмісту хлоридів є метод осаджувального титрування [20-23] – аргентометрія або меркуриметрія.

Метод аргентометрії

Принцип методу

Метод базується на осадженні хлорид-аніону в нейтральному або слабколужному середовищі AgNO_3 в присутності хромату калію K_2CrO_4 у якості індикатору. Після осадження хлориду срібла в точці еквівалентності утворюється хромат срібла Ag_2CrO_4 , при цьому жовте забарвлення розчину переходить в цеглисто-червоне. Процес відбувається відповідно до рівнянь реакцій:



Обладнання:

- Піпетки на 10 та 50 мл;
- Бюретка 25 мл з скляним краном;
- Колби конічні об'ємом 250 мл;
- Мірний циліндр;
- Крапельниця;
- Фільтри знезолені «біла» смужка;
- Універсальний індикаторний папір.

Реактиви:

- Розчин нітрату срібла AgNO_3 зі встановленим титром;
- Стандартний розчин натрій хлориду NaCl ;
- 2 N розчин NaOH ;
- Вода дистильована;
- Калій хромат K_2CrO_4 , 5%-ний розчин.

*Порядок роботи**Приготування титрованого розчину нітрату срібла $AgNO_3$*

2,40 г хімічно чистого $AgNO_3$ розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину еквівалентний 0,5 мг Cl^- . Розчин зберігають у склянці з темного скла.

Приготування титрованого розчину хлориду натрію $NaCl$

0,8245 г хімічно чистого $NaCl$, висушеного при $105^\circ C$, розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину містить 0,5 мг Cl^- .

Встановлення поправочного коефіцієнту до розчину нітрату срібла $AgNO_3$

У колбу для титрування вносять 10 мл розчину $NaCl$ та 90 мл дистильованої води, додають 1 мл 5%-ного розчину K_2CrO_4 дозатором чи мірним циліндром, відтитровують розчином нітрату срібла до переходу лимонно-жовтого забарвлення мутного розчину в цеглисто-оранжеве, що не зникає протягом 15-20 с. Одержаний результат вважають орієнтовним. До відтитрованої проби додають 1-2 краплі розчину хлориду натрію до одержання жовтого забарвлення. Ця проба є контрольною при повторному, більш точному визначенні. Для цього відбирають нову порцію розчину хлориду натрію та відтитровують нітратом срібла до одержання незначної різниці відтінків слабо-оранжевого в розчині, який титрується, та жовтого в контрольній пробі.

Поправочний коефіцієнт (K_T) розраховують за формулою:

$$K_T = \frac{10}{v},$$

де v - кількість нітрату срібла, використаного на титрування, мл.

Кількісне визначення

В колбу для титрування вносять піпеткою аліквоту (10 мл) модельного розчину 2. Якщо модельний розчин має кислу реакцію (рН нижче 2), додають по краплям 2 N розчин $NaOH$ до тих пір, поки рН проби буде бути в межах 6-10 (за універсальним індикаторним папером).

Аліквоту проби модельного розчину 2 за допомогою піпетки на 10 мл вносять в дві конічні колби та додають по 1 мл розчину 5%-ного розчину K_2CrO_4 дозатором чи мірним циліндром.

Одну пробу відтитровують розчином нітрату срібла до появи слабого оранжевого відтінку суміші в колбі, другу пробу використовують як контрольну. При значному вмісті хлоридів утворюється осад $AgCl$, що заважає визначенню. В цьому випадку до відтитрованої першої проби приливають 2-3 краплі титрованого розчину $NaCl$ до зникнення оранжевого відтінку, потім титрують другу пробу, користуючись першою, як контрольною.

Концентрацію хлорид-аніону Cl^- (мг/л) у модельному розчині розраховують за формулою:

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot g \cdot K_T \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}},$$

де $V(\text{AgNO}_3)$ - об'єм нітрату срібла, використаного на титрування, мл;

K_T - поправочний коефіцієнт до титру розчину нітрату срібла;

$g = 0,5$ - кількість хлорид-іону, що відповідає 1 мл стандартного розчину нітрату срібла, мг;

$V_{\text{колби}}$ - об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ - об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

10 - коефіцієнт розбавлення.

4.6.5 Вміст нітрат-аніону NO_3^-

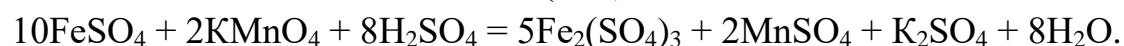
Найпростішим хімічним методом є об'ємний перманганатометричний [20]. Використовують також фотометричні методи [11]:

- Із саліциловою кислотою;
- Із реактивом Грісса (відновлення до нітритів металічним кадмієм);
- З хромотроповою кислотою.

Перманганатометричний метод

Принцип методу

Метод ґрунтується на відновленні нітрат-іонів розчином FeSO_4 у кислому середовищі за наявності молібдату амонію (як каталізатора реакції) з наступним титруванням надлишку FeSO_4 розчином KMnO_4 :



Застосуванню методу заважають домішки окислювачів та відновників у складі досліджуваних проб.

Обладнання:

- Фільтрувальний папір середньої щільності;
- Поглинач скляний з силікагелем;
- Мірні колби на 1000 і 500 мл;
- Воронка;
- Конічна колба для титрування об'ємом 500 мл;
- Газовідвідна трубка;
- Електроплитка;
- Шпатель;
- Бюретка;
- Піпетка.

Реактиви:

- Сірчана кислота H_2SO_4 (96 %-й розчин і розбавлена 1:1);
- Гідрокарбонат натрію NaHCO_3 ;
- Хлорид натрію NaCl ;
- Розчин молібдату амонію (30 г тетрагідрату молібдату амонію розчиняють у 500 мл H_2O при 50°C , охолоджують, переносять у мірну колбу на 1000 мл і доливають водою до мітки);
- 0,1 N розчин KMnO_4 ;
- Дистильована вода;
- 0,2 N розчин FeSO_4 (55,6 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вносять у мірну колбу на 1000 мл, додають 8 г NaCl , 100 мл розчину H_2SO_4 (1:1) і 500 мл дистильованої води. Після розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до мітки і перемішують);
- Газоподібний CO_2 , попередньо очищений у поглиначі із силікагелем (замість CO_2 можна використовувати суміш солей: 300 г NaHCO_3 вміщують у фарфорову чашку, добавляють при перемішуванні 80 мл води і 10 мл 96 %-го розчину H_2SO_4 , після розчинення суміш випарюють, а залишок висушують при 100°C , щоб маса не спеклася).

Порядок роботи

Вносять піпеткою 20 мл модельного розчину² в колбу для титрування на 500 мл, додають 20 мл 0,2 N розчину FeSO_4 , 5 мл розчину молібдату амонію і 10 мл розчину H_2SO_4 (1:1). Потім крізь суміш у колбі протягом 10 хв. пропускають CO_2 . Можливо замінити процедуру пропускання вуглекислого газу додаванням у колбу порціями 10 г нейтралізуючої суміші карбонатів, кожен раз закриваючи колбу пробкою з газовідвідною трубкою. Якщо використовували CO_2 , то через 10 хв. його пропускання вносять у колбу 1 г NaHCO_3 . В обох випадках в кінці цієї операції в колбу доливають 40 мл розчину H_2SO_4 (1:1).

Після припинення виділення газу розчин нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом 3 хв. до появи жовто-оранжевого забарвлення.

Газовідвідну трубку промивають дистильованою водою, вміст колби розбавляють дистильованою водою до $\frac{2}{3}$ її об'єму і відтитрують 0,1 N розчином KMnO_4 до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 10 с.

Одночасно проводять контрольний дослід за тих самих умов і з такою самою кількістю реактивів, але без аналізованої проби.

Вміст нітратів NO_3^- у модельному розчині обчислюють за формулою:

$$C(\text{NO}_3^-) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 2,0668 \cdot K_T \cdot V_{\text{колби}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}$$

де V_1 – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування досліджуваного розчину проби, мл;

V_2 – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування проби у контрольному досліді, мл;

2,0668 – маса нітрат-йону (мг), що відповідає 1 мл точно 0,1 N розчину KMnO_4 ;

K_T – поправочний коефіцієнт до фактичної концентрації C (KMnO_4),

використаного на титрування розчину KMnO_4 :
$$K_T = \frac{0,1}{C (\text{KMnO}_4)}$$

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби з модельним розчином 2 (200 мл);

$V_{\text{проби}}$ – об'єм модельного розчину 2, взятого на аналіз (20 мл);

10 – коефіцієнт розбавлення.

Фотометричний метод визначення нітратів із саліциловою кислотою (саліцилатом натрію)

Метод визначення базується на взаємодії нітрат-йонів із саліцилатом натрію в сірчаноокислому середовищі, з утворенням суміші 3-нітросаліцилової і 5-нітросаліцилової кислот, солі яких у лужному середовищі забарвлені в жовтий колір. Світлопоглинання вимірюють при $\lambda = 440$ нм. Використовують кювети з товщиною шару 1 см. В табл. 4.3 описано складові модельного розчину, які заважають визначенню вмісту нітратів із саліцилатом натрію.

Таблиця 4.3 - Сторонні фактори, що можуть впливати на визначення і способи їх усунення

№	Фактори впливу	Усунення
1	Хлориди, більше 200 мг/дм ³	Розбавлення проби
2	Залізо, більше 5 мг/дм ³	Осадити розбавленим розчином аміаку (1:10) до лужної реакції і кип'ятити до зникнення аміачного запаху. Гідроксид заліза, який виділився, відфільтрувати, осад на фільтрі промити дистильованою водою і об'єм фільтрату довести до попереднього значення.
3	Нітрити, більше 2 мг/дм ³	До 20 см ³ проби додати 0,05 г сульфіту амонію і випарити насухо на водяній бані.

Обладнання:

– Фотоколориметр або спектрофотометр, що дозволять вимірювати світлопоглинання при $\lambda = 440$ нм;

– Кювети кварцові з товщиною шару 10 мм.

– Ваги лабораторні загального призначення та аналітичні;

- Електрична сушильна шафа загального лабораторного призначення;
- Баня водяна;
- Чашки випарювальні фарфорові;
- Колби мірні скляні, об'ємом 50, 100, 1000 см³;
- Піпетки об'ємом 1, 2, 5, 10 см³;
- Фільтри знезолені.

Реактиви:

- Стандартний зразок з атестованим вмістом нітрат-іонів 1 мг/см³ ОСО-004 або аналогічний;
- Нітрат калію (кваліфікації хч);
- Аміак водний концентрований;
- Сульфат амонію;
- Саліцилат натрію;
- Сульфатна кислота концентрована H₂SO₄;
- 20% розчин гідроксиду натрію NaOH;
- Тартрат калію-натрію (сегнетова сіль);
- Вода дистильована.

Усі реактиви повинні бути кваліфікації хч. або чда і не містити домішок нітрат-йонів.

Приготування розчинів

Стандартний розчин нітрату калію. Основний розчин готують: 1,631 г нітрату калію (просушеного при 105°C до постійної маси), переносять у мірну колбу на 1 л, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, потім доводять до мітки. Або 10 мл атестованого зразку переносять в мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою. 1 мл розчину містить 0,1 мг нітрат-йонів.

Розчин сегнетової солі. 60 г сегнетової солі розчиняють у дистильованій воді, переносять розчин у мірну колбу на 1 л, доводять об'єм дистильованою водою до риски.

Розчин саліцилату натрію. 0,5 г саліцилату натрію розчиняють в мірній колбі на 100 мл у дистильованій воді, доводять до мітки.

Побудова градуювального графіку

Готують серію розчинів, що містять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/мл нітрат-йонів. До 10 мл аліквотної частини розчину з вказаними концентраціями додають 7-8 крапель сегнетової солі, 1 мл 0,5%-ного розчину саліцилату натрію, випарюють на водяній бані у фарфоровій чашці насухо, охолоджують. Сухий залишок зволожують 1 мл концентрованої H₂SO₄,

розтирають сухою скляною паличкою, залишають для розчинення на 10 хв. Додають 5-10 мл дистильованої води, кількісно переносять розчин у колбу на 50 мл, додають 20 %-ний розчин гідроксиду натрію до появи жовтого забарвлення, яке не змінюється, доводять дистильованою водою об'єм розчину до мітки, залишають на 10 хв. Забарвлення не повинно змінитися. Фотометрують по відношенню до холостої проби у кюветі на 10 мм при довжині хвилі 440 нм.

Виконання вимірювань

Піпеткою об'ємом 1 мл аліквоту модельного розчину 2 поміщають у чисту фарфорову чашку. Далі проводять операції пробопідготовки, як описано вище при приготуванні розчинів для градуювального графіку. Проводять вимірювання оптичної густини як мінімум двічі. Кювету кожного разу тричі ополіскують досліджуваним розчином.

Розрахунок результатів

Вміст нітрат-аніонів NO_3^- розраховують за формулою:

$$C(\text{NO}_3^-) = \frac{C_{\text{за графіком}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}} \cdot 10, \text{ мг/дм}^3;$$

де $V_{\text{проби}}$ – об'єм проби модельного розчину 2, (1 мл);

10 – коефіцієнт розбавлення вихідного розчину.

Приклад градуювального графіку наведено на рис. 4.6.

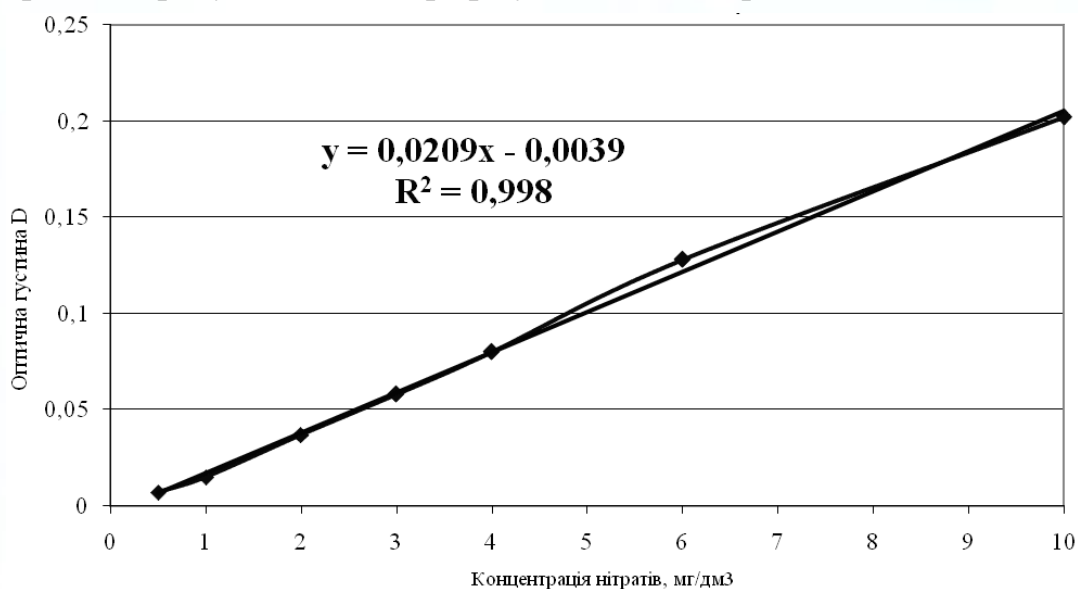


Рис. 4.6 – Приклад градуювального графіку для визначення вмісту нітратів

Приклад розрахунку:

$V_{\text{проби}} = 1$ мл;

Виміряна величина оптичної густини $D = 0,455$.

$$C_{\text{за графіком}} = \frac{D + 0,0039}{0,0209} = \frac{0,455 + 0,0039}{0,0209} = 21,95 \text{ мг/л.}$$

$$C(\text{NO}_3^-) = \frac{C_{\text{за графіком}} \cdot 10}{V_{\text{проби}}} \cdot 10 = \frac{21,95 \cdot 10}{1} \cdot 10 = 2195 \text{ мг/л.}$$

4.7 Комплексна екологічна оцінка водних джерел у вигляді індексу забруднення води (ІЗВ)

Узагальнення результатів аналізу модельних зразків води проводиться на основі методики КНД 211.1.4.010-94 [25] у вигляді так званого ІЗВ – індексу забруднення води, який розраховується наступним чином:

$$\text{ІЗВ} = 1/n \sum_{i=1}^n (C_i / \text{ГДК}_i), \quad (2.2)$$

де n - кількість вимірних показників якості води,

C_i – середня концентрація одного із показників якості води;

ГДК_i – гранично допустима концентрація кожного з показників якості води.

За величинами розрахованих ІЗВ виконується оцінка якості води. При цьому виділяються такі класи якості води:

I – дуже чиста ($\text{ІЗВ} < 0,3$);

II – чиста ($0,3 < \text{ІЗВ} < 1$);

III – помірно забруднена ($1 < \text{ІЗВ} < 2,5$);

IV – забруднена ($2,5 < \text{ІЗВ} < 4$);

V – брудна ($4 < \text{ІЗВ} < 6$);

VI – дуже брудна ($6 < \text{ІЗВ} < 10$);

VII – надзвичайно брудна ($\text{ІЗВ} > 10$).

Приклад розрахунку:

В результаті проведення кількісних досліджень встановлено, що модельний розчин містить:

катіонів: H^+ – 0,0124 г-екв/дм³;

Zn^{2+} – 156,2 мг/дм³;

Cu^{2+} – 1890,7 мг/дм³;

аніонів: NO_3^- – 1195,1 мг/дм³;

SO_4^{2-} – 480,5 мг/дм³.

Порівнюючи одержані результати із довідковими таблицями (Додаток 1), склад розчину найближче до складу відпрацьованих розчинів машинобудівних заводів за вмістом цинку та міді (табл. 3 Додатку 1).

Розрахунок ІЗВ проводиться наступним чином:

1. За показником вмісту йонів гідрогену розраховують показник рН:
 $pH = -\lg [H^+] = -\lg 0,0124 = 1,90$. Допустиме значення рН для природних вод складає 6-9, тобто для розрахунку обираємо нижчий критерій – 6.

2. За Додатком 2 визначають ГДК для катіонів та аніонів, виявлених у розчині (у воді господарчо-питного призначення):

Zn^{2+} - 1,0 мг/дм³;

Cu^{2+} - 0,1 мг/дм³;

NO_3^- - 45 мг/дм³;

SO_4^{2-} - 500 мг/дм³.

3. ІЗВ рівний (при кількості показників, що включені у розрахунок, n=5):

$$IЗВ = \frac{1}{5} \left(\frac{pH(ГДК)}{pH \text{ зразку}} + \frac{ГДК(компоненту)}{C \text{ зразку}} \right) =$$

$$= \frac{1}{5} \left(\frac{6}{1,90} + \frac{156,2}{1,0} + \frac{1890,7}{0,1} + \frac{1195,1}{45} + \frac{480,5}{500} \right) = 3819.$$

Таким чином, модельний розчин являє собою воду VII категорії - надзвичайно брудну (ІЗВ > 10).

Для того, щоб таку стічну воду можна було скинути у природні водойми, її слід нейтралізувати до рН = 6, додаючи, наприклад, вапно чи інший лужний реактив, потім - розбавити чистою водою для зниження концентрацій катіонів та аніонів до величин ГДК забруднень, що надходять на споруди біологічної очистки (Додаток 2):

Мідь – 0,5 мг/дм³

Цинк – 1,0 мг/дм³

Нітрати – 45 мг/дм³.

Досліджений розчин можна очистити за допомогою мембранного методу (Додаток 3), проте і для цього потрібно нейтралізувати розчин та розбавити його для досягнення допустимого складу розчину на вході до установки:

Нітратів – не більше 137 мг/дм³, цинку – 1,5 мг/дм³.

4.8 Список рекомендованої літератури до розділу 4

1. Мальований А.М. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та Європейському Союзі / А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований // Вісник КДУ імені Михайла Остроградського. – 2010. – Вип. 5, № 64. Частина 1. – С. 155-158.
2. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод. – Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня», 2002. – 622 с. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ep3.nuwm.edu.ua/15447/1/%D0%9E%D1%87%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%BA%D0%B0%20%D1%81%D1%82%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B8%D1%85%20%D0%B2%D0%BE%D0%B4.pdf>
3. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод: монография / С. С. Душкин, А. Н. Коваленко, М. В. Дегтярь, Т. А. Шевченко; Харьк. нац. акад. гор. хоз-ва. – Х.: ХНАГХ, 2011. – 146 с. – prints.kname.edu.ua/23382/1/Монография-2011-6МН.pdf
4. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://bookshare.net/books/chem/lure-uu/1984/files/analhimpromstokvod1984.pdf>
5. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.- М.: Изд. Иностран. литературы, 1960. - 580 с.
6. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів /Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://books.google.com.ua/books?id=uWfmCQAAQBAJ&printsec=frontcover&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
7. Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва, Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський / Під ред. В.М. Зайцева. – Донецьк: ДонНУ, 2009. – 415 с
8. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. М.: Наука, 1965. - 243 с.
9. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е. А. Селезнёва. - М.: Наука, 1975. – 197 с.
10. Аналитическая химия никеля / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. - 203 с.
11. Аналитическая химия азота / В.Ф. Волынец, М.П.Волынец. – М. : Наука, 1977. – 307 с. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу:
12. Медь / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова (Аналитическая химия элементов). – М. : Наука, 1990. – 279 с. – [Електронний ресурс].
13. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. - М.: Высш. шк., 1968. – 596 с.

14. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П.Циганок, Т.О.Бубель, А.Б.Вишнікін, О.Ю.Вашкевич; За ред. проф. Л.П.Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014.- 252 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://library.dnu.dp.ua/Metodichki/analit_chimija.pdf
15. Аналітична хімія : навч.-довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. - Харків : НФаУ, 2014. - 320 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://www.researchgate.net/profile/Lina-Klimenko/publication/301282467_Analitichna_himia_navc-dovidk_posib_dla_stud_vis_navc_zakl/links/570ec0b808aee328dd654978/Analitichna-himia-navc-dovidk-posib-dla-stud-vis-navc-zakl.pdf
16. Аналітична хімія / Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький – 2-ге вид. – К.: Вища шк., 1982. – 544 с.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1971. – 456 с.
18. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. – Ч. 1. – Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://library.tou.edu.kz/fulltext/buuk/d18.pdf>
19. Хімічний аналіз та оцінка якості природних вод: навч. посіб. / В. К. Хільчевський, М. Р. Забоклицька. – Луцьк : Вежа-Друк, 2021. – 76 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://evnuir.vnu.edu.ua/bitstream/123456789/19772/1/Khilchevskiyi%20V.K.%20%20Zabokrytska%20M.R.%20Chemical%20analysis%20%202021.pdf>
20. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз). Навчальний посібник /В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Т.К. Панчук, Л.В. Гаєвська, А.П. Попель, К.О. Чеботько, В.В. Трачевський. – К.: НАУ, 2003. – 300 с.
21. Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Ущипівська Т.І., Войтенко Л.В. Аналітична хімія: Навчальний посібник для спеціальності «Біотехнології та біоінженерія» у двох частинах. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2016. – Ч. I - 215 с., Ч. II – 197 с.
22. Аналітична хімія: навчальний посібник. Вид. 2 /В.А Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущипівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2020. – 260 с.

23. Аналітична хімія. Навчальний посібник для студентів спеціальності 101 «Екологія» / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущипівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2022. – 260 с.
24. Иванов В.М. Натрий / В.М. Иванов, К.А. Семенов, Г.В. Прохорова и др. – М. : Наука, 1986. – 255 с. (Аналитическая химия элементов).
25. Екологічна оцінка якості поверхневих вод суші та естуаріїв України: Методика: КНД 211.1.4.010-94. – К.: 1994. – 37 с.

5. Об'єкти дослідження за тематикою «Аналіз невідомої речовини»

5.1 Область дослідження в аналізі невідомої речовини

Об'єкт аналізу може бути:

- твердою речовиною (солі, розчинні чи нерозчинні у воді, гідроксиди, оксиди, кислоти, метали у вільному стані, добрива, премікси);
- розчином (солі, луги, кислоти, вода).

Об'єкт аналізу можна віднести до однієї з двох категорій:

- Розчинні у воді речовини;
- Нерозчинні у воді речовини.

До першої категорії речовин відносяться (в межах тих об'єктів аналізу, що вивчаються студентами згідно навчального плану): всі солі амонію і лужних металів, більшість солей галогеноводневих, азотної, азотистої та оцтової кислот, а також деякі сульфати та сульфіти (див. Додаток 7 - Таблицю розчинності солей та основ у воді).

Друга категорія речовин включає метали у вільному стані, оксиди, гідроксиди металів та карбонати, фосфати, силікати, борати, молібдати ряду металів (за виключенням лужних) і деякі інші солі (див. Додаток 7).

Нерозчинні у воді речовини можуть бути двох типів: 1) власне нерозчинні, 2) сполуки, що при розчиненні гідролізують з утворенням осадів гідроксидів чи основних солей. Перший тип нерозчинних у воді речовин характеризується тим, що при обробці водою вони не змінюють зовнішній вигляд і при відстоюванні порівняно легко осідають на дно пробірки. Особливістю другого типу речовин є те, що при обробці водою утворюються аморфні осади (особливо при нагріванні), які осідають на дно пробірки довгий час.

Переважає більшість нерозчинних у воді сполук переходить у розчин при їх обробці (на холоді чи при нагріванні) розведеними чи концентрованими мінеральними кислотами. При цьому в розведених HCl і HNO_3 легко розчиняється більшість оксидів і гідроксидів металів та майже всі солі слабких кислот. Концентровані HNO_3 чи H_2SO_4 розчиняють більшість металів. Продукти реакції залежать від активності металу.

Ряд речовин із категорії нерозчинних у воді переходять у розчин також під дією лугів чи розчину аміаку (ZnO , Al_2O_3 , ZnCO_3 , AlPO_4 , Ag_2CO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та інші) за рахунок їх амфотерних властивостей або утворення координаційних сполук.

Хід аналізу речовини, розчинної чи нерозчинної у воді, різний, а тому перед початком дослідження необхідно спочатку встановити, до якої категорії відноситься об'єкт аналізу.

Аналіз досліджуваної речовини (об'єкт аналізу) виконується у дві стадії. Спочатку проводять попередні дослідження, які часто дозволяють правильно визначити напрямок подальшої роботи, а потім переходять до систематичного аналізу катіонів і аніонів.

5.2 Попередні дослідження

1. *Форма, величина та забарвлення кристалів (або полікристалів)*. Якщо невідома речовина - розчин, потрібно звернути увагу на його забарвлення.

Форму кристалів та їх величину можна визначити за допомогою мікроскопу. Розрізняють кристали моноклінної, триклінної, тетрагональної, гексагональної, ромбічної та кубічної сингонії. Кристали бувають також голчастими, що видно неозброєним оком.

Забарвлення речовини у більшості випадків зумовлює катіон d-металу. Так, синій, блакитний, зелений колір кристалічної сполуки може свідчити про наявність у ній Cu^{2+} , рожевий, бузковий - Co^{2+} , блідо-рожевий - Mn^{2+} , світло-зелений - Ni^{2+} , сірувато-зелений - Fe^{2+} , бурий - Fe^{3+} .

Оксиди ряду металів також мають специфічне забарвлення (наприклад, PbO - жовтий, CoO - коричневий, Fe_2O_3 - червоно-коричневий, NiO - темно-зелений тощо). Часто забарвлені йодиди, що можуть мати жовтий або коричневий колір за рахунок розкладу солі з виділенням вільного I_2 при зберіганні.

2. *Запах*. Характерний запах мають солі та гідроксид амонію (нашатирий спирт), ацетати, сульфіти (різкий, подібний до запаху при запалюванні сірників).

3. *Гігроскопічність речовини*. Гігроскопічністю називають здатність хімічної сполуки вбирати воду, поглинаючи її з повітря. При цьому розрізняють речовини *негігроскопічні*, що залишаються сухими та розсипчастими, їх кристали не злипаються навіть при тривалому зберіганні при доступі повітря.

Гігроскопічні речовини інтенсивно вбирають вологу, самі при цьому розпливаються або злипаються в монолітну частину.

Негігроскопічні оксиди, карбонати, сульфати, сульфіти, середні фосфати, хлориди. До категорії сильно гігроскопічних відносяться тверді нітрати (наприклад, аміачна селітра NH_4NO_3 може злипнутись у монолітну масу яку неможливо розбити), нітрити, галогеніди, ацетати, кислі фосфати, тверді луги.

Гідроксиди ряду металів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} тощо) нестабільні, тому для них показник гігроскопічності не має змісту. Таким чином, інформація про гігроскопічність об'єкту аналізу дає можливість передбачити його склад.

4. *Проба на розчинність* (якщо досліджуваний об'єкт - тверда речовина).

Починають дослідження з вивчення розчинності зразку в дистильованій воді. Для цього беруть незначну кількість речовини (близько 0,1 г) і розчиняють в 3-5 мл дистильованої H_2O на холоду або за необхідності, при нагріванні.

Якщо речовина не розчиняється у воді (або розчиняється в ній погано), досліджують її розчинність на холоду і при нагріванні в такому порядку:

- в розведеній оцтовій кислоті;
- в концентрованій оцтовій кислоті;
- в розведеній соляній кислоті;
- в концентрованій соляній кислоті;
- в розведеній азотній кислоті;
- в концентрованій азотній кислоті;
- в "царській водці" (суміші 1 частини концентрованої азотної і 3 частин концентрованої соляної кислот).

Зрозуміло, що коли об'єкт дослідження розчинився, наприклад, в розведеній HCl , не потрібно вивчати його розчинність у більш сильних кислотах.

При розчиненні в кислотах сполук потрібно пам'ятати, що деякі катіони при взаємодії із соляною та сірчаною кислотами утворюють осади малорозчинних хлоридів чи сульфатів. Для речовин, що містять аніони летких кислот (карбонати, сульфіти) розчинення у кислоті супроводжується виділенням газу чи появою характерного запаху.

5. Визначення рН отриманого розчину.

рН визначають за допомогою універсального лакмусового паперу:

1. В кислому розчині (при значеннях рН 1-3) аніони CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- відсутні, так як їх солі у такому середовищі розкладаються з виділенням газів. В сильнокислому розчині відсутні також солі лужних та лужноземельних металів слабких кислот: оцтової, борної, кремнієвої, середні солі фосфорної кислоти. В кислому розчині не можуть бути присутні одночасно окисники та відновники;
2. Кисла реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу може бути кислотою (рН = 1-2) або сіллю слабкої основи і сильної кислоти ($AlCl_3$, NH_4Cl , $Zn(NO_3)_2$), якщо рН = 4-6;
3. Лужна реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу – луг (рН = 11-12) або сіль слабкої кислоти і сильної основи (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , CH_3COOK тощо), якщо рН = 8-10. В лужному середовищі відсутні солі слабких основ і сильних кислот;
4. Нейтральна реакція розчину вказує, що об'єкт аналізу може бути: сіллю сильної основи і сильної кислоти або сіллю слабкої основи і слабкої кислоти (KCl , Na_2SO_4 , $CaCl_2$, CH_3COONH_4), або вода.

Результати попередніх досліджень потрібно підтвердити систематичним аналізом.

Якщо об'єкт аналізу розчинили в кислоті, то перед його дослідженнями слід позбутися надлишку введеної кислоти випарюванням. Для цього кислий розчин переносять у фарфорову чашку і випаровують насухо. Сухий залишок розчиняють в 1-2 мл дистильованої води і в цьому розчині проводять відкриття катіонів.

Аналіз починають із відкриття катіонів, так як після цього можна прогнозувати склад аніонної складової об'єкту аналізу.

5.3 Відкриття катіонів

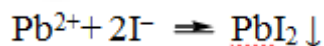
Відкриття проводять до одержання першої позитивної реакції, виходячи із припущення, що сполука складається з одного катіону і одного аніону.

1. Проба на присутність катіонів IV групи.

До окремої порції розчину додати груповий реактив – 2 н. HCl. Поява білого **осаду 1** свідчить що катіон належить до IV групи (Pb^{2+} або Ag^+ .)

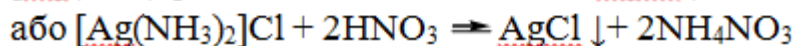
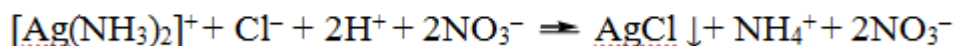
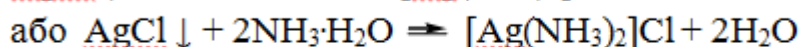
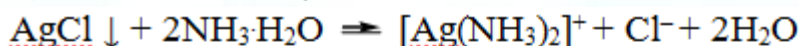
Визначення Pb^{2+} .

Осад 1 відцентрифугувати і обробити гарячою дистильованою H_2O при перемішуванні. Повторно відцентрифугувати, злити маточний розчин і подіяти на нього розчином KI. Утворення жовтого осаду PbI_2 свідчить про наявність Pb^{2+} :



Визначення Ag^+ .

Осад 1 обробити декількома краплями конц. NH_4OH та перемішати, суміш відцентрифугувати. Злити маточний розчин, подіяти на нього 2 н. HNO_3 (до pH = 2-3). За наявності Ag^+ випадає білий осад:



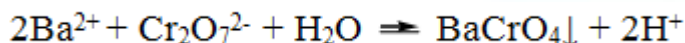
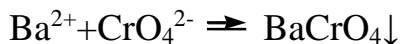
2. Проба на присутність катіонів III та II груп.

До окремої порції досліджуваного розчину додати груповий реактив $(NH_4)_2HPO_4$. Якщо утворився осад, то катіон належить до III чи II групи. Одержаний осад обробити декількома краплями конц. NH_4OH . Якщо при цьому осад розчинився, то катіон належить до III групи, якщо ні - до II групи.

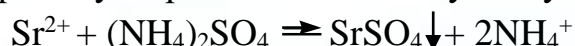
Проба на присутність Ca^{2+} , Ba^{2+} та Sr^{2+} (потрібна лише за встановленої наявності II групи катіонів). До окремої порції розчину задачі додати 20%-ний розчин H_2SO_4 та 2-3 краплі ацетону, суміш нагріти. Утворення білого осаду вказує на присутність Ca^{2+} або Ba^{2+} чи Sr^{2+} .

Визначення Ba²⁺.

Відкрити йони барію серед катіонів II групи можна за специфічною реакцією з хроматом чи дихроматом. Для цього до 10-12 крапель **задачі** додають по краплям розчин CH₃COONa до слабо кислого середовища і 6-8 крапель 2 н. K₂Cr₂O₇ або K₂CrO₄. Якщо при цьому випадає жовтий осад BaCrO₄ – у задачі є Ba²⁺:

*Визначення Sr²⁺.*

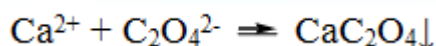
До окремої порції досліджуваного розчину додати насичений розчин (NH₄)₂SO₄. Суміш нагріти - утворення білого осаду вказує на присутність Sr²⁺.



Насичений розчин (NH₄)₂SO₄ осаджує Ba²⁺, Sr²⁺, але не осаджує Ca²⁺, тому що утворюється розчинна сполука (NH₄)₂[Ca(SO₄)₂].

Визначення Ca²⁺.

Якщо в попередній пробі осад не утворився, то до розчину речовини додати 2-3 краплі 2 н. розчину (NH₄)₂C₂O₄ - утворення білого осаду вказує на присутність Ca²⁺:



Якщо проба на присутність Ca²⁺ та Sr²⁺ негативна, то слід продовжити пошук катіону III та II групи у такій послідовності (враховуючи попередні результати стосовно розчинності фосфатів катіонів III або II груп у концентрованому розчині NH₄OH).

Визначення Fe²⁺ - реакцією із K₃[Fe(CN)₆] (pH = 4-6);

Визначення Fe³⁺ - реакцією із K₄[Fe(CN)₆] (pH = 5-6);

Визначення Mn²⁺ - реакцією із NaBiO₃ + 2 N HNO₃;

Визначення Co²⁺ - реакцією із NH₄SCN в ацетоні;

Визначення Ni²⁺ - реакцією із диметилгліоксимом C₄H₈N₂O₂ + конц. NH₄OH;

Визначення Al³⁺ - реакцією із NaOH + NH₄Cl (твердим) при нагріванні;

Визначення Zn²⁺ - реакцією із K₃[Fe(CN)₆];

Визначення Cu²⁺ - реакцією із конц. NH₃·H₂O (надлишком).

3. Проба на присутність катіонів I групи.

Визначення NH₄⁺ - реакцією із NaOH при нагріванні;

Визначення K⁺ - реакцією із Na₃[Co(NO₂)₆];

Визначення Na⁺ - реакцією із цинкуранілацетатом Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈ або з K[Sb(OH)₆];

Визначення Mg²⁺ - реакцією із Na₂HPO₄ + NH₄OH + NH₄Cl.

При виконанні якісних реакцій відкриття катіонів потрібно звернути увагу на умови їх проведення, зокрема, на значення pH.

5.4 Відкриття аніонів

Після визначення катіону, враховуючи розчинність об'єкту аналізу в певному розчиннику (вода чи кислота), роблять припущення про можливість встановлення аніону.

Відкриття аніонів **в деяких випадках** потребує спеціальної підготовки проби об'єкту аналізу. Справа в тому, що безпомилкове відкриття аніонів можливе лише в присутності катіонів K^+ , Na^+ , NH_4^+ , а катіони II-IV груп заважають відкриттю аніонів. Тому для їх виділення і переводу всіх об'єктів аналізу в натрієві солі пробу кип'ятять із розчином карбонату натрію Na_2CO_3 (содова витяжка). При цьому катіони II-IV груп осаджуються у вигляді карбонатів (або гідроксидів).

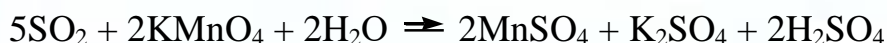
Содова витяжка. Приблизно 0,1 г об'єкту аналізу змішати у фарфоровому тиглі з 0,4 г хімічно чистого безводного Na_2CO_3 , додати 45-50 крапель дистильованої H_2O , суміш прокип'ятити 5-6 хвилин, додаючи H_2O до початкового об'єму суміші. Вміст тигля перенести в центрифужну пробірку і відділити осад. Одержаний розчин називають содовою витяжкою - в ній і відкривають аніони I-III груп. Перед тим, як приступити до аналізу аніонів, содову витяжку нейтралізують оцтовою кислотою для видалення надлишку карбонату натрію. Починають аналіз содової витяжки з проб на I та II групу аніонів в окремих порціях розчину. Але, так як іон CO_3^{2-} був введений в розчин при приготуванні содової витяжки, його відкривають при дії HCl на невелику порцію сухої речовини.

1. Відкриття аніонів I групи

1) До окремої порції об'єкту аналізу чи содової витяжки з нього додати груповий реактив $BaCl_2$. Якщо утворився **осад 1**, то аніон відноситься до I групи і можлива наявність у осаді: $Ba(BO_2)_2$ або (BaB_4O_7) , або $BaCO_3$, або $BaSiO_3$, або $BaSO_3$, або $BaSO_4$, або $BaMoO_4$, або $Ba_3(PO_4)_2$.

Визначення SO_4^{2-} - на **осад 1** діють 2 н. HCl , якщо осад не розчинився - присутній іон SO_4^{2-} .

Визначення SO_3^{2-} - до частини **осаду 1**, одержаного при дії $BaCl_2$, додати 2 н. HCl і швидко закрити корком із газовивідною трубкою, кінець якої занурений у пробірку з підкисленим розчином $KMnO_4$ (рис. 5.1). Розчин $KMnO_4$ знебарвився - є SO_3^{2-} :



Визначення CO_3^{2-} - при дії 2 н. HCl **осад 1** розчиняється з виділенням пухирців газу CO_2 - це ознака присутності аніону CO_3^{2-} . Для перевірки потрібно газ пропустити через підкислений розчин $KMnO_4$, як у попередній пробі. CO_2 не знебарвлює $KMnO_4$.

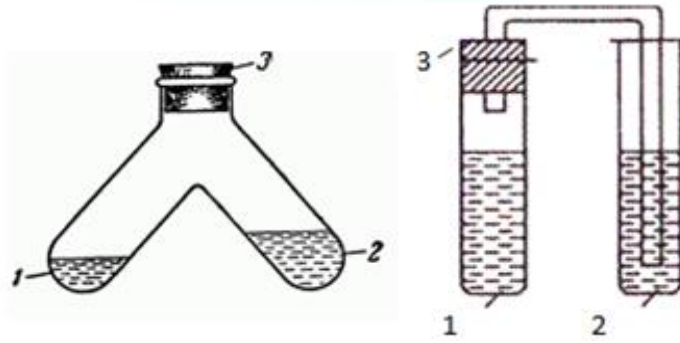
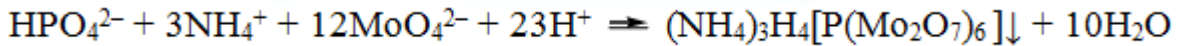
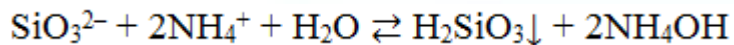


Рис. 5.1 – Двоколінна пробірка та пристосування із пробірок для якісного визначення газів: 1 – коліно для досліджуваного осаду і реагенту для відкриття; 2 – коліно для реактиву, що може реагувати з газом; 3 – пробка для герметизації.

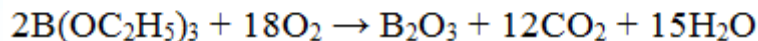
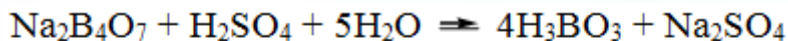
Визначення PO_4^{3-} - при дії 2 н. HCl **осад 1** розчинився без виділення газу. Можна передбачити, що це PO_4^{3-} . Тоді в окремій порції вихідного розчину виконати реакцію відкриття PO_4^{3-} із молібденовою рідиною при нагріванні.



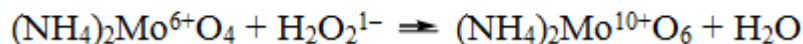
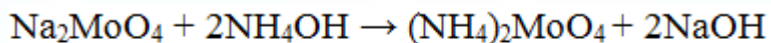
Визначення SiO_3^{2-} - до 5 - 7 крапель розчину об'єкту аналізу додати 2-3 краплі 2 н. NH_4OH і 3-4 краплі насиченого NH_4Cl , суміш нагріти декілька хвилин на водяній бані. Утворення драглистого осаду кремнієвої кислоти вказує про наявність іону SiO_3^{2-} .



Визначення $B_4O_7^{2-}$ - 5-7 крапель розчину об'єкту аналізу в фарфоровій чашці випарити насухо, додати 3-5 крапель конц. H_2SO_4 і 6-7 крапель етилового спирту. Пару над сумішшю підпалити. Зелене забарвлення полум'я свідчить про наявність іону $B_4O_7^{2-}$.



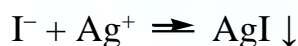
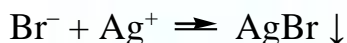
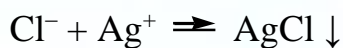
Визначення MoO_4^{2-} - 6-7 крапель розчину об'єкту аналізу в фарфоровій чашці випарити насухо, додати 10-12 крапель 6 н. NH_4OH та 6%-ний розчин H_2O_2 . У присутності MoO_4^{2-} розчин забарвлюється в червоний колір.



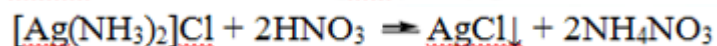
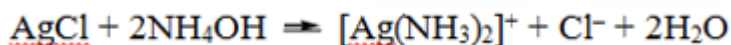
Якщо при дії $BaCl_2$ осад не випав - I група аніонів відсутня, пошук продовжують у II групі аніонів.

2. Відкриття аніонів II групи.

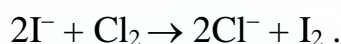
До окремої порції розчину об'єкту аналізу додати груповий реактив $AgNO_3$ в присутності 2 N HNO_3 . Якщо утворився білий (жовтувато-білий) **осад 2**, то в розчині присутній аніон II групи.



Визначення Cl⁻ - якщо осад 2 розчиняється в конц. NH₄OH, а при додаванні 2 н. HNO₃ - мутніє - присутній Cl⁻.



Визначення Br⁻ та I⁻ - до окремої порції досліджуваного розчину додати хлорну воду й бензол. Якщо шар бензолу забарвився в жовтий колір - є Br⁻, якщо у фіалковий - I⁻.

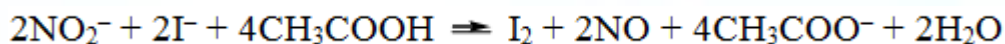


Якщо при послідовній дії групових реактивів BaCl₂ і AgNO₃ на розчин задачі осад не випадав (I і II групи аніонів відсутні), пошук продовжують у III групі аніонів.

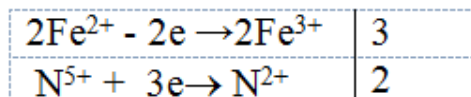
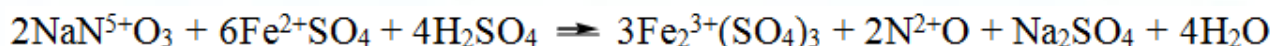
3. Відкриття аніонів III групи.

В окремих порціях досліджуваного розчину проробити реакції:

Визначення NO₂⁻ : До 5-6 крапель задачі, підкисленої 3-4 краплями 2 н. H₂SO₄, додають 4-5 крапель розчину KI і 2-3 краплі бензолу або розчину крохмалю. При наявності NO₂⁻ іонів шар бензолу забарвлюється в фіалковий колір, а крохмаль дає з йодом синє забарвлення.



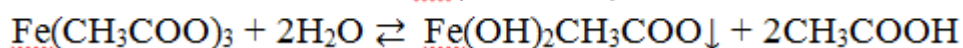
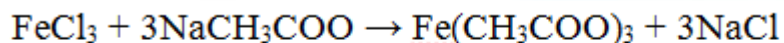
Визначення NO₃⁻ - із насиченим FeSO₄ та конц. H₂SO₄. До 5-7 крапель досліджуваного розчину задачі додати 4-5 крапель насиченого розчину FeSO₄, збовтати. Далі, нахиливши пробірку, обережно по стінці пробірки повільно, по краплям (3-5 краплі) влити концентровану сульфатну кислоту, щоб рідини, по можливості, не змішувались. Пробірку акуратно перевести у вертикальний стан. Звернути увагу на "буре" кільце, або просто побуріння розчину.



Броміди, йодиди, хлорати, хромати заважають проведенню реакції. Аналогічно нітратам з FeSO₄ реагують і нітрити, а тому їх перед відкриттям NO₃⁻ потрібно розкласти. Досягається це нагріванням розчину задачі з сухим NH₄Cl, а саме: до 12-15 крапель розчину задачі додають NH₄Cl сухий до насичення і

нагрівають на водяній бані 8-10 хвилин. Повноту виділення іонів NO_2^- можна перевірити реакцією з KMnO_4 . Коли іони NO_2^- виділені з розчину, виконують реакцію на NO_3^- з насиченим FeSO_4 і конц. H_2SO_4 .

Визначення CH_3COO^- : До 5-6 крапель розчину задачі додати 1-2 краплі FeCl_3 , звернути увагу на колір розчину, далі розбавити розчин водою (добавити 25-30 крапель H_2O) і нагріти. Якщо випадає осад бурого кольору – є CH_3COO^- .



Приклади ходу аналізу речовини з різним ступенем розчинності у воді наведено в [1, с. 124-134; 2, с. 101-111].

5.5 Висновки з результатів якісних визначень

Виконавши якісні дослідження, можна встановити наявність катіону та аніону в об'єкті аналізу. Проте однозначно встановити формулу речовини в ряді випадків не можливо. Наприклад, в об'єкті аналізу виявлені катіон Cu^{2+} та аніон CO_3^{2-} . Аналіз довідкових даних [3] свідчить, що такому якісному складу може відповідати дві речовини: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (лазурит) та $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахіт). Розрізнити ці речовини можна за забарвленням – перша синього, а друга – зеленого кольору. Проте для аналізу може бути видана суміш цих двох речовин. Очевидно, тільки результати кількісного аналізу можуть однозначно встановити склад об'єкту аналізу. Схожа ситуація виникає коли аналізують гігроскопічні чи хімічно нестійкі сполуки. Наприклад, оксиди та гідроксиди металів, особливо лужноземельних та магнію; вони при тривалому зберіганні реагують з атмосферним вуглекислим газом і практично завжди містять домішку карбонату.

Отже, виконавши якісний аналіз об'єкту аналізу, необхідно проаналізувати дані літератури (наприклад, [3-5] чи аналогічних довідників з хімії) стосовно складу, зовнішнього вигляду, розчинності, величин температур зневоднення, плавлення, кипіння сполук, що містять виявлені катіони та аніони. Ця інформація потрібна для подальшого вибору методів та методик кількісного аналізу об'єкту дослідження (див. *Додаток 8*).

Методики кількісного вимірювання вмісту катіону чи аніону в сполуках побудовані на визначенні їх концентрації в одиницях нормальності, молярності, титру або відсоткової (процентної) концентрації (див. *Додаток 10*). При виконанні досліджень потрібно також знати методику приготування робочих і титрованих розчинів певної концентрації на основі концентрованих хімічних реагентів, що характеризуються певною густиною (див. *Додаток 11*).

5.6 Методики кількісного вимірювання вмісту катіонів

5.6.1 Катіон амонію NH_4^+ *Об'єкти аналізу*

Неорганічні сполуки, які містять катіон амонію, практично всі добре розчиняються у воді (див. Додаток 7). Ряд речовин використовують як мінеральні добрива, джерела мікроелементного живлення рослин та тварин. З можливих об'єктів аналізу можна вказати такі сполуки, що містять NH_4^+ :

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Тетраборат амонію, тетрагідрат	363,38	Безбарвні тетрагональної форми кристали
NH_4Br	Бромід амонію	97,95	Безбарвні кубічної форми кристали
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Карбонат амонію	96,09	Безбарвні кубічної форми кристали
NH_4Cl	Хлорид амонію	53,49	Безбарвні кубічної форми кристали
NH_4HCO_3	Гідрокарбонат амонію	79,06	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Дигідрофосфат амонію	115,03	Безбарвні тетрагональної форми кристали
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Гідрофосфат амонію	132,06	Безбарвні моноклінної форми кристали
NH_4HSO_4	Гідросульфат амонію	115,11	Безбарвні ромбічної форми кристали
NH_4I	Йодид амонію	144,94	Безбарвні кристали, що розпливаються на повітрі
NH_4NO_2	Нітрит амонію	64,04	Жовтувато-білі кристали
NH_4NO_3	Нітрат амонію	80,04	Безбарвні кристали ромбічної форми
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Сульфат амонію	132,16	Безбарвні кристали ромбічної форми
NH_4OH	Гідроксид амонію	35,05	Існує тільки в розчині

Крім того, катіон амонію та аміак входять до складу чисельних подвійних та комплексних сполук. Наприклад, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ є представником так званих галунів – подвійних солей амонію та іншого двох- чи тривалентного

Коли сіль амонію вся розкладеться й аміак буде повністю видалений, визначають залишок NaOH, шляхом титрування кислотою, в присутності індикатора метилового оранжевого: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

За різницею між початковою кількістю лугу та тією, що визначена титруванням кислотою, вираховують, скільки NaOH використано на розкладення амонійної солі і скільки було власне солі амонію.

Фенолфталеїн у якості індикатора не рекомендується, так як можлива похибка результату визначення за рахунок взаємодії лугу із CO_2 .

2. Посуд та пристосування:

- ✓ годинникове скельце;
- ✓ 2-3 конічні колби для титрування на 250 – 300 мл;
- ✓ бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- ✓ піпетка на 20 чи 25 мл;
- ✓ синій чи універсальний лакмусовий папір;
- ✓ електроплитка;
- ✓ промивалка з дистильованою водою;
- ✓ аналітичні терези.

3. Реактиви:

- розчин HCl зі встановленою нормальною концентрацією (як установити концентрацію кислоти, див. [1, 2]);
- розчин NaOH з встановленою нормальною концентрацією, див. [1, 2];
- індикатор метиловий оранжевий.

4. Порядок роботи:

Приготування наважки вихідної речовини залежить від концентрації робочого розчину HCl. Якщо для аналізу використовується 0,1 н. розчин соляної кислоти, то і розчин солі потрібно приготувати приблизно такої ж концентрації.

Розрахунок наважки солі: $m_{\text{солі}} = N \cdot V_{\text{колби}} \cdot E_{\text{солі}}$,

де N – нормальна концентрація розчину солі, яку аналізують, г-екв/л; $V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби для приготування розчину, л; $E_{\text{солі}}$ – еквівалентна маса солі, г/г-екв.

В конічну колбу для титрування піпеткою перенести аліквоту розчину солі амонію ($V_{\text{проби}}$), додати 40 мл титрованого розчину NaOH, колбу поставити на електроплитку, довести розчин до кипіння. Повноту видалення аміаку перевірити не раніш, чим через 15 хв. після початку кипіння. Для цього в пари, що виділяються, внести вологий лакмусовий папірець, він не повинен синіти. Якщо ж забарвлення виявиться, продовжити кип'ятіння. У випадку, коли розчин буде сильно विकіпати, додавати дистильовану воду, так щоб об'єм розчину став приблизно початковим. Упевнившись у повноті видалення аміаку, колбу з розчином обережно охолодити, додати дистильованої води до початкового об'єму. Додати 1-2 краплі метилового оранжевого і відтитрувати надлишок

NaOH розчином HCl. Повторити визначення декілька разів до одержання результатів, що відрізняються не більш ніж на 0,1 мл.

Вміст NH₃ у об'єкті аналізу розрахувати за формулою:

$$\% (\text{NH}_3) = \frac{(N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})) \cdot E(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де N(NaOH) – нормальна концентрація розчину лугу, г-екв/л;

N (HCl) - нормальна концентрація розчину соляної кислоти, г-екв/л;

E (NH₃) – еквівалентна маса аміаку, 17,03 г/г-екв; V_{колби} – об'єм колби, мл;

V_{проби} - об'єм проби, мл; m_{солі} – наважка солі, г.

УВАГА: Даний метод можна застосовувати тільки для визначення вмісту амонію в солях, утворених сильними кислотами (сульфаті, хлориді, нітраті тощо).

5.6.2 Катіон калію K⁺

Об'єкти аналізу

Неорганічні сполуки, які містять катіон калію, практично всі добре розчиняються у воді (див. Додаток 7). Ряд сполук калію природного походження використовують як мінеральні добрива. Можливі об'єкти аналізу наведені в таблиці.

Крім того, катіон K⁺ входить до складу численних подвійних та комплексних сполук. Перелік та характеристики їх можна знайти у літературі [3-5].

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
K ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	Тетраборат калію пентагідрат	323,54	Безбарвні гексагональної форми кристали
K ₂ B ₄ O ₇ ·8H ₂ O	Тетраборат калію октагідрат	377,58	Безбарвні моноклінної форми кристали
KBr	Бромід калію	119,01	Безбарвні кубічної форми кристали
K ₂ CO ₃	Карбонат калію	138,21	Безбарвні моноклінної форми кристали
K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	Карбонат калію дигідрат	174,24	Безбарвні ромбічної форми кристали

$2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$	Карбонат калію тригідрат	330,47	Безбарвні моноклинної форми кристали
KCl	Хлорид калію	74,56	Безбарвні кубічної форми кристали
KHCO ₃	Гідрокарбонат калію	100,12	Безбарвні моноклинної форми кристали
KH ₂ PO ₄	Дигідрофосфат калію	136,09	Безбарвні ромбічні чи тетрагональні кристали, що розпливаються на повітрі
K ₂ HPO ₄	Гідрофосфат калію	174,18	Безбарвні кристали, що розпливаються на повітрі
K ₃ PO ₄	Фосфат калію	212,28	Безбарвні ромбічної форми кристали, що розпливаються на повітрі
KHSi ₂ O ₅	Гідродисилікат калію	183,07	Безбарвні ромбічної форми кристали
K ₂ SiO ₃	Метасилікат калію	154,29	Безбарвні аморфна речовина
KHSO ₄	Гідросульфат калію	136,17	Безбарвні моноклинні чи ромбічні кристали, що розпливаються на повітрі
K ₂ SO ₄	Сульфат калію	101,11	Безбарвні кристали ромбічної форми
KI	Йодид калію	166,01	Безбарвні кубічної форми кристали, що розпли- ваються на повітрі.
KNO ₂	Нітрит калію	85,11	Безбарвні моноклинної форми кристали, що розпливаються на повітрі
KNO ₃	Нітрат калію	80,04	Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми
KOH	Гідроксид калію	56,11	Білі кристали, що розпливаються на повітрі

Методи визначення кількісного вмісту K⁺

Основним методом визначення кількісного вмісту катіонів лужних та лужноземельних металів, в тому числі калію, є полум'яна фотометрія (полум'яна емісійна спектроскопія), яка широко використовують в геології, хімічній промисловості, агрохімічному аналізі. Детально цей метод описаний в [9, 10]. Його застосування передбачає наявність спеціалізованого приладу, що відсутній у типовому обладнанні лабораторії аналітичної хімії, тому рекомендується застосувати непрямий метод.

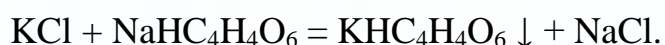
Для прецезійних наукових досліджень на кафедрі вимірювання концентрації K⁺ виконують методом капілярного електрофорезу за допомогою приладу «Капель-104». В основі капілярного електрофорезу лежать електрокінетичні явища – електроміграція іонів та інших заряджених частинок і електроосмос. Ці явища виникають у розчині, розміщеному в тонкому капілярі (діаметр 50 або 75 мкм) у електричному полі високої напруги до 30 кВ. Після подачі високої напруги на кінці капіляра іони NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cl⁻, SO₄²⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, F⁻, PO₄³⁻ на фоні буферного розчину (електроліт) починають рухатися з різною швидкістю, яка залежить від заряду і маси (іонного радіуса) і, відповідно, за різний проміжок часу досягають зони детектування (вимірювання оптичної густини). Стандартом для практики хімічних лабораторій є хлорнокислий метод [6].

Гідротартратний метод визначення калію

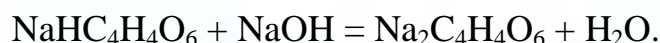
Досить задовільні результати одержують при визначенні калію за допомогою непрямого методу з використанням гідротартрату натрію [6, с. 515 - 517]. Метод розроблений для визначення калію у калійних мінеральних добривах. Його використання обмежено солями сильних кислот (сульфати, нітрати, хлориди тощо).

1. Принцип методу

Іон калію з нейтрального розчину його солей (KCl, KNO₃, K₂SO₄ тощо) осаджують NaHC₄H₄O₆ у вигляді важкорозчинної сполуки гідротартрату калію:



Надлишок гідротартрату відтитрують лугом:



За кількістю лугу, витраченого на титрування, обчислюють вміст калію.

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 стакани на 200 мл;
- Воронка;

- 2-3 мірні колби на 100 мл;
- 1 мірна колба на 1 л;
- Мікропіпетка на 2 мл;
- Піпетка на 20 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Паперовий фільтр “синя” смужка;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій (газовий пальник).

3. Реактиви:

- 0,1 н. розчин NaOH;
- 0,33 н. розчин гідротартрату натрію. Для його приготування розчинити 62,73 г солі $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді, кількісно перенести у мірну колбу на 1 л, додати до меніску дистильованої води і добре перемішати;
- Фенолфталеїн;
- Дистильована вода.

4. Порядок роботи

5-10 г об'єкту дослідження зважити, перенести кількісно у стакан на 200 мл, додати мірним циліндром 80 мл дистильованої води і нагріти до 40-50 °С, перемішуючи скляною паличкою до повного розчинення солі. Розчин відфільтрувати у мірну колбу на 100 мл, після охолодження довести до меніску водою і добре перемішати. Для аналізу взяти мікропіпеткою 2 мл розчину, перенести в стакан на 100 мл, додати 3 мл дистильованої води мірним циліндром, піпеткою відміряти 20 мл 0,33 н. розчину гідротартрату натрію і перемішати протягом 15 хв. скляною паличкою. За цей час осадження закінчується. Осад відфільтрувати крізь сухий фільтр, збираючи фільтрат у сухий стакан. Взяти 5 мл фільтрату, перенести в колбу для титрування, додати 2-3 краплі фенолфталеїну і титрувати 0,1 н. розчином NaOH до появи слабко-малинового забарвлення.

Вміст K_2O в об'єкті аналізу розрахувати за формулою:

$$\% \text{K}_2\text{O} = \frac{(N(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot V(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0,2 - N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})) \cdot E(\text{K}_2\text{O}) \cdot 25}{m_{\text{солі}}},$$

де $N(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ - нормальна концентрація розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, г-екв/л;

$V(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ – об'єм $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, доданого для осадження калію, мл;

$N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація розчину лугу, витраченого на титрування надлишку $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, г-екв/л;

$V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину лугу, витраченого на титрування надлишку $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, мл;

$E(\text{K}_2\text{O})$ – еквівалентна маса оксиду калію, 47,1 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г.

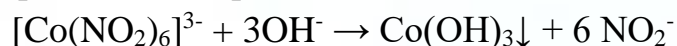
Перманганатометричний метод визначення калію

Титрування перхлорату калію. Перхлорат калію розчиняють в воді (приблизно 40 мл води на 0, 1 г перхлорату) і додають 20-60 мл сульфатної кислоти (1:4). Через колбу з цим розчином пропускають струмінь CO_2 протягом 15 хв для видалення повітря і вводять надлишок 0,2 н. розчину титан(III) сульфату. Не припиняючи пропускання CO_2 кип'ятять 1-1,5 год. Після охолодження надлишок сульфату титану(III) титрують 0,5 н. розчином перманганату. Грам-еквівалент калію дорівнює 4,888 г.

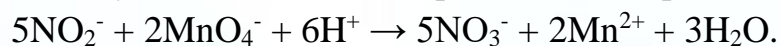
Малий показник грам-еквіваленту можна розглядати як перевагу методу. Але визначення важке, тривале.

Титрування калій нітритокобальтату(III). Осадження калію в вигляді нітритокобальтату і наступне перманганатометричне титрування відноситься до числа розповсюджених методів визначення калію.

Осад калій нітритокобальтату обробляють 10% оцтовою кислотою, потім водою і кип'ятять з розбавленим розчином KOH :



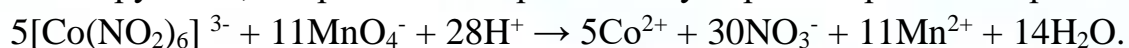
Осад кобальт(III) гідроксиду можна виділити також кип'ятінням з розчином натрій гідрокарбонату. В деяких модифікаціях кобальт осаджують в вигляді фосфату додаванням 1-2 мл 2%-ного розчину натрій ортофосфату або натрій гідроортофосфату. Осад $\text{Co}(\text{OH})_3$ або CoPO_4 відфільтровують і промивають водою, фільтрат підкислюють сірчаною кислотою і титрують 0,1 н. розчином перманганату до появи стійкого рожевого забарвлення:



При будь-яких варіантах перманганатометричного визначення осад можна зібрати в пористому тиглі з азбестовим фільтруючим шаром, або в скляному фільтруючому тиглі. При макровизначеннях зручно відділяти осад від маточного розчину центрифугуванням в пробірці.

Осад калій нітритокобальтату(III) переносять в скляний тигель з фільтруючим дном і промивають. Тигель разом з осадом вводять в відмірний об'єм 0,1 н. розчин перманганату, розбавленого водою приблизно в 10 разів і нагрітого майже до кипіння. Перемішують кілька хвилин до появи бурого осаду $\text{MnO}(\text{OH})_2$ і тільки тоді підкислюють сірчаною кислотою, додають відмірний об'єм 0,1 н. розчину щавелевої кислоти, в 1 л якого міститься 50 мл сульфатної

кислоти (конц.). При цьому розчин знебарвлюється, надлишок щавелевої вислоти титрують 0,1 н. розчином перманганату. Процес протікає за реакцією:



Теоретичний еквівалент калію рівний $39,1/5,5 = 7,109$ г. Вміст калію розраховують за формулою:

$$\text{Вміст (К)} = (V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot 7,109, \text{ мг.}$$

Гравіметричне визначення калію в вигляді малорозчинного калій нітритокобальтату(III).

Наважку хлоридів або сульфатів лужних металів розчиняють в фарфоровій чашці в 5-10 мл води, підкислюють оцтовою кислотою і випарюють на водяній бані до невеликого об'єму. До охолодженого розчину додають краплями при перемішуванні концентрований розчин натрій нітритокобальтату(III) до тих пір, поки розчин над осадом не набуде інтенсивного бурого забарвлення. На другий день маточний розчин декантують в тигель з пористим дном, до осаду додають нову порцію розчину нітритокобальтату натрію і випарюють на водяній бані до отримання сироподібної маси. Під час випарювання розчин двічі підкислюють оцтовою кислотою. Після охолодження вводять 5 мл води для розчинення надлишку реагенту, перемішують, переносять в той же тигель з пористим дном, промивають холодною водою до тих пір, поки промивна рідина не стане прозорою. Після видалення води тигель з осадом сушать 1-2 год. при 110 °С, охолоджують та зважують.

5.6.3 Катіон натрію Na^+

Об'єкти аналізу

Неорганічні сполуки, які містять катіон Na^+ , практично всі розчинні у воді (див. Додаток 7). Ряд сполук натрію природного походження використовують як мінеральні добрива, кормові добавки. Можливі об'єкти аналізу перелічені нижче.

Крім того, катіон натрію входить до складу численних подвійних та комплексних сполук. Їх перелік та характеристики можна знайти в літературі [3-5].

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Тетраборат натрію пентагідрат	291,30	Безбарвні кубічної чи тригональної форми кристали

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Тетраборат калію декагідрат	381,38	Безбарвні моноклінної форми кристали
NaBr	Бромід натрію	102,90	Безбарвні кубічної форми кристали
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бромід натрію дигідрат	138,93	Безбарвні моноклінної форми кристали
Na_2CO_3	Карбонат натрію	105,99	Білі кристали
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Карбонат натрію гідрат	124,00	Білі ромбічної форми кристали
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Карбонат натрію Гептагідрат	232,10	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Карбонат натрію дека гідрат	286,14	Безбарвні моноклінної форми кристали
NaCl	Хлорид натрію	58,44	Безбарвні кубічної форми кристали
NaHCO_3	Гідрокарбонат натрію	84,01	Безбарвні моноклінної форми кристали
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Дигідрофосфат натрію гідрат	137,99	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дигідрофосфат натрію дигідрат	156,01	Безбарвні ромбічної форми кристали
Na_2HPO_4	Гідрофосфат натрію	141,96	Білі кристали, що розпливаються на повітрі
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Гідрофосфат натрію додекагідрат	358,14	Безбарвні моноклінної форми кристали
Na_3PO_4	Фосфат натрію	163,94	Білі кристали
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Фосфат натрію додекагідрат	380,13	Безбарвні кристали тригональної форми
NaHSO_4	Гідросульфат натрію	120,07	Безбарвні моноклінної форми кристали
$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідросульфат натрію гідрат	138,08	Безбарвні моноклінної форми кристали
Na_2SO_4	Сульфат натрію	142,04	Безбарвні ромбічної форми кристали

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сульфат натрію гептагідрат	268,15	Безбарвні моноклінної форми кристали
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сульфат натрію декагідрат	322,19	Безбарвні моноклінної форми кристали
NaI	Йодид натрію	149,89	Безбарвні кубічної форми кристали, що розпливаються на повітрі
$\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Йодид натрію дигідрат	185,92	Безбарвні тригональної форми кристали
NaNO_2	Нітрит натрію	69,00	Білі або жовтуваті ромбічної форми кристали
NaNO_3	Нітрат натрію	84,99	Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми
NaOH	Гідроксид натрію	40,00	Білі ромбічної форми кристали, що розпливаються на повітрі
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксид натрію гідрат	58,01	Білі кристали
Na_2SiO_3	Метасилікат натрію	122,06	Безбарвні моноклінної форми кристали
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Метасилікат натрію нонагідрат	284,20	Безбарвні ромбічної форми кристали
Na_4SiO_4	Ортосилікат натрію	184,04	Безбарвні кристали

Методи визначення кількісного вмісту Na^+

Найбільш поширене визначення вмісту натрію методом полум'яної фотометрії [9, 10].

Трилонометричний метод

Із хімічних методів можна рекомендувати титриметричний непрямий метод, що базується на принципі трилонометрії [7], описаний нижче.

1. Принцип методу

Полягає в тому, що іон Na^+ виділяють у вигляді потрійної солі $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{UO}_2)_3\text{As}_9$ і після розчинення осаду відтитровують метал M^{II} . Вперше цей метод було запропоновано для визначення мікрокількостей металів з

використанням потрійної солі цинку. Еріохром чорний Т, який використовується в якості індикатора, блокується ураніл-іонами, тому для маскуванню останніх слід додавати в розчин карбонат-іони. Маскування урану можна не здійснювати, якщо проводити титрування у 50%-му етанольно-водному розчині з індикатором дитизоном.

До складу потрійної солі замість цинку можуть входити інші катіони (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Визначення натрію описаним методом проводять при дослідженні сироватки, скла, стічних вод.

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 стакани на 200 мл;
- Лійка;
- Паперовий фільтр “синя” смужка;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій (газовий пальник);
- Піпетка на 20 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- Цинк-ураніл-ацетат $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, тверда сіль;
- Промивний розчин для обробки осаду;
- 0,01 М розчин прилону Б;
- Еріохром чорний Т;
- Буферний розчин, рН = 10;
- Хлоридна кислота, приблизно 1 М розчин;
- Карбонат амонію, приблизно 1 М розчин або тверда сіль.

4. Порядок роботи

Осадження натрію з розчину досліджуваного об'єкту проводять за загальними правилами одержання кристалічних осадів [1, с. 159]. Зазвичай як промивну рідину рекомендують етанол, насичений потрійною сіллю $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$. Оскільки іноді іони цинку гідролізують і випадає осад, внаслідок чого результати завищуються, то в якості промивної рідини віддається перевага оцтовій кислоті, насиченій потрійною сіллю.

Фільтр з промитим осадом $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, в якому повинно міститися близько 5 мг натрію, змочити в склянці 3-5 мл хлоридної кислоти, долити близько 50 мл води, одержану суспензію прокип'ятити й відфільтрувати

через фільтр “синя” смужка. Після відмивки фільтру одержаний розчин (близько 100 мл) нейтралізувати твердим карбонатом амонію і додати ще невеликий надлишок останнього, щоб зв'язати ураніл-іони UO_2^{2+} в карбонатний комплекс. До ледь жовтуватого розчину долити 2 мл буферного розчину, додати індикатор і відтитрувати 0,01 М розчином трилону Б до зміни забарвлення. Внаслідок присутності урану перед досягненням точки еквівалентності розчин має змішане – жовтувато-червоне забарвлення, яке змінюється на зелено-блакитне поблизу точки еквівалентності.

Вміст Na_2O в об'єкті аналізу розраховують за формулою:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{соли}}},$$

де N (трилону Б) – нормальна концентрація розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм трилону Б, витраченого на титрування, мл;

E (Na_2O) – еквівалентна маса оксиду натрію, 30,99 г/г-екв;

$m_{\text{соли}}$ – наважка вихідної речовини - об'єкту аналізу, яку взято для осадження, г.

5.6.4 Катіон свинцю Pb^{2+}

Об'єкти аналізу

Неорганічні сполуки, які містять катіон свинцю в більшості мало- або важкорозчинні у воді, за винятком нітрату та ацетату (див. Додаток 7). Сполуки свинцю відносяться до забруднювачів навколишнього середовища антропогенного походження, тому визначення їх кількісного вмісту є актуальним. Можливі об'єкти аналізу, що містять Pb^{2+} , вказані нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Метаборат свинцю (II) гідрат	310,82	Білі кристали
PbBr_2	Бромід свинцю (II)	367,01	Безбарвні ромбічної форми кристали
PbCO_3	Карбонат свинцю (II)	267,20	Білі ромбічної форми кристали
PbCl_2	Хлорид свинцю (II)	278,10	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Дигідроортофосфат свинцю (II)	401,16	Білі голчасті кристали

PbHPO_4	Гідроортофосфат свинцю (II)	303,17	Білі моноклинної форми кристали
$\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідросульфат свинцю (II) гідрат	419,34	Безбарвні кристали
PbJ_2	Йодид свинцю (II)	461,00	Жовті кристали гексагональної форми
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Нітрат свинцю (II)	331,20	Безбарвні кристали кубічної форми
$\alpha\text{-PbO}$	Оксид свинцю (II)	233,19	Жовті або червоні кристали тетрагональної форми
$\beta\text{-PbO}$	Оксид свинцю (II)	233,19	Жовті кристали ромбічної форми
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	Гідроксид свинцю (II)	241,20	Білі аморфні або гексагональної форми кристали
$\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$	Оксид-гідроксид свинцю (II)	464,39	Білі аморфні або кубічні кристали
$\text{Pb}_2\text{OCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Оксид-хлорид свинцю (II) гідрат	519,30	Безбарвні кристали
$\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$	Оксид-хлорид свинцю (II)	724,47	Безбарвні або жовті кристали
$\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$	Оксид-сульфат свинцю (II)	526,44	Безбарвні моноклинної форми кристали
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Гідроксид-карбонат свинцю (II)	775,60	Безбарвні гексагональної форми кристали або аморфний порошок
$\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Гідроксид-хлорид свинцю (II)	519,30	Білі кристали тетрагональної форми
$\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$	Гідроксид-нітрат свинцю (II)	286,20	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	Ортофосфат свинцю (II)	811,51	Білі кристали гексагональної форми

PbSO ₄	Сульфат свинцю (II)	399,31	Безбарвні кристали
PbSiO ₃	Метасилікат свинцю (II)	283,27	Безбарвні кристали моноклінної форми

Методи визначення кількісного вмісту Pb²⁺

Відомі такі способи визначення вмісту Pb²⁺ хімічними методами:

1. Гравіметричний, що базується на осадженні свинцю у вигляді малорозчинних сполук, таких як хромат PbCrO₄ (ДР = $1,8 \cdot 10^{-14}$), ортофосфат Pb₃(PO₄)₂ (ДР = $7,9 \cdot 10^{-43}$), оксалат PbC₂O₄ (ДР = $4,8 \cdot 10^{-19}$). Осадження та решта процедур проводиться традиційно як для кристалічних осадів [1, с. 159];
2. Об'ємний трилонометричний [11], описаний нижче.

1. Принцип методу

Полягає в тому, що іони Pb²⁺ утворюють з індикатором пірокатехіновим фіолетовим забарвлений в синій колір комплекс у розчинах з рН = 4,5 і вище. При рН = 5,5 Pb²⁺ можна досить успішно титрувати трилоном Б з достатньо чітким переходом забарвлення індикатора від синього до жовтого кольору. Відповідне значення рН розчину підтримується додаванням уротропіну.

Вказаний метод розроблений для визначення свинцю тільки в чистих розчинах, тобто за відсутності інших катіонів II-IV груп.

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 мірні колби на 200 - 250 мл;
- Лійка;
- Аналітичні терези;
- Мірна колба на 1 л;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- Комплексон II (етилендіамінтетраоцтова кислота ЕДТА, H₄Y) та приготовлена на його основі чотирьохамонійна сіль;
- Метилловий оранжевий;
- Метиленовий синій;
- Розчин хлориду кальцію CaCl₂, нейтралізований до рН=5,4;
- Пірокатехіновий фіолетовий;
- 1 н. розчин аміаку;

- Нітратна кислота, приблизно 2 М розчин;
- Аміачний буферний розчин рН = 10;
- Уротропін, 10%-ний розчин.

Приготування титрованого розчину чотирьохамонійної солі комплексону II.

10 г комплексону II розчинити у воді, додати метиловий оранжевий та відтитрувати 1 н. розчином аміаку до появи жовтого забарвлення. Потім додати ще 92% всієї доданої кількості аміаку та довести об'єм дистильованою водою до 1 л. Приготований розчин не повинен змінювати рН розчину CaCl_2 , нейтралізованого до рН = 5,4 (в присутності суміші метилового червоного та метиленового синього), в іншому випадку потрібно довести до відповідного значення рН додаванням азотної кислоти чи аміаку.

4. Порядок роботи

100 мл розчину об'єкту аналізу, що містить близько 100 мг свинцю, обережно нейтралізувати аміаком до появи помутніння, яке потім розчинити додаванням краплі азотної кислоти. Після введення 5 крапель розчину пірокатехінового фіолетового додати стільки 10%-ного розчину уротропіну, щоб розчин забарвився у глибокий синій колір. Потім титрувати розчином чотирьохамонійної солі комплексону II до переходу забарвлення у сіре. Повторно додати уротропін (біля 1 мл), розчин знову повинен посиніти. Дотитрувати розчином титранту до появи чисто жовтого забарвлення. Знову додаючи уротропін, можна переконатися в тому, чи зв'язаний у комплекс весь свинець (у цьому випадку не повинно з'являтися синє забарвлення). Для вказаної концентрації свинцю звичайно достатньо 2-4 мл уротропіну. Для контролю в розчин можна додати аміачний буферний розчин з рН = 10. Повинне з'явитися фіолетове забарвлення, яка доводить, що весь свинець зв'язаний комплексом. Вміст свинцю розрахувати за формулою:

$$\% \text{PbO} = \frac{N(\text{комплексону II}) \cdot V(\text{комплексону II}) \cdot E(\text{PbO}) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}}},$$

де N (комплексону II) – нормальна концентрація розчину комплексону II, г-екв/л;

V (комплексону II) – об'єм комплексону II, витраченого на титрування, мл;

E (PbO) – еквівалентна маса оксиду свинцю, 111,60 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка вихідної солі – об'єкту, який взято на аналіз, г.

5.6.5 Катіон феруму Fe^{2+}

Об'єкти аналізу

Сполуки феруму(II) використовують як мікроелементні добавки для живлення рослин та тварин. Можливі сполуки Fe^{2+} як об'єкти аналізу вказані нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
FeBr ₂	Бромід феруму (II)	215,66	Жовто-зелені, тригональної форми кристали
FeCl ₂	Хлорид феруму (II)	126,75	Світло-зелені розпливчасті кристали моноклінної форми
FeCl ₂ ·4H ₂ O	Хлорид феруму (II) тетрагідрат	198,81	Зеленувато-голубі розпливчасті кристали моноклінної форми
Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Нітрат феруму (II) гексагідрат	287,95	Світло-зелені кристали ромбічної форми
FeO	Оксид феруму (II)	71,84	Чорний порошок, кубічної форми кристали
Fe(OH) ₂	Гідроксид феруму (II)	89,86	Світло-зелені гексагональної форми кристали або аморфний порошок
FeSO ₄ · 7H ₂ O	Сульфат феруму (II) гептагідрат	278,01	Зеленувато-голубі кристали моноклінної форми

Іон Fe²⁺ входить до складу подвійних та комплексних солей, характеристики яких наведені в [3-5].

Методи визначення кількісного вмісту Fe²⁺

Відомі такі методи визначення вмісту іонів Fe²⁺:

- Гравіметричний метод;
- Метод перманганатометрії [2, с. 176-185];
- Метод хроматометрії [12].

Перманганатометричний метод визначення Fe²⁺

1. Принцип методу

При титруванні розчинів солей Fe²⁺ розчином KMnO₄ у кислому середовищі відбувається реакція:



Відповідно до рівняння еквівалентна маса Fe²⁺ дорівнює його атомній масі, тобто 55,85 г.

2. Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби для титрування на 250 мл;

- Бюретка;
- Піпетка на 20 мл;
- Штатив;
- Циліндр чи дозатор;
- Промивалка;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези.

3. Реактиви:

- Розчин 2 N H₂SO₄;
- Розчин KMnO₄ з встановленою концентрацією (0,05 н.).

4. Порядок роботи

Наважку для аналізу беруть з таким розрахунком, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 н. розчину. Її розрахунок проводять за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V,$$

де m - наважка, г;

N - нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л;

E - еквівалентна маса солі, г/г-екв;

V - об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл, додати трохи дистильованої води та 3 мл 2 н. H₂SO₄. Якщо розчин каламутний, то в колбу додати ще 2-3 краплі конц. H₂SO₄ і довести до мітки дистильованою водою. Розчин перемішати, в колбу для титрування піпеткою перенести 20 мл приготованого розчину, додати 18-20 мл 2 н. H₂SO₄ і на холоді відтитрувати робочим розчином KMnO₄ до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає при перемішуванні через 1-2 хв. Титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст феруму (II) в перерахунку на FeO в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{ FeO} = \frac{N(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot E(\text{FeO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (KMnO₄) - нормальність розчину KMnO₄, г-екв/л;

V (KMnO₄) - об'єм розчину KMnO₄, витрачений на титрування, мл;

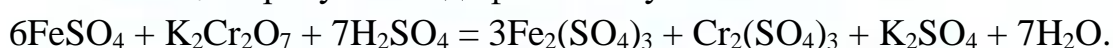
E (FeO) – еквівалентна маса оксиду феруму, 71,84 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ - об'єм колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ - об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл.

Хроматометричний метод визначення Fe²⁺

Визначення Fe²⁺ полягає в прямому титруванні розчинів робочим розчином K₂Cr₂O₇ в присутності дифеніламіну:



До розчину, що досліджують, додають сульфатну кислоту для створення високої кислотності середовища і фосфорну кислоту для зв'язування іонів Fe^{3+} , які можуть передчасно переводити дифеніламін в окислену (забарвлену) форму.

Фотометричний метод визначення вмісту феруму (II) з 1,10-фенантроліном

Йони феруму з 1,10-фенантроліном утворюють при рН 2-9 інтенсивно забарвлену у червоно-оранжевий колір комплексну сполуку, придатну для їх фотометричного визначення (рис. 5.2). Йони феруму (III) з цим реактивом

утворюють сполуку, яка не заважає фотометричній реакції з іонами феруму(II).

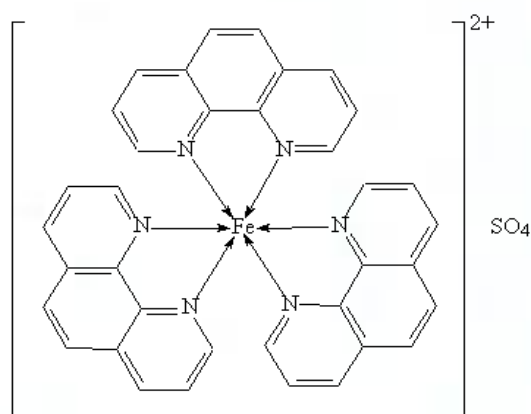


Рис. 5.2 – Комплексна сполука $Fe(II)$ з 1,10-фенантроліном, забарвлена у водному розчині у червоний колір.

Межа визначення становить 0,13-0,15 мг/дм³. Інтенсивність забарвлення практично не залежить від рН.

1,10-фенантролін (ортофенантролін, фенантролін) утворює з йонами Fe^{2+} забарвлену комплексну сполуку. Це найбільш поширений реагент для фотометричного визначення йонів феруму, який при рН 2-9 у присутності комплексону III, як маскувального агента, є практично специфічним реагентом на залізо (II). Комплексна сполука стійка у водних розчинах протягом кількох місяців. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 510 нм дорівнює 1100. Чутливість визначення феруму становить 0,05 мг/дм³.

Визначення розчиненого феруму Fe^{2+} . Відібрану пробу води або водного розчину швидко фільтрують через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм, додають 2 см³ концентрованої хлоридної кислоти на 100 см³ води і переносять у склянку з притертою пробкою так, щоб під пробкою не залишилося пухирців повітря. Пробу необхідно аналізувати не пізніше як через 2 доби. До 40 см³ або меншого об'єму проби, яка містить не більше 0,15 мг $Fe(II)$, додають 1 см³ 0,28%-го водного розчину 1,10-фенантроліну і по краплях концентрований розчин аміаку до рН 3-4 (контроль за допомогою універсального індикаторного паперу). Суміш переносять у мірну колбу на 50 см³, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при 510 нм в кюветі з товщиною шару 1 см відносно холостої

проби (яку готують, додаючи до дистильованої води всі вказані вище реагенти). За градувальним графіком знаходять вміст феруму.

Для побудови цього графіку у мірні колби на 50 см³ наливають 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 см³ стандартного розчину солі феруму (II) концентрацією 0,01 мг Fe/см³ і роблять, як описано вище. В цих розчинах вміст феруму відповідно дорівнює 0; 0,010; 0,035; 0,050; 0,075; 0,10; 0,15 мг.

Концентрацію феруму (II), мг/дм³ (C_x) обчислюють за формулою:

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

де а – кількість феруму (II), знайдена за градувальним графіком, мг;

v – об'єм проби, см³.

5.6.6 Катіон феруму Fe³⁺

Об'єкти аналізу

Можливі сполуки Fe³⁺ як об'єкти аналізу вказані нижче у таблиці.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
FeBr ₃	Бромід феруму (III)	295,57	Червоно-коричневі кристали, які розпливаються на повітрі
FeBr ₃ ·6H ₂ O	Бромід феруму (III) гексагідрат	403,67	Червоні кристали
FeCl ₃	Хлорид феруму (III)	162,21	Червоно-коричневого кольору кристали, тригональної форми
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Хлорид феруму (III) гексагідрат	270,30	Жовтувато-коричневі кристали, що розпливаються на повітрі
Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Нітрат феруму (III) гексагідрат	349,95	Безбарвні кристали кубічної форми
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Нітрат феруму (III) нонагідрат	404,00	Світло-фіолетові кристали моноклінної форми
Fe ₂ O ₃	Оксид феруму (III)	159,69	Порошок червоно-коричневого забарвлення, тригональної форми кристали
Fe ₃ O ₄ (Fe ₂ O ₃ ·FeO)	Оксид феруму (II, III) - змішаний оксид	231,54	Порошок темно-червоного забарвлення, кубічної форми кристали
Fe ₃ O ₄ ·4H ₂ O	Оксид феруму (II, III) тетрагідрат	303,60	Чорний порошок
FeO(OH)	Оксид-гідроксид	88,84	Порошок коричневого

	феруму (III)		кольору, кристали ромбічної форми
Fe(OH) ₃	Гідроксид феруму (III)	106,87	Червоно-коричневий порошок, кристали кубічної форми
FePO ₄ · 2H ₂ O	Ортофосфат феруму (III)	186,86	Світло-жовті кристали моноклінної форми
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Сульфат феруму (III)	399,88	Кристали жовтого кольору, що розпливаються на повітрі, ромбічної форми
Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	Сульфат феруму (II) нонагідрат	562,02	Кристали жовтого кольору, що розпливаються на повітрі, гексагональної форми

Методи визначення кількісного вмісту Fe³⁺

Кількісне визначення вмісту феруму (III) можна проводити методами:

- Гравіметричним [6, с. 361-363];
- Об'ємним колориметричним ;
- Трилометричним методам і рядом інших, представленими в літературі [11, 9 (Т. 2, с. 373, с. 256, Т. 3, с. 143)].

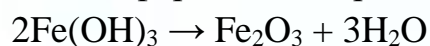
Гравіметричне визначення вмісту феруму (III)

1. Принцип методу

Залізо (III) осаджують дією NH₄OH у вигляді практично нерозчинного гідроксиду Fe(OH)₃. Оскільки Fe(OH)₃ – аморфний осад, легко пептизується, а солі феруму (III) у водному розчині легко гідролізуються, запобігти цим процесам можна підкисленням вихідного розчину солі і проведенням осадження у присутності електроліту-коагулянту (наприклад NH₄NO₃).

Для одержання менш об'ємного осаду іону Fe³⁺ осаджують з достатньо концентрованих розчинів. При цьому осад адсорбує менше домішок і легше від них відмивається. Щоб знизити адсорбцію аніонів на осаді, після осадження суспензію розбавляють 1,5–2 кратним об'ємом гарячої води.

Вагова форма після прожарювання Fe₂O₃:



Осад Fe₂O₃ прожарити, не допускаючи перекалювання і перевищення тривалості процесу, так як Fe₂O₃ частково відновлюється:



2. Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Технохімічні та аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Нітратна кислота HNO_3 , 2 н. розчин;
- 10 %-ний водний розчин NH_4OH ;
- 2 %-ний розчин NH_4NO_3 ;
- Паперовий фільтр “біла” або “чорна” смужка.

4. Порядок роботи

В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, розчинити її у 20-30 мл дистильованої води чи іншого розчинника залежно від його природи (розрахунки наважки провести як для одержання аморфного осаду [3, с. 159]). При необхідності підкислити розчин 3-5 мл 2 н. HNO_3 . Розчин нагріти, не доводячи до кипіння. До гарячого розчину додати по краплям 10%-й аміак до появи слабкого, ледь помітного запаху. Потім суміш перемішати, розбавити 100 – 150 мл гарячої дистильованої води і ще раз перемішати. Дати осаду відстоятись і коли розчин над ним стане зовсім прозорим зробити пробу на повноту осадження Fe^{3+} - додавання 1-2 крапель аміаку.

Після повного осадження зразу провести фільтрування. Користуються нещільним фільтром («біла» або «чорна» смужка). Декантацією перенести прозорий маточний розчин на фільтр, осад промити у стакані 2 – 3 рази 2%-ним розчином NH_4NO_3 порціями по 15 – 20 мл. Кількісно, без втрат перенести осад на фільтр і продовжувати промивати до негативної реакції у фільтраті на той аніон, що входив до складу об'єкту аналізу чи кислоти, в якій його розчиняли.

Фільтр з осадом підсушити в повітряному термостаті і ледь вологим перенести у тигель (попередньо прожареного до постійної маси). Обережно озолити фільтр, щоб він не спалахнув. Потім тигель прожарити у муфельній шафі до постійної маси.

Процентний вміст феруму (III) в перерахунку на Fe_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{m(\text{прожареного осаду}) \cdot 100\%}{m(\text{наважки вихідної речовини})}$$

Трилонометричне визначення

1. Принцип методу

Звичайно залізо(III) титрують безпосередньо комплексом у присутності саліцилової кислоти або роданіду калію чи амонію [8, с. 491]. Роданідом як індикатором користуються для визначення феруму у природних водах.

Тривалентне залізо, зв'язане трилоном Б у комплексну сполуку, реагує в аміачному розчині з еріхромом чорним Т, очевидно в результаті його окислювальної дії. В кінці кінців знову утворюється червоно-фіолетове “необоротне” забарвлення, яке не дозволяє не тільки визначати залізо прямим титруванням або оберненим шляхом, але практично і визначати будь-які інші елементи [8, с.309].

а) Визначення з еріхромом чорним Т

2. Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2 – 3 конічні колби на 200 - 250 мл;
- мірна колба на 100 мл;
- лійка;
- аналітичні терези;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- Комплексон III (трилон Б) або комплексон IV, 0,05 н. розчин;
- Сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 н. розчин;
- Буферний розчин піридину або уротропіну – 200 г/л, $pH \approx 5,5$;
- Індикатор – еріхром чорний Т (1:100, 1 г індикатора : 100 г NaCl).

Комплексонометрично з індикатором еріхромом чорним Т визначають кількісний вміст Fe^{3+} оберненим титруванням розчином сульфату цинку.

4. Порядок роботи

Приготувати розчин досліджуваного об'єкту в мірній колбі на 100 мл шляхом кількісного перенесення наважки, що розраховується за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V,$$

де m - наважка, г;

N - нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л (0,05 н.);

E - еквівалентна маса солі, г/г-екв;

V - об'єм мірної колби для приготування розчину - 0,1 л.

До слабкокислого розчину, який аналізують, і містить не більше 25 мг Fe^{3+} , додати в невеликому надлишку розчин трилону Б, розбавити дистильованою водою до 100 – 200 мл. Додати 3 – 10 мл розчину піридину (уротропіну) та твердого індикатор, відтитрувати надлишок трилону Б розчином сульфату цинку до переходу зелено-синього забарвлення індикатора в червоне.

Процентний вміст феруму (III) в перерахунку на Fe_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)) \cdot E(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) - нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) - об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N (ZnSO_4) - нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

V (ZnSO_4) - об'єм розчину сульфату цинку, витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

E (Fe_2O_3) – еквівалентна маса оксиду феруму, 79,85 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ - об'єм мірної колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ - об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл.

б) Визначення вмісту феруму (III) у воді з індикатором роданідом

Реактиви:

- Комплексон (II, III, IV), 0,05 н. розчин;
- Сульфатна кислота H_2SO_4 , 1 н. розчин;
- Індикатор роданід амонію або калію, 10%-ний водний розчин.

Порядок роботи

100 мл досліджуваної водного розчину підкислити додаванням 4 мл 1 н. розчину сульфатної кислоти і титрувати комплексоном при 50°C.

в) Визначення вмісту феруму (III) з індикатором пірокатехіновим фіолетовим (оберненим титруванням)

Надлишок комплексону відтитрують розчином сульфату міді у присутності індикатора пірокатехінового фіолетового.

Порядок роботи

До слабкокислого розчину солі тривалентного феруму, який аналізують, і містить до 25 мг феруму, додати в надлишку комплексон, розбавити до 100-200 мл і при постійному перемішуванні додати в достатній кількості *піридин* (3-10 мл) або уротропін. Потім додати пірокатехіновий фіолетовий і відтитрувати

0,05 М розчином сульфату міді до появи інтенсивно синього забарвлення (перехід забарвлення дуже чіткий).

г) Визначення з комплексом IV (1,2-діамінциклогексан-N, N, N', N' - тетраоцтовою кислотою)

Порядок роботи

До розчину, що аналізують, додати в достатній кількості комплексон IV і довести об'єм розчину до 150-300 мл дистильованою водою.

При перемішуванні нейтралізувати розчин піридином (або уротропіном) до слабкокислого середовища (рН = 6-7). Титрувати сіллю цинку до переходу синього (зелено-синього) забарвлення у фіолетове або червоне. Відтінки переходу забарвлення залежать від концентрації феруму.

1 мл 0,05 М розчину комплексону IV відповідає 0,2792 мг Fe.

Розчин уротропіну (буферний) – 200 г/л, довести до рН = 5,5 додаванням 10% хлоридної кислоти.

Примітка. Титрування комплексом IV можна визначити залізо в кислому середовищі, наприклад з саліциловою кислотою [8, с. 356, 412], і після підлучення відтитрувати комплексом III інші елементи, які присутні в розчині (наприклад манган).

д) Визначення вмісту ферум(III) з мурексидом оберненим титруванням

Аналогічно визначенню мангану [9] залізо (III) можна визначити у присутності індикатора мурексиду.

Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 н. розчин;
- Сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 н. розчин;
- Індикатор мурексид (твердий полікристалічний);
- Буферний аміачний розчин, рН = 10.

Порядок роботи

10-20 мл розчину, який аналізується, перенести у колбу для титрування. Туди ж додати надлишок трилону Б (30-40 мл). Додати 10 мл аміачного буферного розчину, трохи твердого індикатора і відтитрувати надлишок комплексона розчином сульфату цинку (перехід забарвлення з яскраво-малинового до оранжево-жовтого). Формула розрахунку вмісту феруму (III) аналогічна до наведеної в частині а).

5.6.7 Катіон марганцю Mn^{2+}

Об'єкти аналізу

Сполуки марганцю(II) використовують у складі мікроелементних композицій для живлення рослин та тварин. У надлишку вони можуть проявляти токсичні властивості. Можливі сполуки Mn^{2+} як об'єкти аналізу перераховано нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$MnBr_2$	Бромід марганцю(II)	214,76	Світло-рожеві кристали тригональної форми
$MnBr_2 \cdot 4H_2O$	Бромід марганцю(II) тетрагідрат	286,82	Світло-рожеві кристали моноклінної форми
$MnCO_3$	Карбонат марганцю(II)	114,95	Коричневий аморфний порошок або рожевий з кристалами ромбічної форми
$MnCl_2$	Хлорид марганцю(II)	125,84	Рожеві кристали кубічної форми, що розпливаються на повітрі
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Хлорид марганцю(II) тетрагідрат	197,90	Рожеві кристали моноклінної форми, що розпливаються на повітрі
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Нітрат марганцю(II) гексагідрат	287,04	Безбарвні або світло-рожеві кристали
MnO	Оксид марганцю(II)	70,94	Зелений порошок, кубічної форми кристали
Mn_3O_4	Оксид марганцю(II, III) - змішаний оксид	328,81	Чорний порошок, тетрагональної або ромбічної форми кристали
$Mn(OH)_2$	Гідроксид марганцю(II)	88,95	Світло-рожеві кристали тригональної форми або аморфний
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Ортофосфат марганцю(II) тригідрат	408,80	Рожеві кристали, ромбічної форми
$MnSO_4$	Сульфат марганцю(II)	151,00	Світло-рожеві кристали ромбічної форми
$MnSO_4 \cdot H_2O$	Сульфат марганцю(II) гідрат	169,02	Світло-рожеві кристали моноклінної форми
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат марганцю(II) гептагідрат	277,10	Рожеві кристали ромбічної чи моноклінної форми

Методи визначення кількісного вмісту Mn^{2+}

Визначення Mn^{2+} методом перманганатометрії

1. Принцип методу:

Солі Mn^{2+} окислюються розчином $KMnO_4$ у нейтральному або слабколужному середовищі до MnO_2 , при цьому $KMnO_4$ відновлюється також до MnO_2 :

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Оксид марганцю(IV) при титруванні виділяється у вигляді бурого осаду, що, в свою чергу, затрудняє визначення точки еквівалентності, яке потребує особливої техніки роботи.

Реакція між $KMnO_4$ і Mn^{2+} відбувається вже в слабкокислому середовищі. З рівняння слідує, що для зміщення рівноваги вправо необхідно зменшити концентрацію H^+ . Проте в лужному середовищі протікає побічна реакція, що приводить до утворення $MnO(OH)_2$. Тобто якщо до розчину додати луг, то частина Mn^{2+} окислиться не титрантом $KMnO_4$, а киснем повітря, внаслідок чого результати титрування будуть невірними. Тому розчин для титрування повинен мати рН біля 5-6.

Особливість цього визначення полягає в тому, що осад MnO_2 , який утворюється в результаті реакції, має кислотний характер, тому може частково утворювати солі з деякими основами чи помітно адсорбувати катіони деяких основ. Якщо в розчині присутні катіони Mn^{2+} (на початку титрування), то вони в значній мірі зв'язуються MnO_2 і разом з ним переходять в осад. Окислення перманганатом іонів Mn^{2+} що знаходяться в осаді відбувається дуже повільно, і кінець титрування визначається нечітко.

Для того, щоб вивести з осаду і перевести в розчин іони Mn^{2+} , необхідно ввести в розчин інший катіон, який би витіснив іони Mn^{2+} :



Найкращі результати порівняно з іншими досягається при використанні йони Zn^{2+} , тобто при титруванні Mn^{2+} перманганатом калію в розчині повинні бути присутні іони Zn^{2+} .

Ці дві характерні особливості методу показують, що для титрування Mn^{2+} перманганатом калію необхідно знизити концентрацію іонів H^+ і ввести в розчин іони Zn^{2+} . Вказані вимоги можна виконати одночасно, додаючи до кислого розчину перед титруванням оксид цинку так, щоб утворився осад на дні колби.

2. Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 500 мл;
- 2 конічні колби на 250 мл для титрування;

- Бюретка на 50 мл;
- Піпетка на 20 мл;
- Штатив;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Циліндр чи дозатор;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Оксид цинку;
- Розчин KMnO_4 з встановленою нормальністю (0,05 N).

4. Порядок роботи

Наважку об'єкту для аналізу розрахувати таким чином, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 н. розчину за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V;$$

де m – наважка, г; N – нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л;

E – еквівалентна маса солі; V – об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл. В колбу для титрування піпеткою перенести аліквотну (20 мл) частину розчину солі Mn^{2+} , додати 250-300 мл гарячої (киплячої) дистильованої води ($\text{pH} \approx 5-6$). Потім внести трохи ZnO (щоб утворився осад на дні колби) і почати процес титрування. Після додавання кожної порції KMnO_4 вміст колби перемішати. У зв'язку з утворенням бурого осаду MnO_2 важко помітити появу рожевого забарвлення від надлишку KMnO_4 . Тому після приливання кожної порції розчину KMnO_4 потрібно почекати деякий час, поки MnO_2 не почне осідати і не буде помітно забарвлення розчину над осадом.

Титрування вважається закінченим, коли прозорий розчин над осадом забарвлюється в блідо-рожевий колір від останньої краплі KMnO_4 . При титруванні треба слідкувати, щоб рідина в колбі була нагріта майже до кипіння 70-80 °С (при відстоюванні розчину його ставлять на водяну баню або на електроплитку). Якщо титрувати повільно (по краплям), то це займе багато часу, тому перше титрування виконати приблизно, додаючи KMnO_4 порціями по 1-2 мл.

При другому титруванні додати майже всю необхідну кількість робочого розчину KMnO_4 , а останні 1-2 мл додати повільно, по краплям. Точне титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст марганцю в перерахунку на MnO в об'єкті аналізу обчислюється за формулою:

$$\% \text{ MnO} = \frac{0,6 \cdot N(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot E(\text{MnO}) \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m},$$

де $N(\text{KMnO}_4)$ – нормальність розчину KMnO_4 , г-екв/л;

$V(\text{KMnO}_4)$ – об'єм розчину KMnO_4 , використаного для титрування, мл;

$E(\text{MnO})$ – еквівалентна маса оксиду марганцю (II), 35,47 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, якою відбирають пробу, мл;

0,6 – коефіцієнт перерахунку;

m – маса вихідного об'єкту аналізу.

При обчисленні результатів потрібно враховувати, що нормальність розчину KMnO_4 встановлена за щавлевою кислотою і відповідно еквівалентна маса його рівна:

$$E(\text{KMnO}_4) = \frac{M_r(\text{KMnO}_4)}{5}.$$

А при титруванні Mn^{7+} перманганат калію відновлюється тільки до Mn^{4+} ,

тобто $E(\text{KMnO}_4) = \frac{M_r(\text{KMnO}_4)}{3}$.

Тому нормальність розчину KMnO_4 при визначенні Mn^{2+} має 3/5 нормальності, встановленої за щавлевою кислотою. Тому при обчисленні результатів аналізу необхідно нормальність розчину KMnO_4 , встановлену по щавлевій кислоті, помножити на коефіцієнт $3/5 = 0,6$ [13, с. 379].

Гравіметричне визначення марганцю в вигляді фосфату амонію-марганцю [14, с. 37]

1. Принцип методу:

Метод базується на осадженні з слабколужного середовища, що містить надлишок амонійних солей, фосфату амонію-марганцю з наступним прокалюванням його при температурі 1050 °С, при цьому вагова форма відповідає формулі подвійної солі $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2. Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Хлорид амонію NH_4Cl (твердий);
- Гідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- Соляна кислота HCl (концентрована);
- Водний розчин аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5%-ний);
- Нітрат амонію NH_4NO_3 , 10%-ний розчин.

4. Порядок роботи:

До 100-200 мл кислого розчину, що містить біля 0,001 г/мл Mn^{2+} і не містить сторонні речовини, додати 20 г NH_4Cl і 1-2 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Нагріти розчин до кипіння, додати концентровану HCl до прояснення розчину (щоб попередити гідроліз), а потім прилити по краплям при перемішуванні розбавлений розчин аміаку. Коли почне утворюватися осад, припинити додавання аміаку і перемішувати до утворення кристалічного осаду. Після цього краплями додати аміак до повного осадження. Розчин з осадом охолодити у крижаній воді і залишити на 2-3 год. Після цього відфільтрувати через паперовий фільтр, осад промити 10%-ним розчином NH_4NO_3 .

Висушити фільтр, прожарити спочатку при низькій температурі до вигорання вуглецю фільтру, а потім при 1050 °С. Встановлено, що вказаним методом можна визначити марганець в кількостях 0,0066-0,1994 г Mn із відносною погрешністю 0,07 %.

Титриметричні методи визначення марганцю(II)

Визначення марганцю проводять двома методами [18]:

1. Відбирають аліквоту 10-20 мл, створюють у ній концентрацію азотної кислоти 10-15%, нагрівають розчин на піщаній бані і вносять 0,5 г NaBiO_3 , кип'ятять для окислення марганцю(II) у (VII). Потім розчин, забарвлений у рожевий колір, охолоджують до 17-20 °С, фільтрують через паперовий фільтр, промиваючи осад вісмутату розведеною азотною кислотою (2-3 %). Фільтрат титрують 0,25 н. розчином солі Мора до зникнення рожевого забарвлення.

Вміст марганцю розраховують за формулою:

$$\% \text{Mn} = \frac{0,1 \cdot E(\text{Mn}) \cdot V_c \cdot N_c \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_a \cdot g},$$

де $E(\text{Mn})$ – еквівалентна маса марганцю, 11 г/г-екв;

V_c – об'єм солі Мора, витрачений на титрування, мл;

N_c – нормальність солі Мора, г-екв/дм³;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

V_a – об'єм аліквоти, мл;

g – наважка, г;

0,1 – поправочний коефіцієнт.

Метод прямого титрування

Метод прямого титрування застосовують у випадку, коли досліджувана сполука розчиняється у розведеній хлоридній кислоті. Відбирають аліквоту 10-20 мл, додають надлишок ZnO (1-2 г) для нейтралізації надлишку H⁺:



Потім до аліквоти приливають 100 мл дистильованої H₂O і кип'ятять розчин на газовому пальнику. Титрують гарячий розчин стандартним 0,1 н. розчином KMnO₄ до появи слабо-рожевого забарвлення та випадання осаду MnO₂. При цьому йони марганцю(II) окислюються до марганцю(IV):



Вміст марганцю розраховують за формулою:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,6 \cdot E(\text{Mn}) \cdot V_{\text{K}} \cdot N_{\text{K}} \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{a}} \cdot g},$$

де E_K(Mn) – еквівалентна маса марганцю, 27,5 г/г-екв;

V_K – об'єм KMnO₄, витрачений на титрування, см³;

N_K – нормальність KMnO₄, г-екв/дм³;

V_K – об'єм колби, мл;

V_a – об'єм аліквоти, мл;

g – наважка, г;

0,6 – поправочний коефіцієнт.

5.6.8 Катіон алюмінію Al³⁺

Об'єкти аналізу

Алюміній є одним із достатньо поширених елементів земної кори. Його сполуки в більшості малорозчинні, за винятком солей сильних кислот, нітриту та ацетату. Солі у розчині досить сильно гідролізують, що потрібно враховувати при проведенні кількісних визначень його вмісту. Нижче перераховано можливі об'єкти аналізу, що містять вказаний катіон.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
AlBr ₃	Бромід алюмінію	266,69	Безбарвні розпливчасті кристали
AlBr ₃ · 6H ₂ O	Бромід алюмінію гексагідрат	374,78	Безбарвні розпливчасті кристали
AlCl ₃	Хлорид алюмінію	133,34	Білий, тригональної або моноклінної форми
AlCl ₃ · 6H ₂ O	Хлорид алюмінію гексагідрат	241,43	Безбарвні розпливчасті кристали гексагональної форми

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Нітрат алюмінію нонагідрат	375,13	Безбарвні розпливчасті кристали ромбічної форми
Al_2O_3	Оксид алюмінію	101,96	Безбарвний, гексагональної або кубічної форми
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Гідроксид алюмінію	78	Білого кольору, моноклінної форми
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Сульфат алюмінію	342,15	Білий порошок
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Сульфат алюмінію нонагідрат	504,29	Безбарвний, моноклінної форми
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Сульфат алюмінію октадекагідрат	666,42	Безбарвний, моноклінної форми

Методи визначення вмісту Al^{3+}

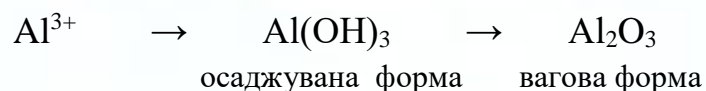
Для кількісного визначення вмісту алюмінію використовують такі хімічні методи:

- Гравіметричний;
- Метод фторометрії.

Гравіметричне визначення [15]

1. Принцип методу:

Метод визначення Al в вигляді вагової форми Al_2O_3 - один з найбільш поширених. Суть його полягає в тому, що до гарячого розчину солі алюмінію додають хлорид амонію NH_4Cl і осаджують Al^{3+} розчином аміаку. Надлишок розчину аміаку може частково розчинити осад амфотерного гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Тому Al^{3+} осаджують розведеним 2 %-ним розчином аміаку, додаючи його по краплям (і тільки до появи слабкого запаху). Крім того, додають до розчину хлорид амонію. Щоб запобігти використанню надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, інколи до розчину додають індикатор – метиловий червоний і закінчують додавання аміаку при зміні забарвлення з червоного на жовте ($\text{pH} \approx 6,2$). Наявність в розчині хлориду амонію та нагрівання необхідні для того, щоб осад не пептизувався. Осад також промивають гарячим розчином електроліту – коагулятора, інакше $\text{Al}(\text{OH})_3$ буде пептизуватися і проходити через фільтр.



Прожарювання проводять при 1000 °С.

2. Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;

- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- 10 %-ний розчин NH_4Cl ;
- 2 %-ний водний розчин аміаку;
- Індикатор метиловий червоний;
- 3 %-ний розчин NH_4NO_3 ;
- Паперовий фільтр “червона” або “чорна” смужка;
- 2 н. розчин хлоридної кислоти HCl .

4. Порядок роботи

Осадження. В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, розрахунок якої враховує, що $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфний осад, певну кількість розчину солі Al^{3+} (0,1-0,15 г Al), розчинити у дистильованій воді чи іншому розчиннику, залежно від його природи. Розчин розбавити водою до 120-140 мл, додати 5 мл і нагріти майже до кипіння (90 °С). Потім обережно осадити Al^{3+} 2% розчином аміаку, додаючи його по краплям (до появи слабого запаху) і добре перемішуючи розчин. Для того щоб запобігти розчиненню амфотерного $\text{Al}(\text{OH})_3$, додати до розчину 1-2 краплі метилового червоного і потім прилити 2% NH_4OH до зміни забарвлення на жовте від однієї краплі. Закінчивши осадження, стакан з осадом витримати 3-5 хв. при слабкому нагріванні.

Фільтрування й промивання осаду. Для запобігання пептизації осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ його фільтрування й промивання провести при близько 90 °С. Для цього стакан з осадом потрібно постійно тримати на гарячій водяній бані. Для фільтрування потрібен знезолений фільтр для аморфних осадів (“чорна” або “червона” смужка) діаметром 70-90 мм.

Коли розчин над осадом просвітліє, декантувати його на фільтр, не скаламучуючи осад. Промити осад в стакані шляхом декантації, використовуючи як промивну рідину, розведений розчин електроліту-коагулянту (до 500 мл води додати 15 мл 3%-ного розчину NH_4NO_3 та 10-15 крапель 2 %-ного розчину аміаку). Промивання повторити 4-5 разів, наливаючи в стакан приблизно по 50 мл киплячої промивної рідини. Потім кількісно перенести осад на фільтр і продовжити промивати гарячою промивною рідиною до негативної реакції фільтрату на йони Cl^- (проба з AgNO_3 в присутності HNO_3).

Для перевірки повноти осадження Al^{3+} використати фільтрат після декантації розчину з осаду на фільтр. Додати до нього 5 крапель 2 N HCl ,

нагріти до кипіння і додати по краплям 2 %-ний розчин аміаку до появи слабого запаху. Якщо через 5 хв. після цього розчин не помутніє, то повнота осадження досягнута.

Висушування і прожарювання. Фільтр з осадом висушити в повітряному термостаті, перенести у зважений тигель, озолити фільтр і прожарити осад в муфельній печі. Потім тигель охолодити і зважити.

Процентний вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% Al_2O_3 = \frac{m(\text{прожареного осадку}) \cdot 100\%}{m(\text{наважкивихідної речовини})}$$

Визначення методом фторометрії [13, с. 420]

Йони F^- в водних розчинах утворюють стійкі комплексні сполуки з йонами алюмінію, заліза, кремнію, урану та іншими. Фторид алюмінію розчинний у воді, але майже не дисоціює і не гідролізує, тоді як розчини, наприклад, $Al(NO_3)_3$ або $AlCl_3$ внаслідок гідролізу мають кислу реакцію за метиловому червоним. Такі розчини можна титрувати робочим розчином NaF . При цьому утворюється малодисоційований $Na_3[AlF_6]$ і в точці еквівалентності спостерігається перехід забарвлення метилового червоного.

Трилонометричне визначення Al^{3+}

1. Принцип методу:

Йони Al^{3+} утворюють з трилоном Б стійкий комплекс ($K = 1,35 \cdot 10^{16}$), де співвідношення Ме:комплексон 1:1. Титрування Al^{3+} проводять при $pH > 4,2$. Пряме титрування виконують у гарячих розчинах, оскільки аквакомплекси алюмінію кінетично інертні, і гідратна оболонка заміщується на трилон Б тільки при нагріванні. Краще використовувати зворотне титрування. Надлишок трилону Б відтитровують сульфатом міді(II) у присутності індикатора мурексиду.

2. Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 н. стандартний розчин;
- Сульфат міді(II), 0,02 н. стандартний розчин;
- Ацетат амонію, 50 %-ний розчин;
- Індикатор, мурексид (суміш з $NaCl$ 1:99).

3. Порядок роботи:

Наважку солі алюмінію, що містить орієнтовно 10-20 мг Al^{3+} , розчинити в мірній колбі на 50 мл. Аліквотну частину (10 мл) відібрати піпеткою і внести в колбу для титрування. Із бюретки додати 10 мл розчину трилону Б і розбавити водою до 50 мл. До утвореного розчину додати 5 мл розчину ацетату амонію (pH 5-6), нагріти до утворення пари протягом 5 хв., охолодити, додати на кінчику шпателя 20-30 мг мурексиду і титрувати розчином сульфату міді(II) до

зміни забарвлення розчину із фіолетового на зелено-жовте, стійке не менше 30 с.

Вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 обчислити за формулою:

$$\%Al_2O_3 = \frac{[N_{тр} \cdot V_{тр} - N(CuSO_4) \cdot V(CuSO_4)] \cdot E(Al_2O_3) \cdot V_{колби} \cdot 100\%}{m_{соли} \cdot V_{піпетки} \cdot 1000},$$

де $N_{тр}$ – нормальність трилону Б, г-екв/л;

$V_{тр}$ – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

$N(CuSO_4)$ – нормальність розчину сульфату міді(II), г-екв/л;

$V(CuSO_4)$ – об'єм розчину сульфату міді(II), витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

$E(Al_2O_3)$ – еквівалентна маса алюмінію, $E(Al_2O_3) = M(Al_2O_3)/2 = 50,98$ г/г-екв;

$V_{колби}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{соли}$ – наважка солі, г;

$V_{піпетки}$ – об'єм піпетки, мл.

5.6.9 КАТІОНИ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+}

Об'єкти аналізу

Сполуки лужноземельних металів та магнію входять до складу більшості мінералів земної кори, містяться у речовинах сільськогосподарського та господарського використання. Перелік деяких можливих об'єктів для аналізу представлено в таблиці.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
CaB_4O_7	Тетраборат кальцію	195,32	Безбарвні скловидні кристали
$CaBr_2$	Бромід кальцію	199,90	Безбарвні розпливчасті голчасті кристали
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	Бромід кальцію гексагідрат	308,00	Безбарвні кристали тригональної форми
$CaCO_3$	Карбонат кальцію (арагоніт) (кальцит)	100,09	Безбарвні ромбічні кристали Безбарвні тригональні кристали
$CaCl_2$	Хлорид кальцію	110,99	Безбарвні розпливчасті кристали ромбічної форми
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Хлорид кальцію гексагідрат	219,08	Безбарвні розпливчасті кристали тригональної форми
$Ca(HCO_3)_2$	Гідрокарбонат кальцію	162,11	Безбарвні ромбічної форми кристали
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Дигідроортофосфат кальцію гідрат	252,07	Безбарвні розпливчасті кристали триклинної форми
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Гідроортофосфат	172,09	Безбарвні кристали

	кальцію дигідрат		моноклінної форми
CaI ₂	Йодид кальцію	293,89	Жовтувато-білі розпливчасті пластини
CaI ₂ ·6H ₂ O	Йодид кальцію гідрат	401,98	Безбарвні розпливчасті кристали тригональної форми
Ca(NO ₂) ₂ ·H ₂ O	Нітрит кальцію, гідрат	150,11	Безбарвні розпливчасті кристали гексагональної форми
Ca(NO ₃) ₂	Нітрат кальцію	164,09	Безбарвні кубічні кристали
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Нітрат кальцію тетрагідрат	236,15	Безбарвні розпливчасті кристали моноклінної форми
CaO	Оксид кальцію	56,08	Безбарвні кубічної форми кристали
Ca(OH) ₂	Гідроксид кальцію	74,09	Безбарвні кристали гексагональної форми
Ca ₃ (PO ₄) ₃	Ортофосфат кальцію	310,18	Безбарвні кристали тригональної форми
CaSO ₃ ·2H ₂ O	Сульфит кальцію дигідрат	156,17	Безбарвні кристали гексагональної форми
CaSO ₄	Сульфат кальцію	136,14	Безбарвні кристали ромбічної чи моноклінної форми
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	Сульфат кальцію гемігідрат	145,15	Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Сульфат кальцію дигідрат	172,17	Безбарвні кристали моноклінної форми
CaSiO ₃	Метасилікат кальцію	116,16	Безбарвні моноклінної форми кристали
Ca ₂ SiO ₄	Ортосилікат кальцію	172,24	Безбарвні кристали
SrB ₄ O ₇ ·4H ₂ O	Тетраборат стронцію тетрагідрат	314,92	Безбарвні голчасті кристали
SrBr ₂	Бромід стронцію	247,44	Безбарвні кристали ромбічної форми
SrBr ₂ ·6H ₂ O	Бромід стронцію гексагідрат	355,53	Безбарвні кристали тригональної форми
SrCO ₃	Карбонат стронцію	147,63	Безбарвні ромбічні кристали
SrCl ₂	Хлорид стронцію	158,53	Безбарвні кристали кубічної форми
SrCl ₂ ·6H ₂ O	Хлорид стронцію гексагідрат	266,62	Безбарвні кристали тригональної форми
SrHPO ₄	Гідроортофосфат стронцію	183,60	Безбарвні кристали ромбічної форми
SrI ₂	Йодид стронцію	341,43	Безбарвні кристали
SrI ₂ ·6H ₂ O	Йодид стронцію	449,52	Безбарвні або світло-жовті

	гексагідрат		кристали тригональної форми
$\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$	Нітрит стронцію	170,63	Безбарвні кристали
$\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Нітрит стронцію, гідрат	197,45	Безбарвні кристали гексагональної форми
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Нітрат стронцію	211,63	Безбарвні кубічні кристали
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Нітрат стронцію тетрагідрат	283,69	Білі кристали моноклінної форми
SrO	Оксид стронцію	103,62	Світло-сірі або безбарвні кубічної форми кристали
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	Гідроксид стронцію	121,64	Білий порошок
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Гідроксид стронцію октагідрат	121,64	Білий порошок
SrSO_3	Сульфит стронцію	167,68	Безбарвні кристали
SrSO_4	Сульфат стронцію	183,68	Безбарвні кристали ромбічної форми
MgCO_3	Карбонат магнію	84,32	Безбарвні кристали тригональної форми
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Карбонат магнію тригідрат	138,37	Білі кристали голчастої форми
$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Карбонат магнію пентагідрат	174,40	Білі моноклінної форми кристали
MgCl_2	Хлорид магнію	95,22	Білі кристали гексагональної форми
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид магнію гексагідрат	203,31	Безбарвні розпливчасті кристали моноклінної форми
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гідрокарбонат магнію дигідрат	150,38	Безбарвні кристали ромбічної форми
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Гідроортофосфат марганцю тригідрат	174,33	Білі кристали ромбічної форми
$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Гідроортофосфат марганцю гептагідрат	246,39	Білі кристали моноклінної форми
MgI_2	Йодид магнію	278,12	Білі розпливчасті пластинки
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Нітрат магнію дигідрат	184,35	Безбарвні кристали
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нітрит магнію гексагідрат	256,41	Безбарвні кристали моноклінної форми
MgO	Оксид магнію	40,31	Білі кристали кубічної форми
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Гідроксид магнію	58,32	Безбарвні кристали тригональної форми
$\text{MgCO}_3 \times \text{Mg}(\text{OH})_2 \times$	Гідроксид-карбонат магнію	196,60	Білі ромбічні кристали

3H ₂ O	тригідрат		
3MgCO ₃ x Mg(OH) ₂ x 3H ₂ O	Гідроксид- карбонат магнію тригідрат	365,33	Білі ромбічні кристали
Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Ортофосфат магнію октагідрат	406,99	Білі кристали моноклінної форми
MgSO ₃ · 6H ₂ O	Сульфит магнію гексагідрат	212,46	Білі кристали
MgSO ₄	Сульфат магнію	120,37	Білі кристали ромбічної форми
MgSO ₄ · 7H ₂ O	Сульфат магнію гептагідрат	246,48	Безбарвні кристали ромбічної або моноклінної форми
MgSiO ₃	Метасилікат магнію	100,39	Білі моноклінної форми кристали
Mg ₂ Si ₄ O ₁₁ · H ₂ O	Тетрасилікат магнію гідрат	379,28	Білі кристали моноклінної чи ромбічної форми

Методи визначення кількісного вмісту катіонів лужноземельних металів (Ca²⁺, Sr²⁺) та Mg²⁺

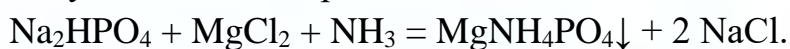
Для кількісного визначення вмісту (Ca²⁺, Sr²⁺) та Mg²⁺ використовують такі хімічні методи:

- Гравіметричний [6, с. 366-370];
- Титриметричний (комплексометрія та перманганатометрія) [2, с.187, 210].

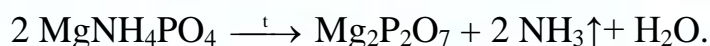
Гравіметричне визначення

1. Принцип методу:

Гравіметричне визначення вмісту лужноземельних металів та магнію полягає у осадженні їх із розчину у вигляді малорозчинних сполук, прокалюванні одержаного осаду і встановленні маси вагової форми. Як правило, рекомендують осаджувати Ca²⁺ у вигляді CaCrO₄ (ДР=2,3·10⁻⁹); CaC₂O₄ (ДР=2,3·10⁻⁹); Ca₃(PO₄)₂ (ДР=2,0·10⁻²⁹); Sr²⁺ – у вигляді Sr₃(PO₄)₂ (ДР=2,0·10⁻³¹); SrCO₃ (ДР=1,1·10⁻¹⁰); Mg²⁺ – у вигляді MgNH₄PO₄ (ДР=2,5·10⁻¹³); Mg(OH)₂ (свіжеосаджений) (ДР=6,0·10⁻¹⁰). Важливо відмітити, що хімічний склад осаджуваної форми і вагової форми при цьому найчастіше не співпадає і залежить від температури прожарювання осаду. Наприклад, CaC₂O₄ при прожарюванні може переходити у вагову форму CaCO₃ або CaO. Один із можливих варіантів виконання гравіметричного аналізу приведено нижче на прикладі кількісного визначення вмісту Mg²⁺ [6, с. 512]. Реакція осадження у цьому випадку відбувається згідно реакції:



Прокалювання осаду проводять при 1000-1050 °С, причому утворюється дифосфат магнію:



2. Посуд та пристосування:

- 2 хімічних стакани на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- 10 %-ний розчин $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- Соляна кислота HCl конц.;
- Водний розчин аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:5);
- Концентрований розчин аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- Індикатор метиловий оранжевий;
- Паперовий фільтр “біла” смужка.

4. Порядок роботи:

В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, з врахуванням того, що MgNH_4PO_4 – кристалічний осад і його потрібно одержати біля 0,5 г. Довести об'єм розчину в стакані дистильованою водою до 100-150 мл, підкислити концентрованою соляною кислотою до кислої реакції по метиловому оранжевому і нагріти до 30-50 °С. До теплого розчину додати 10 мл розчину гідрофосфату натрію. Якщо при цьому випадає осад, то розчинити його у хлоридній кислоті, потім повільно краплями нейтралізувати гідроксидом амонію (1:5), енергійно перемішуючи скляною паличкою, до появи осаду. Припинити додавання аміаку і деякий час енергійно перемішувати скляною паличкою, після чого додавати аміак до появи запаху, і, крім цього, ще 10 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Розчин добре перемішати і залишити стояти на 4 год.

Осад відфільтрувати через фільтр “біла” смужка, перенести повністю зі стакану на фільтр і промити розведеним розчином аміаку (5 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 100 мл розчину). Осад з фільтром перенести у зважений фарфоровий тигель, висушити, прожарити при 1100 °С, охолодити у ексикаторі та зважити.

Процентний вміст оксиду магнію обчислити за формулою:

$$\% \text{MgO} = \frac{m_{\text{осаду}} \cdot 2M(\text{MgO}) \cdot 5 \cdot 100}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot m_{\text{вихідної речовини}}},$$

де $m_{\text{осаду}}$ – маса осаду, г;

$M(\text{MgO})$ – молярна маса оксиду магнію, 40,31 г/г-екв;

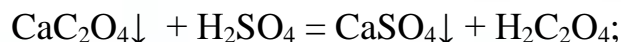
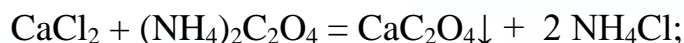
$M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ – молярна маса дифосфату магнію, 222,56 г/г-екв;

M вихідної речовини – величина наважки вихідної речовини, г.

Титриметричне визначення методом перманганатометрії [2, с. 187]

1. Принцип методу:

Метод визначення полягає у тому, що катіон металу (Ca^{2+} ; Sr^{2+}) осаджують у вигляді оксалату. Виділений осад розчиняють у сірчаній кислоті, а щавлеву кислоту, яка при цьому виділяється, відтитрують перманганатом калію у кислому середовищі:



Вказаний метод має перевагу в тому, що його можна використати для визначення кількісного вмісту кальцію в присутності магнію, наприклад в мінералі доломіті.

2. Посуд та пристосування:

- 2 конічні колби на 250 мл;
- Стакан на 400 мл;
- Бюретка на 50 мл;
- Штатив;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;
- Воронка;
- Годинникове скельце;
- Циліндр чи дозатор;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Соляна кислота HCl (1:1);
- 5 %-ний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- Розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:20);
- Індикатор метиловий червоний;
- Розчин H_2SO_4 (1:4);
- Розчин KMnO_4 з установленою нормальністю (0,1 N).

4. Порядок роботи:

Наважку об'єкту аналізу (біля 0,5 г), зважену на аналітичних терезах, кількісно перенести у конічну колбу на 250 мл, підкислити соляною кислотою до слабкокислої реакції по індикатору метиловому червоному (появи слабкорожевого забарвлення). Додати ще 0,5-1 мл надлишку HCl (1:1), нагріти до кипіння і додати 10 мл гарячого 5 %-ного розчину оксалату амонію. Суміш у колбі обережно прокип'ятити ще 1-2 хв., не допускаючи бурхливого кипіння,

нейтралізувати розбавленим аміаком до зміни забарвлення індикатору на слабо-жовтий, та залишити на 40 хв. Потім осад CaC_2O_4 відфільтрувати, збираючи фільтрат і промивні води в стакан на 400 мл. Воронку з фільтром помістити над конічною колбою, в якій проводилося осадження, проколоти фільтр скляною паличкою і змити осад з фільтра водою за допомогою промивалки. Фільтр і воронку обробити соляною кислотою (1:1), потім знову промити водою. Одержану суміш нагріти і осадити кальцій так, як описано вище. Шляхом переосадження оксалату кальцію досягається більш повне відокремлення кальцію від сторонніх домішок, наприклад, магнію. Коли осад оксалату кальцію відстоїться, його відфільтрувати, промити водою і перенести з фільтром в ту саму колбу, в якій проводилося осадження. У колбу налити 50-70 мл гарячої води (70-80 °С), 10-15 мл сірчаної кислоти (1:1) – щавлеву кислоту, що при цьому виділяється, відтитрувати 0,1 N розчином перманганату калію до стійкого слабо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 1-2 хв.

Кількісний вміст оксиду кальцію обчислюють за формулою:

$$\% \text{CaO} = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot N(\text{KMnO}_4) \cdot 0,028 \cdot 5 \cdot 100}{m},$$

де $N(\text{KMnO}_4)$ – нормальність розчину KMnO_4 , г-екв/л;

$V(\text{KMnO}_4)$ – об'єм розчину KMnO_4 , використаного для титрування, мл;

m – маса вихідного об'єкту аналізу, г.

Титриметричне визначення методом комплексометрії

Детальне використання цього методу описано в [1, с. 260-268]. Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують розчином ZnSO_4 до зміни забарвлення індикатору з синього на винно-червоне.

Пряме титриметричне визначення з мурексидом

В конічну колбу для титрування (об'ємом 250-300 мл) внести 20 мл проби розчину сполуки кальцію, додати 2-3 мл 10 %-ного розчину NaOH і трохи індикатору мурексиду до появи рожевого забарвлення. Титрувати розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину з рожевого до фіолетового. Титрування повторити тричі.

Розрахунок вмісту оксиду кальцію CaO проводять за формулою:

$$C(\text{CaO}) = \frac{V(\text{трилону Б}) \cdot N(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{CaO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{V(\text{піпетки}) \cdot 1000 \cdot m_{\text{солі}}},$$

де $V(\text{трилону Б})$ – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування, мл;

N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

E(CaO) – еквівалентна маса алюмінію, $40,08/2=20,04$ г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

5.6.10 Катіони Ni^{2+} та Co^{2+}

Об'єкти аналізу

Сполуки Ni^{2+} та Co^{2+} переважно малорозчинні, за винятком солей сильних мінеральних кислот, нітриту та ацетату. Властивості катіонів вказаних металів достатньо близькі, тому і методи їх визначення аналогічні і розглянуті одночасно. Солі Ni^{2+} та Co^{2+} у розчині досить сильно гідролізують, що потрібно враховувати при проведенні кількісних визначень. Нижче перераховано можливі об'єкти аналізу, що містять вказані катіони.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
NiCO_3	Карбонат нікелю(II)	118,72	Світло-зелені кристали ромбічної форми
NiBr_2	Бромід нікелю(II)	218,53	Жовті розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Бромід нікелю(II) тригідрат	272,57	Жовтувато-зелені розпливчасті кристали
NiCl_2	Хлорид нікелю(II)	129,62	Жовті розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид нікелю(II) гексагідрат	237,72	Зелені розпливчасті кристали моноклінної форми
NiI_2	Йодид нікелю(II)	312,52	Чорні розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нітрат нікелю(II) гексагідрат	290,81	Зелені розпливчасті кристали
NiO	Оксид нікелю(II)	74,71	Порошок темно-зеленого кольору, кристали кубічної форми
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Гідроксид нікелю(II)	92,73	Світло-зелений аморфний порошок
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ортофосфат нікелю(II) октагідрат	510,30	Зелені пластинки
$\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Сульфит нікелю(II)	246,88	Зелені кристали

	гексагідрат		тригональної форми
NiSO ₄	Сульфат нікелю(II)	154,78	Жовті кристали ромбічної форми
NiSO ₄ · 6H ₂ O	Сульфат нікелю(II) гексагідрат	262,88	Кристали синього (α-) чи зеленого (β-модифікації) кольору моноклінної форми
NiSO ₄ · 7H ₂ O	Сульфат нікелю (II) гептагідрат	280,89	Зелені кристали ромбічної форми
CoCO ₃	Карбонат кобальту(II)	118,94	Червоні кристали гексагональної форми
CoBr ₂	Бромід кобальту(II)	218,75	Зелені розпливчасті кристали тригональної форми
CoBr ₂ · 6H ₂ O	Бромід кобальту(II) гексагідрат	326,84	Червоно-фіолетові розпливчасті кристали
CoCl ₂	Хлорид кобальту(II)	129,84	Голубі кристали тригональної форми
CoCl ₂ · 2H ₂ O	Хлорид кобальту(II) дигідрат	165,29	Червоні кристали тригональної форми
CoCl ₂ · 6H ₂ O	Хлорид кобальту(II) гексагідрат	333,93	Червоні кристали моноклінної форми
CoI ₂	Йодид кобальту(II)	312,74	α- чорні кристали гексагональної форми або β- жовті гігроскопічні голчасті кристали
CoI ₂ · 6H ₂ O	Йодид кобальту(II) гексагідрат	420,83	Червоно-коричневі кристали гексагональної форми
Co(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O	Нітрат кобальту(II) гексагідрат	291,03	Червоні розпливчасті кристали моноклінної форми
CoO	Оксид кобальту(II)	74,93	Порошок коричневого кольору, кристали кубічної форми
Co(OH) ₂	Гідроксид кобальту(II)	92,95	Світло-червоний порошок, кристали тригональної форми
Co ₃ (PO ₄) ₂	Ортофосфат кобальту(II)	366,74	Червоні кристали
Co ₃ (PO ₄) ₂ x 8H ₂ O	Ортофосфат кобальту(II) октагідрат	510,86	Світло-коричневий порошок
CoSO ₃ · 5H ₂ O	Сульфит кобальту(II) пентагідрат	229,07	Червоні кристали
CoSO ₄	Сульфат кобальту(II)	155,00	Червоні кристали ромбічної форми

CoSO ₄ · 7H ₂ O	Сульфат кобальту(II) гептагідрат	281,10	Червоні кристали моноклінної форми
---------------------------------------	----------------------------------	--------	------------------------------------

Методи визначення кількісного вмісту Ni²⁺ та Co²⁺

Методи кількісного визначення вмісту кобальту і нікелю багато в чому подібні завдяки близькості хімічних властивостей цих металів та їх сполук. Існує декілька методів визначення кількісного вмісту: гравіметричний, титриметричний, фотометричний, полярографічний, спектральний та інші [15, 16].

Гравіметричні методи

Гравіметрія базується на здатності іонів Ni²⁺ чи Co²⁺ утворювати сполуки з NN-діоксимами [15]. Серед відомих методів розроблено й описано способи визначення нікелю у присутності кобальту, заліза, міді, марганцю, цинку та інших металів [16].

Титриметричні методи

Найбільш поширені методи базуються на реакціях осадження і комплексоутворення. Рідше використовують окисно-відновні непрямі методи. Іноді визначають нікель в розчинах його чистих солей титруванням розчинами лугів, а також непрямыми методами, в основі яких – метод нейтралізації (відтитрують надлишок реагентів, які осаджують нікель) [16, с. 83].

Серед комплексонометричних методів перевагу віддають визначенню Ni²⁺ з ЕДТА або трилоном Б. При цьому утворюється сполука з співвідношенням - метал : трилон Б = 1:1, реакція відбувається практично миттєво. Для встановлення точки еквівалентності у випадку прямого титрування розчином комплексу III користуються різними індикаторами (еріохромом чорним Т, мурексидом, арсеназо та ін.). Найважливіші методи комплексонометричного визначення розглянуто в [11].

Комплексонометричне визначення Ni²⁺ з еріохромом чорним Т

1. Принцип методу:

Визначення з еріохромом чорним Т: проводять традиційно методом зворотного титрування [1].

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Мірна колба на 100 мл;
- Воронка;
- Аналітичні терези;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;

- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- Трилон Б - 0,02 N розчин;
- Буферний аміачний розчин рН=10 (приготування: в мірну колбу на 1 л перенести 35 г NH₄Cl, додати 350 мл 25%-ного NH₃·H₂O, довести об'єм до меніска дистильованою водою);
- ZnSO₄, 0,02 N розчин;
- Індикатор еріохром чорний Т (розтерти 1 г індикатора з 99 г хімічного чистого NaCl);
- 10%-ний розчин NaOH.

4. Порядок роботи:

До розчину, який аналізують, додати 30 або 40 мл 0,02 н. розчину трилону Б. Якщо одержаний розчин має кислу реакцію, то його потрібно нейтралізувати розчином NaOH і додати на кожні 100 мл розчину 2 мл буферного розчину (рН = 10). Надлишок трилону Б швидко відтитрувати розчином сульфату цинку в присутності еріохрому чорного Т до переходу забарвлення із синього до червоного.

$$\% \text{NiO} = \frac{[N(\text{тН}(\text{трил Б}) \cdot V(\text{т}(\text{трилон Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4))] \cdot E(\text{NiO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N (ZnSO₄) – нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

V (ZnSO₄) – об'єм розчину сульфату цинку, витраченого на титрування, мл;

E(NiO) – еквівалентна маса оксиду нікелю(II), 74,69/2= 37,35 г/г-екв;

V_{колби} – об'єм мірної колби, мл;

m_{солі} – наважка солі, г;

V_{піпетки} – об'єм піпетки, мл.

Комплексометричне пряме титрування з мурексидом в аміачному середовищі

1. Принцип методу:

Традиційне комплексометричне визначення проводять методом прямого титрування.

2. Посуд та пристосування: аналогічно до попереднього методу

3. Реактиви:

- Трилон Б – 0,02 М та 0,05 N розчин;
- Буферний аміачний розчин рН=10;
- Концентрований розчин NH₃ · H₂O;

- Індикатор мурексид (розтерти 1 г індикатора з 99 г хімічного чистого NaCl).

4. Порядок роботи:

Варіант 1: до 100 мл розчину, що аналізують, додати мурексид і по краплям $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до прояви інтенсивно жовтого забарвлення. Потім відтитрувати розчином трилону Б до початку зміни забарвлення, після чого додати ще 10 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і закінчити титрування при різкому переході забарвлення з жовтого у синьо-фіолетовий колір.

Варіант 2: до 20 мл розчину солі нікелю додати 10 мл аміачного буферного розчину і титрувати 0,05 н. розчином трилону Б у присутності мурексиду. Точку еквівалентності зафіксувати при переході забарвлення з оранжево-рожевого у яскраво-малинове.

Для прямого визначення методом трилонометрії розрахунок вмісту оксиду нікелю провести за формулою:

$$\% \text{NiO} = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{NiO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування, мл;

$E(\text{NiO})$ – еквівалентна маса оксиду нікелю(II), $74,69/2 = 37,35$ г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

Нікель також можна визначити трилонометрично з індикатором ксиленоловим оранжевим при $\text{pH} = 4-5$ оберненим титруванням ацетатом цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

5.6.11 Катіон Cu^{2+}

Об'єкти аналізу

Мідь відноситься до мікроелементів, необхідних для збалансованого росту рослин і тварин. Крім того, Cu^{2+} входить до складу засобів захисту рослин від фітофторозу (бордоської суміші, хлорокису міді тощо). Нижче перелічено сполуки міді(II), що можуть бути об'єктами аналізу.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
CuCl_2	Хлорид міді(II)	134,45	Коричнево-жовті кристали моноклінної форми
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Хлорид міді(II) дигідрат	170,48	Зелені, ромбічної форми аморфні кристали
CuO	Оксид міді(II)	79,54	Чорні кристали кубічної форми

$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Гідроксид міді(II)	97,55	Синій аморфний порошок
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Нітрат міді(II) тригідрат	241,60	Сині аморфні кристали
CuSO_4	Сульфат міді(II)	159,60	Зеленувато-білі кристали ромбічної форми
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Сульфат міді(II) пентагідрат	249,68	Сині триклинної форми кристали
CuBr_2	Бромід міді(II)	233,36	Чорні аморфні кристали моноклінної форми

Методи визначення кількісного вмісту Cu^{2+}

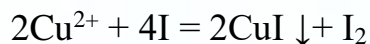
Для визначення міді(II) можна використати наступні методи:

- Йодометрії [1, 2];
- Комплексоутворення [11];
- Електрохімічний метод;
- Колориметричне визначення.

Йодометричне визначення міді(II)

1. Принцип методу:

Базується на взаємодії Cu^{2+} з йонами I^- за рівнянням:



Іони Cu^{2+} відновлюються до Cu^+ (з утворенням осаду CuI) і виділенням вільного йоду, який відтитрують розчином тіосульфату натрію.

2. Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби на 250 мл для титрування;
- Бюретка на 50 мл;
- Піпетка на 20 мл;
- Штатив;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Циліндр чи дозатор.

3. Реактиви

- 10 %-ний розчин KI ;
- 2 н. розчин CH_3COOH ;
- Розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з встановленою нормальністю (0,05 н.);
- Розчин крохмалю.

4. Порядок роботи:

Наважку об'єкту аналізу взяти з таким розрахунком, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 н. розчину.

Розрахунок наважки: $m = N \cdot E \cdot V$,

де m – наважка, г;

N – нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л;

E – еквівалентна маса солі;

V – об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл, додати 10 мл 2 н. розчину CH_3COOH і довести до мітки дистильованою водою, розчин перемішати.

В колбу для титрування перенести циліндром (або дозатором) 10 мл 10%-ного розчину KI , потім піпеткою додати аліквотну частину розчину сполуки міді(II), перемішати. Колбу накрити годинниковим скельцем і залишити у темному місці на 5-6 хв. до завершення реакції. Суміш відтитрувати розчином тіосульфату натрію до солом'яно-жовтого кольору. Потім додати 1-2 мл крохмалю (вміст колби набуває синього кольору) і продовжити обережно титрувати до знебарвлення синього розчину. Титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст міді(II) в об'єкті аналізу обчислюють за формулою:

$$\% \text{CuO} = \frac{N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot E(\text{CuO}) \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m_{\text{зразку}}},$$

де $N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – нормальність розчину тіосульфату натрію, г-екв/л;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл;

$E(\text{CuO})$ – еквівалентна маса CuO , 79,54 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, л.

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, л;

$m_{\text{зразку}}$ – маса зразку, г.

Комплексометричне визначення

Концентрацію Cu^{2+} можна визначити прямим титруванням трилоном Б. При титруванні концентрація йонів міді спочатку зменшується поступово, але поблизу точки еквівалентності зменшується дуже різко. Це дозволяє визначити кінцеву точку титрування за миттєвою зміною забарвлення індикатора.

Визначення міді шляхом осадження в вигляді роданіду міді(I)

В слабкокислому розчині йон Cu^{2+} можна осадити кількісно у вигляді CuSCN , додаючи роданід лужного металу в присутності відновника (наприклад, H_2SO_3).



Розчин повинен бути слабкокислим (так як розчинність осаду в присутності великої кількості кислоти дуже велика) і в ньому не повинно бути окисників. Для кількісного осадження потрібен надлишок роданіду. Осад

промивають NH_4SCN , що містить небагато H_2SO_3 , а потім 20%-ним етанолом (якщо визначення закінчується ваговим аналізом).

Осад CuSCN можна зважувати після висушування при 105-120 °С (при 160 °С і вище осад розкладається). Осад можна перевести в CuO , прожарюючи його, або закінчити визначення об'ємним шляхом, титруючи осад йодатом калію KIO_3 при відсутній кислотності.

Трилонометричне визначення Cu^{2+}

1. *Принцип методу* подібний до визначення кобальту та нікелю.

2. *Реактиви:*

- Трилон Б, 0,05 н. стандартний розчин;
- Водний розчин аміаку, 1 н.;
- Хлорид амонію, 1 н. розчин;
- Індикатор, мурексид (суміш з NaCl 1:99).

3. *Порядок роботи:*

Наважку солі міді(II) (яка орієнтовно містить 10-20 мг міді) перенести у мірну колбу на 100 мл і розчинити у невеликій кількості води. Розчин підкислити оцтовою кислотою до слабкокислої реакції і довести водою до мітки на колбі. Якщо для аналізу використовують CuO , то наважку розчинити в концентрованій соляній кислоті при нагріванні, кислоту нейтралізувати аміаком до рН 4,5-5,5. Аліквотну частину (20 мл) відібрати піпеткою і внести в колбу для титрування. До слабкокислого розчину додати водний розчин аміаку до рН ≈ 8 , потім 10 мл розчину хлориду амонію і на кінчику шпателя додати мурексид. Розчин відтитрувати трилоном Б до зміни забарвлення від жовто-зеленого до фіолетового.

5.6.12 Катіон Zn^{2+}

Об'єкти аналізу

Цинк відноситься до мікроелементів, необхідних для нормального росту рослин і тварин. Нижче вказані сполуки Zn^{2+} , що можуть бути об'єктами аналізу.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
ZnCO_3	Карбонат цинку	125,38	Безколірні кристали тригональної форми
ZnCl_2	Хлорид цинку	225,19	Безколірні кристали ромбічної форми
ZnBr_2	Бромід цинку	170,48	Зелені, ромбічної форми розпливчасті кристали

ZnI ₂	Йодид цинку	319,18	Білі кристали тетрагональної чи тригональної форми
Zn(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	Нітрат цинку тригідрат	243,42	Безколірні голчастої форми кристали
Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Нітрат цинку гексагідрат	297,47	Безколірні кристали тетрагональної форми
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Ортофосфат цинку	386,05	Безколірні кристали ромбічної форми
ZnO	Оксид цинку	81,37	Білі кристали гексагональної форми
Zn(OH) ₂	Гідроксид цинку	99,38	Безколірні кристали ромбічної чи тригональної форми
ZnSO ₃ · 2H ₂ O	Сульфит цинку	181,46	Білі кристали
ZnSO ₄	Сульфат цинку	161,43	Безколірні кристали ромбічної форми
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	Сульфат цинку пентагідрат	287,54	Безколірні кристали ромбічної форми

Методи визначення кількісного вмісту Zn²⁺

Для визначення цинку можна використати наступні способи [17]:

- Гравіметричний метод;
- Комплексометричний метод;
- Електрохімічний метод;
- Колориметричне визначення.

Найбільш розповсюдженим є метод прямого трилонометричного титрування з індикатором еріохромом чорним Т в присутності аміачного буферного розчину (рН = 10). Детально використання цього методу описано в [1, с. 260-268]. Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують розчином сульфату магнію до переходу забарвлення індикатора з синього до винно-червоного.

Трилонометричний метод (зворотне титрування)

До розчину, який аналізують, додати 40 мл 0,05 н. розчину трилону Б. Додати 5 мл аміачного буферного розчину (рН = 10) та індикатор еріохром чорний Т. Розчин набуває синього забарвлення. Надлишок трилону Б

відтитрувати розчином сульфату цинку до переходу забарвлення із синього до винно-червоного.

Вміст оксиду цинку розраховують за формулою:

$$\% \text{ZnO} = \frac{(N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)) \cdot E(\text{ZnO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

$N(\text{ZnSO}_4)$ – нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

$V(\text{ZnSO}_4)$ – об'єм розчину сульфату цинку, витраченого на титрування, мл;

$E(\text{ZnO})$ – еквівалентна маса оксиду цинку, $81,41/2 = 40,71$ г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

5.7 МЕТОДИКИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АНІОНІВ

5.7.1 Аніон SO_4^{2-}

Об'єкти аналізу

Об'єктами аналізу, що містять сульфат-йон, можуть бути солі амонію, лужних, лужноземельних металів та інших катіонів, що входять до програми курсу аналітичної хімії. Їхні характеристики наведено у відповідних підрозділах частини 5.6 – аналіз катіонів.

Крім того, для аналізу може бути запропоновано розчини H_2SO_4 різної концентрації. Якісним аналізом визначають, що це сірчана кислота, а кількісно встановлюють масову частку H_2SO_4 в розчині.

Методи визначення кількісного вмісту SO_4^{2-}

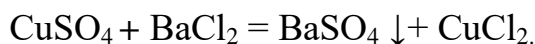
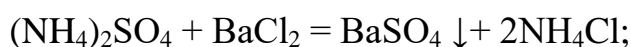
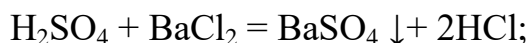
Відомі такі методи кількісного визначення вмісту SO_4^{2-} :

- Гравіметричний [1, 6];
- Комплексонометричний [14].

Гравіметричний метод

1. *Принцип методу:*

При ваговому визначенні сульфат-йонів їх осаджують розчином хлориду або нітрату барію, наприклад:



Осад сульфату барію – дуже стійкий, практично нерозчинний, і склад його точно відповідає формулі BaSO_4 . Мінеральні кислоти (HCl) або солі (NH_4Cl), що утворюються при осадженні сульфату барію, видаляються

старанним промиванням осаду водою та прожарюванням (якщо це леткі сполуки).

2. Розрахунок величини наважки солі чи сірчаної кислоти:

Розрахунок величини наважки солі чи кислоти, що підлягають аналізу, ґрунтується на основі відповідного рівняння і відомої норми маси кристалічного осаду BaSO_4 , що складає 0,5 г.

Вихідні дані: г-моль BaSO_4 - 233,43 г;

г-моль H_2SO_4 = 98,08 г;

г-моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 249,69 г;

г-моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ = 132,16 г;

г-моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 244,31 г.

Приклад розрахунку для аналізу розчину сірчаної кислоти

Величину наважки сірчаної кислоти для аналізу знаходять за пропорцією:

233,43 г BaSO_4 одержують із 98,08 г H_2SO_4

0,5 г BaSO_4 ————— х г H_2SO_4 .

$$\text{Звідси } x = \frac{0,5 \cdot 98,08}{233,43} = 0,21 \text{ г.}$$

Перераховуємо наважку кислоти на її об'єм. Якщо для аналізу використовують розчин кислоти з концентрацією 1 М (це відповідає 2 н. розчину H_2SO_4), то об'єм кислоти розраховують за пропорцією:

1000 мл 2 н. (1 М) розчину H_2SO_4 містить 98,08 г H_2SO_4

Х мл 2 н. (1 М) розчину H_2SO_4 — 0,21 г H_2SO_4 .

$$\text{Звідси } X = \frac{1000 \cdot 0,21}{98,08} = 2,1 \text{ мл.}$$

Для виконання аналізу потрібно взяти піпеткою 2,0 мл 2 н. розчину H_2SO_4 або, якщо вона більш розведена, то відповідно більшу кількість, наприклад: 0,5 н. H_2SO_4 - 8,0 мл.

Приклад розрахунку для аналізу солі сульфату міді(II) пентагідрату

Величину наважки солі сульфату міді(II) пентагідрату для аналізу знаходять за пропорцією:

233,43 г BaSO_4 одержують із 249,69 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

0,5 г BaSO_4 ----- Х г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Звідси } X = \frac{0,5 \cdot 249,69}{233,43} = 0,53 \text{ г.}$$

Отже для виконання аналізу в цьому випадку достатньо взяти наважку сульфату міді(II) пентагідрату в межах від 0,50 до 0,55 г, але з точністю зважування на аналітичних терезах, і розчинити її у 30-50 мл дистильованої води.

Приклад розрахунку для аналізу солі сульфату амонію

Величину наважки солі амоній сульфату для аналізу знаходять за пропорцією:

$$\begin{array}{l} 233,43 \text{ г BaSO}_4 \text{ одержують із } 132,16 \text{ г (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 \\ 0,5 \text{ г BaSO}_4 \text{ ----- } X \text{ г (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

$$\text{Звідси } X = \frac{0,5 \cdot 132,16}{233,43} = 0,28 \text{ г.}$$

Отже для виконання аналізу в цьому випадку достатньо взяти наважку сульфату амонію в межах від 0,25 до 0,30 г, але з точністю зважування на аналітичних терезах.

3. Розрахунок кількості осаджувача (BaCl₂·2H₂O):

Із рівняння реакції взаємодії сірчаної кислоти (або солі для аналізу) з хлоридом барію випливає, що один моль сірчаної кислоти (або сульфат-йону солі) взаємодіє з 1 моль хлориду барію.

Із попередніх розрахунків відомо, що об'єм розчину 2 N сірчаної кислоти для аналізу складає 2,0 мл. На взаємодію з 98,08 г H₂SO₄, які містяться в 1000 мл 2 N розчину H₂SO₄, витрачається 244,31 г BaCl₂·2H₂O. Отже, якщо для аналізу відбирають 2,0 мл 2 N розчину H₂SO₄, то наступна пропорція дозволяє обчислити масу BaCl₂·2H₂O, необхідного для осадження сульфат-аніону:

$$\begin{array}{l} \text{на } 1000 \text{ мл } 2 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \text{ витрачається } 244,31 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \\ \text{на } 2 \text{ мл } 2 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } X \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

$$\text{Звідси } X = \frac{244,31 \cdot 2}{1000} = 0,49 \text{ г.}$$

Якщо треба провести розрахунки кількості BaCl₂·2H₂O для взаємодії з сульфатом амонію, то складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{l} \text{на } 132,16 \text{ г (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 \text{ витрачається } 244,31 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \\ \text{на } 0,28 \text{ г (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 \text{ ----- } X \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

$$\text{Звідси } X = \frac{244,31 \cdot 0,28}{132,16} = 0,52 \text{ г.}$$

Розрахунки кількості BaCl₂·2H₂O для інших солей проводять аналогічно. Із урахуванням необхідності 1,5-2-кратного надлишку осаджувача для аналізу кислоти або наведених прикладів солей, слід зважити на аналітичних терезах 0,7-1,0 г BaCl₂·2H₂O.

4. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір знезолений, "синя" смужка;

- Воронка;
- Піпетка градуйована;
- Стакани на 100 і 200-300 мл;
- Конічна колба;
- Електроплитка;
- Бюретка;
- Мірний циліндр;
- Тигель;
- Соляна кислота, 2 н.;
- Кристалічний $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації „чда" або „хч”;
- Дистильована вода.

5. Порядок роботи:

- Визначити масу годинникового скельця на аналітичних терезах.
- Визначити масу годинникового скельця з розрахованою кількістю хлориду барію (0,7-1,0 г) на аналітичних терезах.
- Наважку хлориду барію кількісно перенести в стакан на 100 мл, змивши сіль зі скла дистильованою водою (біля 50 мл).
- У стакані на 200-250 мл приготувати розчин сірчаної кислоти або сульфатної солі. Для визначення сульфат-йону у кислоті відміряти піпеткою 2,0 мл розчину ~2 н. H_2SO_4 (або 8,0 мл ~ 0,5 н. H_2SO_4), додати 50 мл дистильованої води та 2-5 мл 2 н. HCl і перемішати. Для визначення сульфат-йону у складі солі взяти на аналітичних терезах наважку відповідного кристалічного сульфату (за розрахунками, наведеними вище на прикладі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), перенести кількісно в стакан, додати 3-5 мл 2 н. HCl і додати дистильованої води приблизно до 50-70 мл.
- Розчини хлориду барію і досліджуваної речовини *підігріти* майже до кипіння (80 °С). Дуже повільно (протягом 10-15 хв.), *по краплям* прилити розчин BaCl_2 до розчину H_2SO_4 (або розчину солі), перемішуючи утворену суспензію. Закінчивши осадження, не виймати паличку із стакану, накрити її листком паперу, на якому написати своє прізвище, і залишити стакан для дозрівання осаду на 24 год.
- У прозорому розчині над осадом (*не збовтувати*) перевірити повноту осадження сульфат-йону. Для цього по стінці стакану долити 2-3 краплі розчину 2 н. BaCl_2 (можна взяти із штативу з реактивами для якісного аналізу). Помутніння розчину свідчить про неповне осадження барію і про необхідність повторити цю операцію.
- Для відокремлення осаду від розчину методом фільтрування потрібно взяти скляну воронку, вкласти в неї знезолений фільтр, щільно підігнати його до воронки і змочити дистильованою водою.

– Воронку з фільтром помістити в конічну колбу для збирання фільтрату. Не змулюючи осад, рідину над ним по скляній паличці злити на фільтр (*метод декантації*). Паличкою не потрібно торкатися фільтра, щоб його не пошкодити. Осад у склянці 2-3 рази промити гарячою дистильованою водою (25-50 мл) і після відстоювання осаду маточний розчин перенести на фільтр.

– Трьома-чотирма операціями змулену суспензію зі стакану перенести на фільтр таким чином, щоб у склянці не залишилось кристалів BaSO_4 . Залишки осаду змити із дна та стінок стакану струменем дистильованої води із промивалки. Кристали, які прилипли до скла, зняти частиною знезоленого фільтру (не більше $1/8$ його площі) і приєднати до загальної маси осаду.

– Осад на фільтрі промити гарячою дистильованою водою до негативної проби на хлорид-йони з AgNO_3 .

– Воронку з осадом накрити листком паперу і щільно закріпити її краї до зовнішньої поверхні скла. Накриту таким чином воронку помістити на 20-25 хв. в сушильну шафу при температурі не вище $105\text{ }^\circ\text{C}$, щоб підсушити фільтр з осадом.

– Зважити чистий і попередньо прожарений до сталої маси тигель на аналітичних терезах. Записати номер тигля і його масу в зошит.

– Вилучити фільтр з осадом із воронки, звернути краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і у такому вигляді помістити фільтр вершиною конуса догори у тигель.

– Тигель з фільтром і осадом спочатку нагріти над слабким полум'ям газового пальника або на електричній плитці до обвуглювання паперу, а потім прожарити в муфельній печі при $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30-35 хв.

– Після прожарювання тигель охолодити в ексикаторі і зважити.

б. Розрахунки відсоткового вмісту оксиду SO_3 :

Для встановлення складу речовини необхідно розрахувати відсотковий вміст оксиду сірки(IV) SO_3 .

За встановленою масою осаду BaSO_4 (m_0) розраховують масу SO_3 , використовуючи наступну пропорцію:

у 233,43 г BaSO_4 міститься 80,06 г SO_3

у m_0 г BaSO_4 ----- X_1 г SO_3 .

$$\text{Звідси } X_1 = \frac{m_0 \cdot 80,06}{233,43}.$$

За знайденою масою SO_3 (X_1) проводять розрахунок відсоткового вмісту цього оксиду у вихідній наважці солі. Відсотковий вміст SO_3 у наважці приведеної як приклад солі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m), яку проаналізували, розраховують за пропорцією:

m г наважки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ складає 100 %

X_1 г SO_3 ----- Z %.

$$\text{Звідси } Z = \frac{X_1 \cdot 100\%}{m} = \frac{m_o \cdot 80,06 \cdot 100\%}{233,43 \cdot m}.$$

5.7.2 Аніон CO_3^{2-}

Об'єкти аналізу

Карбонат-аніон може міститися у складі індивідуальних солей – карбонатів амонію, лужних, лужноземельних ін. металів, що входять до програми курсу аналітичної хімії. Їхню характеристику наведено у відповідних підрозділах щодо аналізу катіонів.

Крім того, у ряді сполук (оксидах, гідроксидах металів) може міститися домішка карбонату, який утворюється при їх зберіганні в контакт з повітрям, що містить вуглекислий газ (наприклад, у оксиді кальцію практично завжди є домішка карбонату кальцію, яка утворюється внаслідок взаємодії $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$). Цю обставину необхідно враховувати при плануванні ходу кількісного аналізу подібних об'єктів.

Методи визначення кількісного вмісту CO_3^{2-}

Відомо ряд методів визначення кількісного вмісту CO_3^{2-} :

- Гравіметричний, що полягає у осадженні із розчину малорозчинних карбонатів;
- Об'ємний газометричний, аналогічний до визначення молярної маси еквіваленту металу методом витіснення водню.

Об'ємний газометричний метод

1. Принцип методу:

Метод полягає в тому, що карбонат розкладають соляною кислотою та вимірюють об'єм CO_2 , який при цьому виділяється. Основний недолік методу – невисока точність, відносна погрішність може сягати 10 % (відн.), Проте метод швидкий, на відміну він гравіметрії, яку не можна застосовувати для визначення вмісту карбонатів у водонерозчинних сполуках.

2. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Фільтрувальний папір;
- Шпатель;
- Воронка з довгою витягнутою шийкою;
- Пробірки;

- Прилад для газометрії, що складається з двох бюреток, закріплених на одному штативі, з'єднаних унизу гумовою трубкою. Верхній отвір однієї з бюреток зверху щільно закривається корком з газовідвідною трубкою (рис. 5.3);
- Ножиці;
- Соляна кислота, 10 %-ний розчин;
- насичений розчин NaCl.

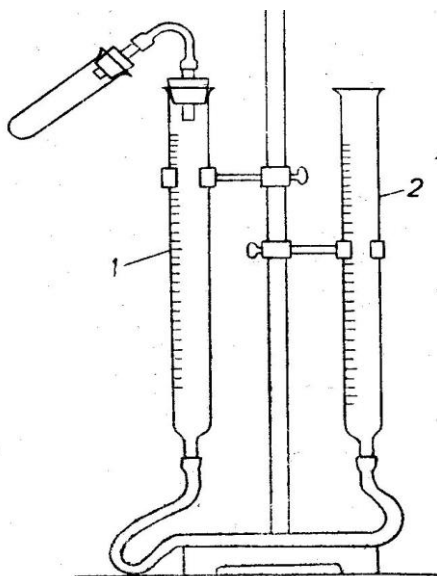


Рис. 5.3 Пристосування для газометричного вимірювання CO_2 :

1 – бюретка виділення CO_2 ; 2 – бюретка визначення об'єму CO_2

3. Порядок роботи:

1. Бюретки, з'єднані між собою, заповнити приблизно до половини їхньої висоти насиченим розчином NaCl.

2. Приготувати наважку речовини, яку аналізують. **Увага!** Попередньо розтерти зразок об'єкту для аналізу масою 3-4 г у фарфоровій ступці для гомогенізації його складу, особливо якщо карбонат грудкуватий, а не сипкий. Із фільтрувального паперу вирізати прямокутники розміром приблизно 3x4 см, згорнути їх навпіл у вигляді лопатки, помістити на них наважку досліджуваної солі, зважити її на аналітичних терезах. Величина наважки досліджуваного об'єкту (m_0) складає 0,1-0,2 г.

3. У пробірці через воронку з довгою шийкою налити 2-3 мл 10 %-ного розчину HCl так, щоб краплі не потрапили на стінки пробірки.

4. Помістити згорнутий пакет з наважкою речовини у верхню частину пробірки, щоб він не торкався рідини. Щільно закрити отвір пробірки, тримаючи її в нахиленому стані, корком газовідвідної трубки.

5. Змінюючи положення другої бюретки (з відкритим верхнім отвором), добитися зрівнювання рівня меніска рідини в обох бюретках.

6. Записати початковий рівень у бюретці, приєднаній до пробірки. Енергійно струсити пробірку, щоб пакет потрапив у кислоту. Дочекатися

повного розчинення наважки. При цьому рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки, знизиться за рахунок виділення газу.

7. Після закінчення розчинення солі знову урівняти рівні менісків рідини в обох бюретках, як описано раніше. Записати рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки. Різниця двох показань рівна об'єму CO_2 в мл, що виділився в процесі реакції $V(\text{CO}_2)$.

8. Повторити визначення до тих пір, поки об'єм газу не буде відрізнятись на 0,1-0,2 мл в паралельних визначеннях.

4. Розрахунок відсоткового вмісту оксиду CO_2

Масу CO_2 в г (m) розраховують за формулою:

$$m = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot V(\text{CO}_2)}{V_m \cdot 1000},$$

де $M(\text{CO}_2)$ – молярна маса CO_2 , 44, г/моль;

V – об'єм CO_2 , що виділився при взаємодії з кислотою, мл;

V_m – молярний об'єм газу; рівний 22,4 л.

Відсотковий вміст CO_2 обчислюють за пропорцією:

m_0 г наважка вихідної солі складає 100 %

m г CO_2 ----- X %.

$$\% \text{CO}_2 = \frac{m \cdot 100\%}{m_0},$$

де m_0 – наважка вихідної речовини для аналізу, г.

5.7.3 Аніон SiO_3^{2-}

Об'єкти аналізу

Складність аналізу силікатів полягає у тому, що більшість з них, крім солей амонію та лужних металів, нерозчинні у воді. Тому важливим етапом кількісного визначення вмісту SiO_3^{2-} є правильний вибір методу розчинення об'єкту аналізу.

Методи визначення кількісного вмісту SiO_3^{2-}

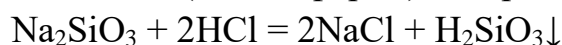
Для визначення силікатів використовують методи [19, 20]:

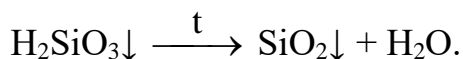
- Гравіметричний;
- Об'ємний ;
- Колориметричний.

Гравіметричний метод

1. Принцип методу:

Для визначення SiO_3^{2-} потрібно одержати силікатну кислоту (осаджена форма), а далі перевести її в SiO_2 (вагова форма). Наприклад:





Силікатна кислота малорозчинна в кислому середовищі. Додавання желатину до цього кислого розчину приводить до флокуляції (флокуляція – вид коагуляції) колоїдних часток силікатної кислоти. Після цього її можна легко відфільтрувати, прожарити і одержати SiO_2 .

2. Розрахунок величини наважки солі:

Величину наважки солі для аналізу розраховують на основі рівняння взаємодії силікату з соляною кислотою і наступного рівняння розкладання силікатної кислоти при нагріванні та відомої маси осаду SiO_2 , що складає 0,2 г [1]. Наведемо приклад розрахунку для аналізу Na_2SiO_3 .

Вихідні дані: 1 моль Na_2SiO_3 – 122,07 г;

1 моль SiO_2 – 60,09 г.

Із рівнянь реакції слідує, що із 1 моль Na_2SiO_3 утворюється 1 моль SiO_2 . Наважку солі для аналізу обчислюємо за пропорцією:

із 122,07 г Na_2SiO_3 одержують 60,09 г SiO_2 ;

із X г Na_2SiO_3 ----- 0,2 г SiO_2 .

Звідси

$$X = m_{\text{солі}} = \frac{122,07 \cdot 0,2}{60,09}.$$

3. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір знезолений, "біла" смужка;
- Воронка;
- Піпетка градуйована;
- Стакани на 100-150 мл;
- Електроплитка;
- Концентрована HCl ;
- 2-3 %-ний розчин желатини;
- Промивний розчин: 2 мл розчину желатини і 2 мл концентрованої HCl розбавити і довести об'єм до 1 л.

4. Порядок роботи:

- Зважити наважку солі на аналітичних терезах ($m_{\text{солі}}$).
- Кількісно перенести наважку в термостійкий стакан на 100-150 мл.
- Розчинну у воді сіль розчинити в 10-12 мл води, додати концентровану HCl до одержання приблизно 7 н. розчину (28-20 мл HCl).

– Розчин нагріти до 50 °С, додати 3 %-ний розчин желатини з розрахунку 10-12 мл на кожні 50 мл розчину, який аналізують. Розчин перемішати скляною паличкою і залишити на 10-15 хв.

– Відфільтрувати осад. Для цього потрібно взяти воронку, вкласти знезолений фільтр («біла» смужка), підігнати його до країв воронки для щільного прилягання і змочити дистильованою водою.

– Одержаний осад промити промивним розчином, підігрітим до 60-70 °С (3-4 рази).

– Воронку з осадом накрити чистим листком паперу, підписати і помістити на 30-40 хв. в сушильну шафу при 110 °С, щоб підсушити фільтр з осадом.

– Зважити чистий і попередньо прожарений до постійної маси тигель на аналітичних терезах ($m_{\text{тигля}}$).

– Вилучити фільтр з осадом з воронки, завернути краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і в такому вигляді помістити фільтр у тигель догори конусом.

– Тигель з фільтром і осадом спочатку нагріти на слабкому полум'ї газового пальника або на електричній плитці до обвуглювання паперу, а потім прожарити в муфельній печі при 800-900 °С протягом 30-40 хв.

– Після прокалювання тигель охолодити в ексикаторі та зважити ($m_{\text{тигля з осадом}}$).

– Обчислити масу SiO_2 за різницею між масою тигля з осадом і масою чистого тигля:

$$m(\text{SiO}_2) = m_{\text{тигля з осадом}} - m_{\text{тигля}}$$

Розрахунок відсоткового вмісту оксиду SiO_2

За встановленою масою SiO_2 ($m(\text{SiO}_2)$) розрахувати відсотковий вміст оксиду у взятій наважці (m_0) за формулою:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{m(\text{SiO}_2) \cdot 100\%}{m_{\text{солі}}}$$

5.7.4 Аніон PO_4^{3-}

Об'єкти аналізу

Аналіз кількісного вмісту фосфат-йону особливо важливий для фахівців екологічного профілю, так як фосфати у природних водах є одним із факторів евтрофікації, що є поширеним негативним явищем, що викликає вкрай негативні наслідки для функціонування водних екосистем. Крім того, фосфати калію, кальцію, амонію – поширені мінеральні добрива, харчові добавки, премікси.

Більшість фосфатів, за винятком сполук амонію та лужних металів, погано розчиняється у воді. Тому потрібно з'ясувати шляхи переведення їх у розчин перед вибором методу кількісного визначення.

Як правило, фосфати легко розчиняються в оцтовій кислоті, за винятком фосфатів алюмінію, заліза(III), які слід розчиняти в розведеній азотній кислоті.

Методи визначення кількісного вмісту PO_4^{3-}

Відомі численні методи визначення вмісту фосфору, основними з яких є [6]:

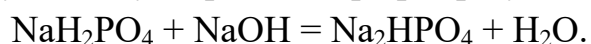
– Гравіметричні методи, з яких найпоширеніший магнезіальний метод, в якому фосфат-аніон осаджують у вигляді магній-амоній-фосфату $MgNH_4PO_4$, а ваговою формою є $Mg_2P_2O_7$. Застосовують також молібдатний метод, коли осадження фосфат-аніону проводять додаванням молібденової рідини;

– Титриметричні методи, найточнішим з яких є молібдатно-алкаліметричний, що полягає у осадженні PO_4^{3-} молібдатом амонію, відмиванні осаду від кислот, розчиненні осаду в лузі, надлишок якого відтитрують кислотою. Менш точним, проте більш швидким є алкаліметричний метод, але який можна використати лише для аналізу солей сильних основ.

Алкаліметричний метод

1. Принцип методу:

Полягає в тому, до проби переводять у розчин з допомогою сірчаної кислоти, нейтралізують лугом до утворення дигідрофосфату натрію NaH_2PO_4 , який нейтралізують лугом до утворення гідрофосфату:



Для зв'язування йонів заліза, алюмінію та кальцію, які заважають визначенню, додають оксалат калію $K_2C_2O_4$.

2. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір знезолений («синя» смужка);
- Воронка;
- Фарфорова чашка;
- Ступка;
- Мірна колба на 200 мл;
- Конічна колба на 250 мл;
- Стакан на 300-500 мл;
- Піпетка на 50 мл;
- Електроплитка з піщаною банею;

- Розчин H_2SO_4 (1:4);
- 2 н. розчин NaOH ;
- 0,1 н. розчин NaOH ;
- Насичений розчин оксалату калію $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- Твердий хлорид натрію NaCl .

3. Порядок роботи:

– Пробу розтерти у ступці і взяти наважку близько 2 г на аналітичних терезах.

– Наважку перенести у фарфорову чашку, додати 10 мл H_2SO_4 (1:4) і нагріти, перемішуючи на піщаній бані до виділення густої білої пари сірчаної кислоти. Нагрівання продовжити до утворення густої маси, стежачи за тим, щоб вона не пересохла;

– Чашку охолодити і перенести осад з неї у мірну колбу на 200 мл (змити дистильованою водою), довести рівень до мітки, перемішати;

– Профільтрувати розчин через сухий паперовий фільтр («синя» смужка) у сухий стакан.

– Відібрати для титрування піпеткою 50 мл фільтрату, перенести у конічну колбу на 250 мл. До розчину додати кілька крапель метилоранжу і нейтралізувати спочатку 2 н., а потім 0,1 н. розчином лугу до переходу червоного забарвлення індикатора в оранжевий. Потім додати 8-10 крапель фенолфталеїну, 5 мл насиченого розчину оксалату калію, 5 г хлориду натрію і швидко відтитрувати 0,1 н. розчином лугу.

4. Розрахунок відсоткового вмісту оксиду P_2O_5 :

Процентний вміст P_2O_5 розраховують за формулою:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot N(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot M(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}} \cdot 2 \cdot 1000},$$

де $V(\text{NaOH})$ - об'єм лугу на титрування в присутності фенолфталеїну, мл;

$N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація лугу, г-екв/л;

$M(\text{P}_2\text{O}_5)$ – молярна маса P_2O_5 , 141,95 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка вихідної речовини, г;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, 200 мл;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, 50 мл.

Визначення вмісту фосфору молібдатним методом

Аналіз на вміст фосфору нерозчинних фосфатних сполук потребує переведення їх у розчин. Цей процес здійснюють використанням двох методик. В першому наважку фосфату сплавляють з п'ятикратним надлишком Na_2CO_3 в платиновому тиглі при 950 °С протягом 20-30 хв. Потім вилуговують плав розведеною азотною кислотою (1:3 або 1:1) і переносять в мірну колбу на 250

мл. У другому випадку пробу розчиняють в розведеній хлоридній кислоті при кип'ятінні на газовому пальнику.

Піпеткою відбирають аліквоту 10 мл ($V_{\text{піпетки}}$), створюють в ній 8-10% концентрацію нітратної кислоти, 10-14% концентрацію NH_4NO_3 та нагрівають на піщаній бані в конічній колбі до 45°C . У розчин вносять надлишок готової молібденової рідини і струшують 10-15 хв., залишають на 12 год. Після відстоювання осад фільтрують через скляний фільтр № 3 декантацією. Промивають 3-5 разів 1% розчином KNO_3 (до нейтральної реакції промивних вод). Відмитий скляний фільтр з частиною осаду фосформолібдату амонію поміщають в колбу з осадом і розчиняють на фільтрі 0,1 N розчином NaOH (строго визначеною кількістю). Фільтр відмивають від гідроксиду 1% розчином KNO_3 . До прозорого розчину, який містив надлишок NaOH , додають 2-3 краплі індикатора фенолфталеїну і відтитровують надлишок гідроксиду титрованим розчином HCl . Кількість фосфору у досліджуваному зразку визначають, виходячи з рівняння реакції:



Вміст оксиду P_2O_5 розраховують за формулою:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(V_{\text{лугу}} - V_{\text{кислоти}} \cdot n) \cdot N_{\text{лугу}} \cdot 31 \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100 \cdot 142}{1000 \cdot 23 \cdot V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}} \cdot 62},$$

де $V_{\text{лугу}}$ – об'єм лугу, мл;

$V_{\text{кислоти}}$ – об'єм кислоти, мл;

$N_{\text{лугу}}$ – нормальність лугу, г-екв/л;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – маса наважки, г;

n – коефіцієнт перерахунку ($n = N_{\text{кислоти}} / N_{\text{лугу}}$).

5.7.5 Аніони галогеноводневих кислот Cl^- , Br^- , I^-

Об'єкти аналізу

Сполуки галогеноводневих кислот в більшості добре розчинні у воді, крім солей Ag^+ та Pb^{2+} .

Також для аналізу може бути запропонований розчин соляної кислоти HCl , концентрацію якої потрібно встановити.

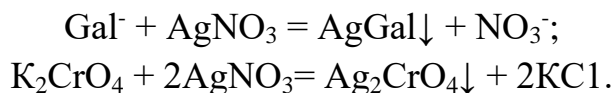
Методи визначення кількісного вмісту Cl^- , Br^- , I^-

Найбільш розповсюдженим хімічним методом визначення вмісту галогенідів є метод осаджувального титрування [1, 6] — аргентометрія або меркуриметрія.

Метод аргентометрії

1. Принцип методу:

Метод базується на осадженні галогенід-аніону в нейтральному або слабколужному середовищі AgNO_3 в присутності хромату калію K_2CrO_4 у якості індикатору. Після осадження галогеніду срібла в точці еквівалентності утворюється хромат срібла Ag_2CrO_4 при цьому жовте забарвлення розчину переходить в цеглисто-червоне. Процес відбувається згідно рівняння:



2. Обладнання та реактиви:

- Піпетки на 10 та 50 мл;
- Бюретка 25 мл з скляним краном;
- Колби конічні об'ємом 250 мл;
- Мірний циліндр;
- Крапельниця;
- Фільтри знезолені «біла» смужка;
- Нітрат срібла AgNO_3 ;
- Хлорид натрію NaCl ;
- Аміак водний $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%-ний розчин;
- Вода дистильована;
- Калій хромат K_2CrO_4 5%-ний розчин.

3. Порядок роботи:

Наведений для визначення вмісту хлорид-іону. Аналогічно визначаються інші галогенід-іони, відмінність полягає у приготуванні титрованого розчину відповідно з КВГ чи КІ.

Приготування титрованого розчину нітрату срібла AgNO_3

2,40 г хімічно чистого AgNO_3 розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину еквівалентний 0,0005 г Cl^- (г). Розчин зберігають у склянці з темного скла.

Приготування титрованого розчину хлориду натрію NaCl

0,8245 г хімічно чистого NaCl , висушеного при 105°C , розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину містить 0,5 мг Cl^- .

Встановлення поправочного коефіцієнту до титру розчину нітрату срібла AgNO_3

У конічну колбу внести 10 мл розчину NaCl та 90 мл дистильованої води, додати 1 мл розчину K_2CrO_4 та відтитрувати розчином нітрату срібла до переходу лимонно-жовтого забарвлення мутного розчину в цеглисто-оранжеве, що не зникає протягом 15-20 с. Одержаний результат вважають орієнтовним.

До відтитрованої проби додати 1-2 краплі розчину хлориду натрію до одержання жовтого забарвлення. Ця проба є контрольною при повторному, більш точному визначенні. Для цього відібрати нову порцію розчину хлориду натрію та відтитрувати нітратом срібла до одержання незначної різниці відтінків слабо-оранжевого в розчині, який титрується, та жовтого в контрольній пробі.

Поправочний коефіцієнт (К) вирахувати за формулою:

$$K = \frac{10}{v},$$

де v – кількість нітрату срібла, використаного на титрування, мл.

Кількісне визначення

Наважку досліджуваної речовини кількісно перенести у мірну колбу, розчинити у дистильованій воді чи в іншому розчиннику залежно від природи об'єкту аналізу. При необхідності нейтралізувати розчин, що титрується. рН проби повинно бути в межах 4-8.

Аліквоту проби піпеткою внести в дві конічні колби та додати мірним циліндром чи дозатором 1 мл 1 %-ного розчину хромату калію.

Одну пробу відтитрувати розчином нітрату срібла до появи слабого оранжевого відтінку, другу пробу використати як контрольну. Вміст хлориду (як приклад) у зразку визначають за формулою:

$$\%Cl = \frac{V(AgCl) \cdot K \cdot g \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де $V(AgCl)$ – об'єм нітрату срібла, витрачений на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт до титру розчину нітрату срібла;

g – кількість хлорид-іону, що відповідає 1 мл розчину нітрату срібла, 0,0005 г;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби для приготування вихідного розчину, мл;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, якою відбирали аліквоту для аналізу, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка об'єкту аналізу, г.

5.7.6 Аніон NO_3^-

Об'єкти аналізу

Практично всі нітрати добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрат-іон, не виникає. Якщо до їх складу входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сірчаною кислотою для зміщення рівноваги гідролізу. Характеристики сполук нітратів з відповідними металами наведено в підрозділі 5.6.

Методи визначення кількісного вмісту NO_3^-

Найпростішим хімічним методом є об'ємний перманганатометричний [1]. Широко використовують також фотометричні методи [19].

Перманганатометричний метод

1. Принцип методу:

Метод ґрунтується на відновленні нітрат-іонів розчином FeSO_4 у кислому середовищі за присутності молібдату амонію як каталізатора реакції з наступним титруванням надлишку FeSO_4 розчином KMnO_4 :



Застосуванню методу заважають домішки окисників та відновників у складі досліджуваних проб.

2. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір середньої щільності;
- Поглинач скляний з силікагелем;
- Мірні колби на 1000 і 500 мл;
- Воронка;
- Конічна колба;
- Газовідвідна трубка;
- Електроплитка;
- Бюретка;
- Піпетка;
- Сірчана кислота (96 %-й розчин і розбавлена 1:1);
- Гідрокарбонат натрію;
- Хлорид натрію;
- Розчин молібдату амонію (30 г тетрагідрату молібдату амонію розчиняють у 500 мл H_2O при 50 °С, охолоджують, переносять у мірну колбу на 1000 мл і доливають водою до риски);
- 0,1 N розчин KMnO_4 ;
- Дистильована вода;
- 0,2 N розчин FeSO_4 (55,6 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вносять у мірну колбу на 1000 мл, додають 8 г NaCl , 100 мл розчину H_2SO_4 (1:1) і 500 мл H_2O . Після розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до риски і перемішують);
- Газоподібний CO_2 , попередньо очищений у поглиначі із силікагелем (замість CO_2 можна використовувати суміш солей: 300 г NaHCO_3 вміщують у

фарфорову чашку, додають при перемішуванні 80 мл H_2O і 10 мл 96 %-го розчину H_2SO_4 , після розчинення суміш випарюють, а залишок висушують при $100\text{ }^\circ\text{C}$, щоб маса не спеклася).

Порядок роботи

Наважку досліджуваної речовини масою 0,3-0,5 г зважити з точністю не менше 0,001 г, перенести у мірну колбу на 100 мл, додати 50-70 мл H_2O і перемішати до повного розчинення проби, а потім довести об'єм розчину водою до риски. Якщо розчин містить механічні або нерозчинні домішки, профільтрувати його через сухий фільтр.

Відібрати піпеткою 20 мл розчину у конічну колбу для титрування на 500 мл, додати 20 мл 0,2 н. розчину, 5 мл розчину молібдату амонію і 10 мл розчину H_2SO_4 (1:1). Потім крізь суміш у колбі протягом 10 хв. пропустити CO_2 або замість нього внести у колбу порціями 10 г нейтралізуючої суміші карбонатів, кожен раз закриваючи колбу пробкою з газовідвідною трубкою. Якщо використовували CO_2 , то через 10 хв. його пропускання потрібно внести в колбу 1 г $NaHCO_3$. В обох випадках в кінці цієї операції в колбу долити 40 мл розчину H_2SO_4 (1:1).

Після припинення виділення газу розчин нагріти до кипіння і кип'ятити протягом 3 хв. до появи жовто-оранжевого забарвлення.

Газовідвідну трубку промити дистильованою водою, вміст колби розвести водою до 2/3 її об'єму і відтитрувати 0,1 н. розчином $KMnO_4$ до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 10 с.

Одночасно провести контрольний дослід за тих самих умов і з такою самою кількістю реактивів, але без аналізованої проби.

Масову частку азоту обчислюють за формулою:

$$\%N = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,004669 \cdot V_3 \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де V – об'єм проби розчину, взятого для аналізу, мл;

V_1 – об'єм розчину $KMnO_4$, витраченого на титрування досліджуваного розчину проби, мл;

V_2 – об'єм розчину $KMnO_4$, витраченого на титрування проби у контрольному досліді, мл;

V_3 – об'єм мірної колби, мл;

0,0004669 – маса азоту, що відповідає 1 мл точно 0,1 N розчину $KMnO_4$, г;

m – маса наважки, г;

100 – коефіцієнт перерахунку на відсотки.

5.7.7 Аніон NO_2^-

Об'єкти аналізу

Практично всі нітрити добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрит-іон, не виникає. Якщо до їх складу входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сульфатною кислотою для пригнічення гідролізу. Характеристики нітритів наведено у підрозділі 5.6.

Методи визначення кількісного вмісту NO_2^-

Перманганатометричний метод [1]

1. Принцип методу:

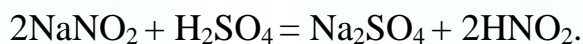
Нітрити можна визначати прямим і зворотним титруванням методом перманганатометрії [1] відповідно до реакції:



Пряме титрування підкислених розчинів нітритів не дає вірних результатів, тому що підкисленні розчини нітритів легко розкладаються з утворенням оксидів азоту.

Зворотний порядок титрування дає можливість уникнути втрат нітриту. До підкисленого розчину перманганату (в надлишку) додають розчин нітриту, який одразу окислюється до нітрату, при цьому оксиди азоту не утворюються. Надлишок перманганату відтитрують, використовуючи методи перманганатометрії або йодометрії.

З рівняння видно, що еквівалент нітриту натрію в цій реакції дорівнює половині молекулярної маси, тому що кожний іон нітриту віддає два електрони. З рівняння також видно, що окислення нітритів перманганатом потребує присутності в розчині вільної кислоти. Але сильні кислоти витискують з нітритів слабкішу азотисту кислоту:



Азотиста кислота - нестійка сполука, яка досить легко розкладається, виділяючи оксиди азоту в повітря: $2\text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Отже, побічні реакції виділення азотистої кислоти та її розкладання за наведеними вище рівняннями є причиною того, що пряме титрування підкислених розчинів нітритів перманганатом не дає вірних результатів. Тому тут застосовують іншу техніку визначення, яка полягає ось у чому. До відміряної кількості робочого розчину перманганату добавляють розведену сірчану кислоту, суміш нагрівають і доливають до неї нейтральний розчин нітриту з таким розрахунком, щоб після повного окислення останнього в розчині залишився ще певний надлишок KMnO_4 . При цих умовах оксиди азоту

не виділяються в повітря, бо в розчині весь час є великий надлишок перманганату. Далі треба визначити надлишок введеного в розчин перманганату. Це можна зробити, користуючись робочим розчином щавлевої кислоти, яка реагує з перманганатом за рівнянням:



Але пряме титрування перманганату щавлевою кислотою також не можна застосувати, тому що в цьому випадку реакція проходить повільно з утворенням проміжних сполук – оксидів марганцю різного складу, які виділяються у вигляді осаду і утруднюють визначення точки еквівалентності. Тому надлишок перманганату відновлюють, добавляючи до розчину відразу значну кількість розчину щавлевої кислоти, щоб після відновлення всього перманганату в ньому ще залишалась певна кількість щавлевої кислоти. Нарешті, надлишок щавлевої кислоти окислюють при титруванні розчином перманганату.

Хід визначення.

У конічну колбу на 200-250 мл вливають 50 мл 0,05 н. розчину перманганату калію, доливають 20 мл розведеного розчину сірчаної кислоти (1:4), нагрівають суміш до 35-40 °С і добавляють аліквоту розчину нітриту, після чого суміш витримують при зазначеній температурі 15-20 хв, час від часу збовтуючи її в колбі. Потім розчин нагрівають до 70-80 °С і добавляють 30 мл 0,05 н. розчину щавлевої кислоти; червонувато-фіалковий колір перманганату повинен при цьому зникнути. Якщо розчин залишається забарвленим, добавляють ще деяку кількість щавлевої кислоти. Безбарвний розчин титрують 0,05 н. розчином перманганату до появи рожевого забарвлення. Вміст нітриту у зразку знаходять за наведеною вище формулою:

$$\omega(\%) = \frac{(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot E_{\text{NaNO}_2} \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot g \cdot V_{\text{аліквоти}}}$$

$$B(\%) = \frac{(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot E_{\text{NaNO}_2}}{1000}$$

Існує колориметричний метод визначення нітритів [19]. Він достатньо розповсюджений і полягає в утворенні червоного азобарвника при дії на нітрити сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну (реактиву Грісса). Цим методом можна визначати нітрити в дуже малих концентраціях, але точність його невисока.

5.7.8 Визначення вмісту води у об'єкті дослідження

Перед тим, як приступати до реалізації цього етапу кількісного аналізу, необхідно з'ясувати, при якій температурі з об'єкту аналізу повністю видаляється вода. Це важливо, так як для ряду сполук-гідратів видалення води відбувається ступінчасто [6]. Деякі речовини (наприклад, карбонат та гідрокарбонат амонію) при нагріванні повністю розкладаються, тому, очевидно, встановлення вмісту води в них за втратою маси при нагріванні неможливе.

Визначити температуру прокалювання об'єкту аналізу потрібно за даними довідника [3] чи аналогічної літератури.

1. Порядок роботи:

Чистий та сухий бюкс, попередньо прожарений до постійної маси, із закритою кришкою зважити на аналітичних терезах. Наважку зразку 1-1,5 г перенести в бюкс і повторно зважити. Бюкс з наважкою зразку помістити в сушильну шафу чи муфельну піч залежно від необхідної температури прокалювання на 1-2 год., після чого протягом 20 хв. охолодити в ексікаторі та зважити на аналітичних терезах. Повторно помістити бюкс в шафу чи муфель ще на 1 год., охолодити в ексікаторі і повторно зважити. Якщо різниця останнього зважування у порівнянні з попереднім не більше 0,001 г, то вода вважається видаленою повністю.

Вміст кристалізаційної води розраховують за формулою:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100\%}{m_1 - m_{\text{бюксу}}},$$

де m_1 - маса бюксу зі зразком до прокалювання, г;

m_2 - маса бюксу зі зразком після прокалювання, г;

$m_{\text{бюксу}}$ - маса порожнього бюксу, г.

5.8 Визначення молекулярної формули сполуки

Завершальним етапом курсової роботи є розрахунок молекулярної формули сполуки, аналіз якої виконано. Приклад її розрахунку наведено в Додатку 9.

Як правило, розрахована формула не співпадає точно з тією, що наведено у довіднику чи таблицях даного посібника, де описано об'єкти аналізу. Найчастіше відхилення у ту чи іншу сторону спостерігається стосовно кількості молів кристалізаційної води. Наприклад, у довіднику [3] описано індивідуальну сполуку складу $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Проте розрахунок молекулярної формули дає наступний склад об'єкту аналізу: $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$. Зменшення кількості молів кристалізаційної води у такому випадку пояснюється тим, що молекули води в кристалогідратах, як правило, мають різну енергію зв'язку з центральним атомом метала-комплексоутворювача. Частина молекул води утримується

більш сильними координаційними зв'язками, а частина знаходиться у зовнішній сфері та зв'язана більш слабо. Така зовнішньосферна вода при тривалому зберіганні реактиву може звітрюватися, тому й формула сполуки не відповідає точно теоретичному складу.

Подекуди, навпаки, кількість молів води у кристалогідраті перевищує ту, що вказано у довіднику. Наприклад, теоретичний склад сполуки, що містить, за результатами якісного і кількісного аналізу, йони Fe^{2+} , NO_3^- та молекули кристалізаційної води, повинен відповідати молекулярній формулі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Проте розрахунки дають такий результат: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$. В цьому випадку поява додаткової кількості молів води пояснюється гігроскопічними властивостями солі. Нітрати більшості металів, як правило, схильні до поглинання вологи навіть із повітря, при цьому сама сіль може навіть переходити у рідкий стан.

Також можливі випадки, коли сполуки, запропоновані для аналізу, поглинають із повітря не тільки воду, а й реагують при тривалому зберіганні з вуглекислим газом. Як правило, це оксиди активних металів – кальцію, магнію, частково цинку. Встановити цей факт можливо по тому, що при виведенні молекулярної формули кількість моль оксиду металу значно перевищує кількість моль CO_2 та води. Тоді слід зробити висновок, що об'єкт аналізу являє собою не чисту речовину, а суміш оксиду, карбонату та гідроксиду металу.

Приклад:

Результати кількісного аналізу нерозчинної у воді сполуки:

$\% \text{CaO} = 78,65 \%$; $\% \text{CO}_2 = 12,23 \%$; $\% \text{H}_2\text{O} = 10,28 \%$.

Сума оксидів складає 101,16 %, тобто відповідає закону збереження.

Виведення молекулярної формули:

$$v(\text{CaO}) = \frac{\% \text{CaO}}{M(\text{CaO})} = \frac{78,65\%}{56,08 \text{ г/моль}} = 1,4279;$$

$$v(\text{CO}_2) = \frac{\% \text{CO}_2}{M(\text{CO}_2)} = \frac{12,23\%}{44,01 \text{ г/моль}} = 0,2779;$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10,28\%}{18,02 \text{ г/моль}} = 0,5705.$$

Отже, співвідношення мольних часток у сполуці становить:

$$v(\text{CaO}) : v(\text{CO}_2) : v(\text{H}_2\text{O}) = 1,4279 : 0,2779 : 0,5705;$$

Ділимо кожну із часток на найменше значення 0,2779 і одержуємо наступне співвідношення:

$$v(\text{CaO}) : v(\text{CO}_2) : v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,4279}{0,2779} : \frac{0,2779}{0,2779} : \frac{0,5705}{0,2779} = 5,13 : 1 : 2,05.$$

Отже, розподіл молів оксиду кальцію CaO буде наступним:

1 моль CaO із 5,13 моль його загальної кількості зв'язаний з 1 моль CO₂, отже до складу суміші входить 1 моль CaO·CO₂ або 1 моль CaCO₃;

5,13 – 1 = 4,13 моль CaO, що залишилися, розподіляються наступним чином:

2,05 моль CaO зв'язується із 2,05 моль H₂O, утворюючи 2,05 моль сполуки CaO·H₂O, тобто 2,05 моль Ca(OH)₂;

4,13 – 2,05 = 2,08 моль CaO залишається у вигляді оксиду CaO.

Таким чином, об'єкт аналізу являє собою суміш такого складу:

2,08 CaO· CaCO₃·2,05 Ca(OH)₂.

Висновок із розрахунку молекулярної формули об'єкту аналізу свідчить про те, що реактив, запропонований для аналізу, відповідно до напису на етикетці, повинен відповідати формулі кальцій оксиду, хоча насправді за рахунок поглинання вуглекислого газу та вологи із повітря являє собою суміш двох молів кальцій оксиду, одного молю кальцій карбонату та 2 молів кальцій гідроксиду. Такий реактив не можна віднести до реактивів *аналітичної чистоти* («чда» чи «хч»), що в них вміст основного компоненту повинен перевищувати 98 %, а в проаналізованому зразку вміст CaO складає всього 78,65 %.

5.9 Список рекомендованої літератури до розділу 5

1. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз). Навчальний посібник /В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Т.К. Панчук, Л.В. Гаєвська, А.П. Попель, К.О. Чеботько, В.В. Трачевський. – К.: НАУ, 2003. – 300 с.
2. Аналітична хімія: навчальний посібник. Вид. 2 /В.А Копілевич, Н.М. Прокопчук, Т.І. Ущипівська, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Д.А. Савченко. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2020. – 260 с.
3. Краткий справочник по химии /И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. - 829 с.
4. Химия: Справ. изд. /В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем. – М.: Химия, 1989. – 648 с.
5. Довідник – Techemy : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://techemy.com/%D0%B4%D0%BE%D0%B2%D1%96%D0%B4%D0%BD%D0%B8%D0%BA/>
6. Аналітична хімія /Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький – 2-ге вид. – К.: Вища шк., 1982. – 544 с.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. – Ч. 1. – Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.

8. Хімічний аналіз та оцінка якості природних вод: навч. посіб. / В. К. Хільчевський, М. Р. Забокрицька. – Луцьк : Вежа-Друк, 2021. – 76 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://evnuir.vnu.edu.ua/bitstream/123456789/19772/1/Khilchevskiy%20V.K.%2C%20Zabokrytska%20M.R.%20Chemical%20analysis%2C%202021.pdf>
9. Руководство по методам исследования качества вод. В 2-х тт.: Т. 1. Гидрохимия. Радиология. – К.: УНИИВЭП, 1995. - 202 с.
10. Емісійний спектральний аналіз. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Аналітична хімія” (фізико-хімічні методи аналізу) для студентів хімічних спеціальностей / Укл. Ятчишин Й.Й., Цюпко Ф.І., Полюжин І.П., Ларук М.М., Шаповал П.Й., Борова О.Я. - Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2006. - 22 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://studfile.net/preview/7854135/#2>
11. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. - М.: Изд. Иностран. литературы, 1960. - 580 с.
12. Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С., Воронич О.Г., Сухарева О.Ю., Мага І.М. Навчальний посібник з курсу «Аналітична хімія». Частина 2. Кількісний хімічний аналіз. - Ужгород: в-во ПП «Штеф», 2012. - ч. 2. -87 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.uzhnu.edu.ua/en/infocentre/get/8957>
13. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. - М.: Высш. шк., 1968. – 596 с.
14. Шапиро М. А., Шапиро С. А. Аналитическая химия. М.: Высш. шк., 1963. - 339 с.
15. Аналитическая химия никеля /В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. - 203 с.
16. Аналитическая химия кобальта /И.В. Пятницкий. М.: Наука, 1965. - 243 с.
17. Аналитическая химия цинка /В.П. Живописцев, Е. А. Селезнёва. - М.: Наука, 1975. – 197 с.
18. Аналитическая химия марганца/А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина - М.: Наука, 1974. – 219 с.
19. Шарло В. Количественный анализ .- М.: Химия, 1965. - 543 с.
20. Методи досліджень і контролю технології силікатних виробництв: навчальний посібник / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, В.М. Пахомова, Н.О. Дорогань: – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во „Політехніка”, 2021. - 109 с. - [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/44869/1/Metody_doslidzhen.pdf

6 Загальні положення до виконання курсової роботи

Завершальним етапом вивчення курсу аналітичної хімії і виконання спецпрактикуму з хімічного аналізу є виконання курсової роботи.

Зв'язок між теоретичним матеріалом і безпосередньою роботою в лабораторії підвищує інтерес до вивчення курсу аналітичної хімії та інших хімічних дисциплін і сприяє формуванню навиків аналітичних досліджень. Курсова робота – це індивідуальна письмова робота навчально-наукового (або виробничо-дослідницького характеру), у якій здійснюється узагальнення питань, що вивчалися протягом 1-4 семестрів в циклі хімічної підготовки. Ця робота відображає рівень теоретичних знань і практичних навичок студента, його здатність до професійної діяльності як фахівця.

Курсова робота виконується на практичних результатах досліджень, одержаних при виконанні завдань спецпрактикуму з хімічного аналізу.

До виконання курсової роботи допускаються студенти, які виконали всі вимоги навчального плану.

Основними завданнями курсової роботи є :

1. Закріплення та поглиблення теоретичних знань, набуття навичок самостійної роботи з літературою, вибір методів і методик аналізу;
2. Використання набутих умінь при якісному і кількісному аналізі об'єктів дослідження: мінеральних добрив, ґрунтів, води природної, стічної або технологічних розчинів, а також різних типів індивідуальних сполук (оксидів, кислот, гідроксидів, солей та ін.);
3. Розвиток навичок студента наукового аналізу отриманих результатів власних експериментів;
4. Підготовка висновків і обґрунтування пропозицій і рекомендацій виробничого характеру.

Курсова робота має бути оформлена згідно "Типового Положення про курсовий проект (роботу)» студентів і написана українською мовою.

Курсова робота складається із вступу, огляду літератури, експериментальної частини, аналізу отриманих результатів та їх обговорення, висновків. Обсяг курсової роботи не повинен перевищувати 15-20 сторінок друкованого тексту формату А4, набраного шрифтом Times New Roman 14 pt, інтервал 1,5 (без урахування додатків). Дозволяється виконувати роботу у вигляді рукопису.

Витрати навчального часу студента на виконання курсової роботи визначаються робочим навчальним планом. В курсовій роботі не повинно бути переписаних з підручника положень і формулювань, а допускається лише посилання на них.

За достовірність експериментальних даних і розрахункову частину курсової роботи відповідає студент – автор курсової роботи.

Мета і завдання виконання курсової роботи

Для оцінки стану об'єктів навколишнього середовища, хімічних речовин, складу добрив, меліорантів, природних, стічних та технологічних вод виконують хімічні аналізи, метою яких є визначення якісного і кількісного складу об'єктів дослідження. Опанування навичками і методиками проведення аналітичних досліджень в цілому забезпечує курс аналітичної хімії і спецпрактикуму з хімічного аналізу. Курсова робота є результатом набутих раніше знань не тільки з предмету аналітичної хімії, але також з загальної, неорганічної, органічної, фізичної і колоїдної хімії, де крім аналітичної частини дослідження студент виконує теоретичні розрахунки, самостійно проводить пошук необхідних методик аналізу, встановлює остаточні формули хімічних сполук, використовує основи статистичної обробки аналітичних даних.

Отже, метою курсової роботи з аналітичної хімії є надання можливості студенту практично застосувати раніше набуті теоретичні знання та навички.

Курсова робота є одним з перших етапів самостійної науково-дослідницької роботи студента, основою для виконання експериментальної дипломної роботи бакалавра.

Студенту пропонується дотримуватися такої структурно-логічної схеми виконання індивідуального завдання спецпрактикуму для курсової роботи:



Тематика курсової роботи

Тематика курсової роботи повинна бути актуальною і спрямованою на вирішення завдань відповідно до напрямку майбутньої діяльності фахівця.

В курсовій роботі студент виконує індивідуальні дослідження біогенних мікро- і макроелементів – складових частин мінеральних добрив, індивідуальних солей і їх сумішей, кислот, оксидів та гідроксидів, різних типів водних розчинів, як об'єктів навколишнього середовища та технологічних процесів. Орієнтовні об'єкти дослідження і рекомендовані методи дослідження наведені в розділах 4 і 5, які забезпечують виконання спецпрактикуму.

Зміст курсової роботи

Курсова робота виконується студентами на основі глибокого вивчення навчальної і наукової літератури (підручників, посібників, монографій, наукових статей, методичних розробок, тощо) та за результатами їхньої самостійної експериментальної та дослідної роботи.

Курсова робота має містити:

- Вступ з обґрунтуванням теми та завдання курсової роботи;
- Огляд спеціальної та наукової літератури з аналізом стану, перспектив, проблемних напрямів, що вирішуються в роботі;
- Теоретичну частину з методиками і розрахунками вмісту елементів у сполуці (характеристика досліджуваної речовини або об'єктів навколишнього середовища та методів їх аналізу);
- Аналіз, вибір методик і обґрунтування доцільності використання даних методик;
- Результати дослідження та розрахунки з використанням власних результатів дослідження (результати якісного і кількісного аналізу, виведення молекулярної формули сполуки на основі результатів аналізу або оцінки водного об'єкту);
- Висновки;
- Додатки (за необхідністю);
- Список використаної (цитованої) літератури.

Інформаційний матеріал має містити:

- Цифрові результати власних досліджень (результатів гравіметрії, титриметрії) у вигляді таблиць, рисунків;
- Результати математичних розрахунків вмісту компонентів.
- У додатках приводиться:
- Фотознімки, схеми, рисунки, графіки;
- Програми математичних розрахунків.

Організація і керівництво виконанням курсової роботи

Організація і контроль за виконанням курсової роботи покладається на завідувача кафедрою аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води. Безпосереднє керівництво роботою студента здійснюється керівником - викладачем кафедри, на якій проводиться спецпрактикум.

Керівник курсової роботи:

- Видає студенту завдання на виконання курсової роботи, складене ним і затверджене завідувачем кафедри, із зазначеним терміном закінчення роботи;
- Надає студенту допомогу у розробці календарного графіка на період виконання курсової роботи із зазначеним терміном закінчення;
- Може рекомендувати студенту наукову, навчальну та методичну літературу, довідкові матеріали, типові звіти із спецпрактикуму з аналітичної хімії, інші джерела;
- Надає студенту систематичні консультації;
- Контролює виконання курсової роботи.

Курсову роботу студенти виконують в лабораторіях кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води (з використанням бібліотечного фонду кафедри, бібліотеки НУБіП України і ЦНБ тощо).

Завершена курсова робота підписується студентом і подається керівнику. Після аналізу і схвалення курсової роботи керівник вирішує питання про допуск студента до захисту курсової роботи.

У випадку, коли керівник не вважає можливим допустити студента до захисту курсової роботи, це питання розглядається на засіданні кафедри. До захисту курсових робіт допускаються студенти, які виконали всі вимоги навчального плану.

Захист курсових робіт

Захист курсової роботи є формою перевірки рівня знань студента з дисципліни "Аналітична хімія", відповідно до вимог вищої школи. Захист курсової роботи проводиться за участю викладачів кафедри - керівників роботи і завідувача кафедрою. Результати захисту курсової роботи визначаються оцінками "відмінно", "добре", "задовільно" з нарахуванням відповідної кількості балів за модульно-рейтинговою системою, "незадовільно".

Для студента, який при захисті курсової роботи отримав незадовільну оцінку призначається термін повторного захисту.

Оформлення курсової роботи

Текстовий документ (пояснювальна записка) курсової роботи має таку структуру: титульний аркуш, зміст, огляд літератури, основна частина, додатки (якщо вони є), список використаної літератури.

Титульний аркуш

Титульний аркуш є першим аркушем курсової роботи. Оформлюють його згідно зразка, наведеного в **Додатку 1** на аркуші формату А4. Титульний аркуш містить: назву міністерства, до сфери управління якого належить навчальний заклад (Міністерство освіти і науки України), назву навчального закладу (Національний університет біоресурсів і природокористування України), назву факультету (захисту рослин, біотехнологій та екології), шифр і назву спеціальності або напряму підготовки (101 – Екологія; 162 – Біотехнології та біоінженерія), тему курсової роботи, прізвище і підпис виконавця роботи, рік виконання курсової роботи.

Зміст

До змісту включають: вступ, послідовно перелічені назви всіх розділів, підрозділів, пунктів і підпунктів (якщо вони мають заголовки) звіту, висновки, назви додатків, список використаної (цитованої) літератури і нумерацію сторінок, на яких вони розташовані.

Основна частина

У вступній частині слід коротко викласти оцінку сучасного стану прикладного значення аналітичної хімії, новизну і актуальність роботи, обґрунтувати мету курсової роботи. Вступ розташовують на окремій сторінці. Зміст курсової роботи викладають, поділяючи матеріал на розділи:

- Короткий огляд літератури про основні методи і прийоми аналізу невідомої речовини (або пробу розчину, який аналізують), що включають етапи її розчинення, якісні і кількісні дослідження, оцінку точності вимірювань та розрахунків складу сполук;
- Характеристика досліджуваної речовини та методів її переведення у розчин;
- Результати якісного аналізу;
- Обґрунтування та вибір методів і методик кількісного аналізу об'єкту дослідження (вмісту компонентів);
- Результати кількісного аналізу;
- Розрахункова частина: виведення молекулярної формули сполуки на основі результатів аналізу (приклад наведений в додатку 9) або встановлення оцінки якості водного об'єкту (приклад наведено в розділі 4.7);
- Висновки.

Кожен пункт і підпункт повинен містити закінчену інформацію. У висновках підводиться підсумок виконуваної роботи. В ньому наводяться одержані результати роботи та рекомендації щодо використання результатів.

Додатки

Додатками можуть бути: таблиці, що доповнюють основний матеріал, формули і розрахунки, опис апаратури і приладів, що використовувались під час вимірів та випробовувань, опис комп'ютерних програм, що використовувались в роботі.

Список використаної літератури

До списку літератури включають всі використані джерела: підручники, навчальні і методичні посібники, довідники, монографії, періодичні видання, наукові праці, тощо. Їх нумерують наскрізно арабськими цифрами в тому порядку, в якому вони згадуються в тексті. Приклад оформлення посилань:

Приклад оформлення списку літератури:

1. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. – М.: Наука, 1965. – 243 с.
2. Посібник до виконання спецпрактикуму з аналітичної хімії / Л. В. Войтенко, В. А. Копілевич., В. Є. Косматий [та ін.]. - Київ : НАУ. – 2003. – 92 с.
3. Войтенко Л. В., Копілевич В. А. Особливості визначення фторидів у питній воді з використанням фторселективного електроду // Аграрна наука і освіта. – 2005. – Т. 6, №32. – С. 34-41.

Загальні вимоги до оформлення текстових документів курсової роботи

Пояснювальна записка курсової роботи оформляється згідно до вимог (державний стандарт ДСТУ 3008:2015 Інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлювання) і виконується на одному боці аркушу паперу формату А4 (297 x 210 мм) українською мовою одним із наведених нижче способів:

- Комп'ютерним (Times New Roman 14), інтервал 1,5 поля: ліве – 20 мм, праве, верхнє, нижнє – 10 мм;
- Рукописним: цифри і літери писати чітко (висота літер і цифр не менше 2,5 мм).

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Орієнтовний склад стічних, дренажних, технологічних вод різного походження

Таблиця 1 – Орієнтовний склад міських стічних вод [1]

Показники складу	Значення показників забруднювачів стічних вод		
	які надходять на очисні споруди	після механічного очищення	після біологічного очищення
Концентрація забруднюючих речовин, мг/дм ³			
1. Сухий залишок	800	680	530
2. Зважені речовини	250	120	12
3. Амонійний азот (N-NH ₄ ⁺)	30	30	15
4. Загальний азот	45	35	35
5. Фосфати	15	15	12
6. Хлориди	10	9	4

Таблиця 2 - Усереднені якісні характеристики складу дренажних вод полігонів твердих побутових відходів (ТБВ) [3]

Найменування показника	Значення	Найменування показника	Значення
1. Хлориди, мг/дм ³	3000	5. Свинець, мг/дм ³	0,068-0,150
2. Сульфати, мг/дм ³	1940	6. Цинк, мг/дм ³	0,5-2,0
3. Нітрати, мг/дм ³	14-500	7. Мідь, мг/дм ³	2,0-5,0
4. Азот амонійний, N-NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	658	8. Загальна мінералізація, мг/дм ³	7000

Таблиця 3 – Характеристика стічних вод заводів машинобудівельної промисловості [1]

Показники складу	Значення показників забруднювачів стічних вод	
	Промивні води	Відпрацьовані розчини
Концентрація забруднюючих речовин, мг/дм ³		
1. Загальна мінералізація (сухий залишок)	500-1000	10000-30000
2. Залізо	20-200	40000-50000
3. Мідь	10-50	100-15000
4. Нікель	10-50	500-20000
5. Цинк	10-60	10000-100000

Таблиця 4 – Характеристика стічних вод цинково-свинцевих збагачувальних фабрик [1]

Показники складу	Значення показників забруднювачів стічних вод	
	Зливи згущувачів концентрату	Хвостовий стік
Концентрація забруднюючих речовин, мг/дм ³		
1. Лужність (карбонатна твердість), ммоль/дм ³	7,9	3,7
2. Сухий залишок (загальна мінералізація)	546	754
3. Хлориди	4,6	32,8
4. Сульфати	93	250
5. Мідь	11	4,8
6. Цинк	1,73	10,1
7. Свинець	0,53	2,73

Таблиця 5 – Характеристика стічних вод свинцевих заводів [1]

Показники складу	Значення показників забруднювачів стічних вод		
	Від охолодження кесонів та грануляції шлаку	Від агломераційного відділення	Від газоочистки
Концентрація забруднюючих речовин, мг/дм ³			
1. Лужність (карбонатна твердість), ммоль/дм ³	1-7	3-5,6	-
2. Сухий залишок	150-3000	400-2800	8200
3. Хлориди	15-440	12-420	1660
4. Сульфати	100-1100	90-1100	2300
5. Залізо	1,6	0,8	1,2
6. Мідь	0,02	0,04	0,04
7. Свинець	0,07	0,09	25
8. Цинк	1	7,2	0,8

Таблиця 6 – Характеристика шахтних вод [1]

Показники складу	Значення показників складу вод, мг/дм ³
1. Загальна мінералізація (сухий залишок)	1000-50000
2. Твердість, ммоль/дм ³	1,5 - 35
3. Мікроелементи	Залізо, алюміній, олово, нікель, мідь, титан, цинк, фтор, свинець та інші – концентрація залежить від родовища
4. Йони амонію NH ₄ ⁺	До 10

Таблиця 7– Характеристика стічних вод лікєро-горілочних та дріжджових заводів [1]

Показники складу	Значення показників складу вод, мг/дм ³	
	Лікєро-горілочні	Дріжджові
1. Загальна мінералізація (сухий залишок)	1980-1764	15000
2. Йони амонію NH ₄ ⁺	0,40-0,48	600
3. Натрій	550-1140	-
4. Калій	290-470	-
5. Кальцій	100-170	-

Таблиця 8 – Характеристика стічних вод плодоовочевих консервних заводів (загальний стік) [1]

Показники складу	Значення показників складу вод, мг/дм ³	
	граничні	середні
1. Загальна мінералізація (сухий залишок)	950-1170	1087
2. Йони амонію NH ₄ ⁺	4-29	13,9
3. Йони нітратів NO ₃ ⁻	0,5-10	1,0
4. Хлориди	85-216	147
5. Сульфати	62-205	120
6. Залізо	0,27-1,00	0,50
7. Лужність (карбонатна твердість), ммоль/дм ³	6-9,8	7,7
8. Твердість загальна, ммоль/дм ³	7,4-7,8	7,6

Таблиця 9 – Характеристика стічних вод підприємств з виробництва лікарських препаратів (загальний стік) [1]

Вид продукції	Концентрація забруднювачів, мг/дм ³			
	Сухий залишок	Азот амонійний	Хлориди	Сульфати
Вітаміни А, В, С	130000	2,2-33	100-1100	28-200
Антибіотики:				
- Феноксиметил-пеніцилін	1500-3000	20-40	-	-
- Стрептоміцин	2700-3500	2-40	-	-
Синтетичні лікарські засоби:				
- Фурацілін	10200	38	2200	325
- Сульфадимезін	16120	175	2300	2400

Допустимі величини показників якості стічних вод і води водойм
Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів
України (затверджено наказом Мінрегіонбуду України 01.12.2017 р. N 316
(<http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/z0056-18>)

№ з/п	Найменування речовин	ГДК забруднень, що надходять на споруди біологічної очистки, мг/дм ³	Орієнтовна ефективність видалення забруднень на спорудах біологічної очистки (в частках одиниці)	ГДК шкідливих речовин у воді водних об'єктів				
				Господарсько-питного водопостачання (мг/дм ³)	Лімітуюча ознака шкідливості	Клас безпеки	Робогосподарчого призначення, (мг/дм ³)	Лімітуюча ознака шкідливості
1	Азот амонійний (N-NH ₄ ⁺)	30	0,2 – 0,6	2,0	С-т	3	0,5	Токс.
2	Мідь	0,5	0,40	0,1	Орг.	3	0,005	Токс.
3	Кобальт	1	0,50	0,1	С-т	2	0,005	Токс.
4	Нікель	0,5	0,50	0,1	С-т	3	0,01	Токс.
5	Цинк	1,0	0,30	1,0	Заг.	3	0,01	Токс.
6	Залізо загальне	2,5	0,50	0,3	Орг.	3	0,05	Токс.
7	Марганець	30	-	0,1	Орг.	3	0,01	Токс.
8	Свинець	0,1	0,50	0,03	С-т	2	0,1	Токс.
9	Натрій	200	Не видаляється	200,0	С-т	2	-	-
10	Нітрати (за NO ₃ ⁻)	45,0	-	45,0	С-т	3	40,0	С-т
11	Фосфати (за PO ₄ ³⁻)	10,0	0,1-0,2	3,5	Заг.	4	-	-
12	Сульфати	500,0	Не видаляється	500,0	Орг.	4	100,0	С-т
13	Хлориди	350,0	Не видаляється	350,0	Орг.	4	300,0	С-т

Примітка: С-т – санітарно-токсикологічний; токс – токсикологічний; заг. – загальнотоксичний; орг. – органолептичний.

ДОДАТОК 3

Ефективність роботи установки мембранної очистки [3]

Показник	Вихідний склад	Фільтрат після очищення
Залізо, мг/дм ³	1,25	0,03
Нікель, мг/дм ³	2,10	0,04
Хлориди, мг/дм ³	3020	12,5
Азот амонійний, N-NH ₄ ⁺ , мг/дм ³	65,2	7,5
Сульфати, мг/дм ³	345	146
Цинк, мг/дм ³	1,5	0,08
Нітрати, мг/дм ³	137	0,61

Екологічна класифікація якості поверхневих вод за гідрохімічними та гідрофізичними показниками

1 Класифікація якості поверхневих вод за мінералізацією та електропровідністю*

Гідрохімічна область	Клас якості вод	I	II		III		IV	V
	Категорія якості вод	1	2	3	4	5	6	7
1 Північне Полісся та Закарпаття	Загальна мінералізація, мг/дм ³	<100	100-150	151-200	201-300	301-400	401-1000	>1000
	Питома електропровідність, μS	<100	100-170	171-225	226-350	351-450	451-1200	>1200
2 Південне й східне Полісся, гірський Крим, Дніпро, Дністер, Південний Буг, Дунай	Загальна мінералізація, мг/дм ³	<200	200-350	351-500	501-750	751-1000	1001-1500	>1500
	Питома електропровідність, μS	<225	225-375	376-550	551-800	801-1200	1201-1700	>1700
3 Північний і західний Лісостеп	Загальна мінералізація, мг/дм ³	<500	500-750	751-1000	1001-1250	1251-1500	1501-2000	>2000
	Питома електропровідність, μS	<550	550-800	801-1200	1201-1500	1501-1750	1751-2250	>2250
4 Східний Лісостеп і Степ	Загальна мінералізація, мг/дм ³	<1000	1000-1500	1501-2000	2001-3000	3001-4000	4001-5000	>5000
	Питома електропровідність, μS	<1200	1200-1750	1751-2250	2251-3500	3501-4500	4501-5500	>5500

2 Класифікація якості поверхневих вод за вмістом сульфатів*

Гідрохімічна область	Клас якості вод	I	II		III		IV	V
	Категорія якості вод	1	2	3	4	5	6	7
1 Правобережне Полісся		<5	5-7	8-10	11-20	21-30	31-100	>100
2 Західний Лісостеп, східне Полісся, Карпати, гірський Крим, Дніпро, Дунай		<10	10-30	31-60	61-120	121-180	181-500	>500
3 Південний захід Степу й північний схід Лісостепу		<60	60-100	101-200	201-300	301-500	501-1000	>1000
4 Північний схід Степу, Приазов'я та Причорномор'я		<200	201-500	501-1000	1001-1250	1251-1500	1501-2000	>2000

3 Класифікація якості поверхневих вод за вмістом хлоридів*

Гідрохімічна область	Клас якості вод	I	II		III		IV	V
	Категорія якості вод	1	2	3	4	5	6	7
1 Полісся й Закарпаття		<5	5-7	8-10	11-20	21-30	31-100	>100
2 Лісостеп, північний захід Степу, гірський Крим, Дніпро, Дунай		<10	10-25	26-50	51-100	101-150	151-300	>300
3 Східний Степ, крім центру		<50	50-100	101-250	251-500	501-600	601-700	>700
4 Приазов'я, Причорномор'я та центр східного Степу		<250	250-400	401-600	601-1000	1001-1500	1501-2000	>2000

* Картосхеми гідрохімічних областей – див. додаток 5.

4. Класифікація якості поверхневих вод за хімічними трофо-сапробіологічними критеріями

Клас якості вод	I	II		III		IV	V
Категорія якості вод	1	2	3	4	5	6	7
Показники							
Вміст азоту							
Азот амонійний, мгN/дм ³	<0,10	0,10 – 0,20	0,21 – 0,30	0,31 – 0,50	0,51 – 1,00	1,01 – 2,50	>2,50
Азот нітритний, мгN/дм ³	<0,002	0,002 – 0,005	0,006 – 0,010	0,011 – 0,020	0,021 – 0,050	0,051 – 0,100	>0,100
Азот нітратний, мгN/дм ³	<0,20	0,20 – 0,30	0,31 – 0,50	0,51 – 0,70	0,71 – 1,00	1,01 – 2,50	>2,50
Загальний N, мгN/дм ³	<1,0	1,1 – 1,5	1,6 – 2,0	2,1 – 4,0	4,1 – 6,0	6,1 – 10,0	>10,0
Вміст фосфору							
Фосфор фосфатів, мгP/дм ³	<0,015	0,015 – 0,030	0,031 – 0,050	0,051 – 0,100	0,101 – 0,200	0,201 – 0,300	>0,300
Загальний P, мгP/дм ³	<0,015	0,015 – 0,030	0,031 – 0,060	0,061 – 0,120	0,121 – 0,200	0,201 – 0,300	>0,300

2.5. Класифікація якості поверхневих вод за критеріями вмісту специфічних речовин токсичної та радіаційної дії

Клас якості вод	I		II		III		IV	V
Категорія якості вод	1	2	3	4	5	6	7	
Показники								
Залізо загальне (основна шкала), мкг/дм ³ *	<50	50 – 70	76 – 100	101 – 500	501 – 1000	1001 – 2500	>2500	
Залізо загальне (для північного Полісся, крім рік Горинь, Стир і Случ), мкг/дм ³ *	<200	200 – 600	601 – 1000	1001 – 1500	1501 – 2000	2001 – 4000	>4000	
Ртуть, мкг/дм ³	<0,02	0,02 – 0,05	0,06 – 0,20	0,21 – 0,50	0,51 – 1,00	1,01 – 2,50	>2,50	
Кадмій, мкг/дм ³	<0,1	0,1	0,2	0,3 – 0,5	0,6 – 1,5	1,6 – 5,0	>5,0	
Мідь, мкг/дм ³	<1	1	2	3 – 10	11 – 25	26 – 50	>50	
Цинк, мкг/дм ³	<10	10 – 15	16 – 20	21 – 50	51 – 100	101 – 200	>200	
Свинець, мкг/дм ³	<2	2 – 5	6 – 10	11 – 20	21 – 50	51 – 100	>100	
Хром загальний, мкг/дм ³	<2	2 – 3	4 – 5	6 – 10	11 – 25	26 – 50	>50	
Нікель, мкг/дм ³	<1	1 – 5	6 – 10	11 – 20	21 – 50	51 – 100	>100	
Марганець, мкг/дм ³	<10	10 – 25	26 – 50	51 – 100	101 – 500	501 – 1250	>1250	
Миш'як, мкг/дм ³	<1	1 – 3	4 – 5	6 – 15	16 – 25	26 – 35	>35	
Фториди, мкг/дм ³	<100	100 – 125	126 – 150	151 – 200	201 – 500	501 – 1000	>1000	
Ціаніди, мкг/дм ³	0	1 – 5	6 – 10	10 – 25	26 – 50	51 – 100	>100	
Нафтопродукти, мкг/дм ³	<10	10 – 25	26 – 50	51 – 100	101 – 200	201 – 300	>300	
Феноли (леткі), мкг/дм ³	0	<1	1	2	3 – 5	6 – 20	>20	
СПАР, мкг/дм ³	0	<10	10 – 20	21 – 50	51 – 100	101 – 250	>250	
Коефіцієнт донної акумуляції, накопичення важких металів у донних відкладах (КДА), од. ⁻¹	<10	10 – 50	51 – 100	101 – 250	251 – 500	501 – 1000	>1000	
Накопичення поллютантів у гідробіонтах, од. ⁻¹	<10	10 – 50	51 – 100	101 – 500	501 – 1000	1001 – 5000	>5000	
Індекс забруднення донних відкладів (ІЗД)**	<0,5	0,5 – 1,0	1,1 – 1,3	1,4 – 1,6	1,7 – 1,8	1,9 – 2,0	>2	
Кадмій у донних відкладах, мг/кг сухої ваги**	<0,2	0,2 – 0,3	0,4 – 0,7	0,8 – 1,3	1,4 – 2,0	2,1 – 5,0	>5,0	
Свинець у донних відкладах, мг/кг сухої ваги**	<2,5	2,5 – 5	6 – 15	16 – 30	31 – 60	61 – 200	>200	
Мідь у донних відкладах, мг/кг сухої ваги**	<10	10 – 15	16 – 25	26 – 50	51 – 75	76 – 100	>100	
Сумарна бета-активність, 10 ⁻¹² Ки/дм ³ ***	<4,4	4,4 – 5,5	5,6 – 7,5	7,6 – 10	11 – 150	151 – 270	>270	

Клас якості вод	I	II		III		IV	V
Категорія якості вод	1	2	3	4	5	6	7
Показники							
^{90}Sr , 10^{-12} Ки/дм ³ ***	<0,62	0,62 – 0,75	0,76 – 0,99	1,0 – 3,0	3,1 – 40	41 – 90	>90
^{137}Cs , 10^{-12} Ки/дм ³ ***	<0,12	0,12 – 0,25	0,26 – 0,50	0,51 – 5,0	5,1 – 150	160 – 1500	>1500

* див. додаток В, рис. В. 4.

** попередні, до розробки національних стандартів.

*** 1 кюрі (Ки) = $3,7 \cdot 10^{10}$ бекерелів.

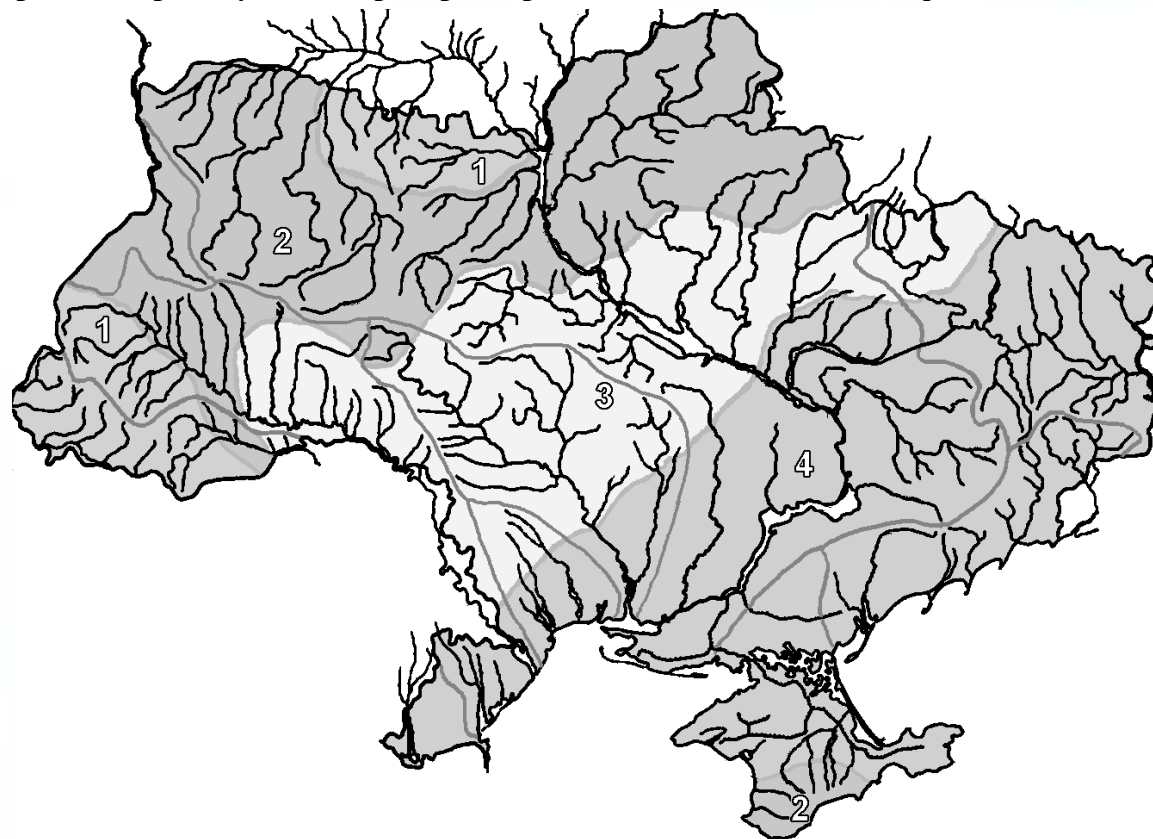
Картосхеми районування території України для екологічної класифікації якості вод

Рисунок Д.1 - Картосхема районування території України за мінералізацією води
(позначення гідрохімічних областей (1 – 4) див. у додатку 4)



Рисунок Д.2 - Картохема районування території України за вмістом сульфатів у воді
(позначення гідрохімічних областей (1 – 4) див. у додатку 4)



Рисунок Д.3 - Картохема районування території України за вмістом хлоридів у воді
(позначення гідрохімічних областей (1 – 4) див. у додатку 4)



Рисунок Д.2 - Картохема районування території України за вмістом заліза у воді
(позначення гідрохімічних областей (1 і 2) див. у додатку 4)

Класифікація якості поверхневих і підземних вод – джерел централізованого питного водопостачання – за гігієнічними та екологічними критеріями за ДСТУ 4808:2007 Джерела централізованого питного водопостачання Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання

№ з/п	Показники якості води у поверхневих водних об'єктах	Одиниці вимірювання	Класи якості води			
			1	2	3	4
Загальносанітарні хімічні показники						
1	Сухий залишок (загальна мінералізація)	мг/дм ³	<400	400-650	652-1000	>1000
2	Амоній NH ₄ ⁺	мг NH ₄ ⁺ /дм ³	<0,12	0,12-0,36	0,37-1,21	>1,21
3	Сульфати SO ₄ ²⁻	мг SO ₄ ²⁻ /дм ³	<40	40-120	121-250	>250
4	Фосфати PO ₄ ³⁻	мг PO ₄ ³⁻ /дм ³	<0,047	0,047-0,157	0,158-0,619	>0,619
5	Хлориди Cl ⁻	мг Cl ⁻ /дм ³	<30	30-100	101-250	>250
6	Нітрати NO ₃ ⁻	мг NO ₃ ⁻ /дм ³	<0,89	0,89-2,21	2,22-4,43	>4,43
Токсикологічні показники хімічного складу води (пріоритетні)						
1	Залізо загальне Fe	мг/дм ³	<0,050	0,050-0,100	0,101-1,000	>1,000
2	Мідь Cu	мг/дм ³	<0,001	0,001-0,025	0,026-0,050	>0,050
3	Кобальт Co	мг/дм ³	<0,010	0,010-0,020	0,021-0,050	>0,050
4	Нікель Ni	мг/дм ³	<0,020	0,020-0,050	0,051-0,100	>0,100
5	Цинк Zn	мг/дм ³	<0,010	0,010-0,100	0,101-1,000	>1,000

Таблиця розчинності солей та основ у воді

Аніони	Катіони											
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
OH ⁻	P	P	P	P	P	BP	P	H	H	H	H	H
F ⁻	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	H	BP	BP	BP
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	BP	-	-	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	BP	-	-	-	H	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	BP	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	BP	H	H	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	P	P	-	-	-	-	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	-	-	-	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примітка: P - розчинні у воді; BP - важкорозчинні (малорозчинні); H - практично нерозчинні; риска означає, що речовина не існує або розкладається водою

Аніони	Катіони									
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺
OH ⁻	Н	Н	Н	BP	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	BP	Р	Р	Р	-	BP	BP	Н	Н	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	BP	-	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	BP	-	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	BP	Н	Р
S ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Н	Н	-	Н	-	-	Н	Н	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	BP	-	Р	Р	BP	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
CrO ₄ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	BP	-	Р	Р	Р	Н	-
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	BP	Р	Р	Р	Р	-	-

Об'єкти та рекомендовані методи досліджень

№ п.п.	Об'єкти досліджень	Рекомендовані методи кількісного аналізу	
		Вміст катіону	Вміст аніону
1.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	йодометрія	гравіметрія
2.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	гравіметрія
3.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	гравіметрія
4.	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	гравіметрія
5.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	перманганатометрія	гравіметрія
6.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	гравіметрія
7.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	гравіметрія
8.	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	гравіметрія
9.	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	нейтралізація	газометрія
10.	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{CO}_3$	нейтралізація	газометрія
11.	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	нейтралізація	нейтралізація або гравіметрія
12.	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	нейтралізація	нейтр. або гравіметрія
13.	KNO_2	гравіметрія	перманганатометрія
14.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	нейтралізація	гравіметрія
15.	NH_4HSO_4	нейтралізація	гравіметрія
16.	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	йодометрія	газометрія
17.	$\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	газометрія
18.	$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	газометрія
19.	$\text{ZnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	комплексонометрія	газометрія
20.	CaO	комплексонометрія	-
21.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	комплексонометрія	-
22.	H_2SO_4	нейтралізація	гравіметрія
23.	H_3PO_4	нейтралізація	нейтралізація
24.	H_2O	гравіметрія	

Примітка: 1-15 – водорозчинні сполуки; 16-21 – малорозчинні сполуки; 22-24 – сполуки, що не містить катіону металу.

Приклад розрахунку кількісного складу речовини

1. Якісний аналіз показав, що реакція середовища розчину водорозчинної полуки слабокисла (рН ~ 5). До її складу входять катіон Co^{2+} та аніон SO_4^{2-} . Теоретично можна припустити, що досліджувана речовина може представляти собою середню, кислу чи основну сіль типу:

$\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Co}(\text{HSO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$. Точну формулу досліджуваної речовини можна визначити тільки за результатами кількісного аналізу.

2. Результати кількісного аналізу:

Co^{2+} - методом комплексонометрії. Результат аналізу: % Co^{2+} - 21,04.

SO_4^{2-} - методом гравіметрії. Результат аналізу % SO_4^{2-} - 34,02.

3. Молекулярну формулу солі можна виразити у вигляді оксидів: $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ як $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Теоретично сумарний вміст оксидів в солі повинен складати 100%. З урахуванням погрішності вибраних методів кількісного аналізу він може коливатись в межах 98-102%. Для визначення молекулярної формули речовини, що наведена у прикладі, розрахуємо вміст оксидів, скориставшись фактором перерахунку:

$$\% \text{CoO} = \% \text{Co} \cdot f(\text{CoO}/\text{Co}) = 21,04 \cdot (M_r \text{CoO}/M_r \text{Co}) = 21,04 \cdot (74,93/58,93) = 26,75;$$

$$\% \text{SO}_3 = \% \text{SO}_4 \cdot f(\text{SO}_3/\text{SO}_4) = 34,02 \cdot (M_r \text{SO}_3/M_r \text{SO}_4) = 34,02 \cdot (80,06/96,06) = 28,35.$$

Сумарний вміст оксидів CoO та SO_3 складає $26,75 + 28,35 = 55,10\%$.

Методом висушування при температурі 105°C визначили вміст води в досліджуваній речовині, який складає 43,8%.

Отже, сумарний вміст CoO , SO_3 та H_2O складає $55,10 + 43,8 = 98,9\%$, що вкладається у вказані межі.

Для визначення найпростішої формули речовини, яку аналізують, потрібно розрахувати кількість речовини кожного з оксидів:

$$X_{\text{CoO}} = \% \text{CoO} / M_r \text{CoO} = 26,75 / 74,93 = 0,3570;$$

$$X_{\text{SO}_3} = \% \text{SO}_3 / M_r \text{SO}_3 = 28,35 / 80,06 = 0,3541;$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \% \text{H}_2\text{O} / M_r \text{H}_2\text{O} = 43,8 / 18,02 = 2,4306.$$

Знайшовши відношення кількості речовини кожного з оксидів, визначають співвідношення їх у молекулі:

$$X_{\text{CoO}} : X_{\text{SO}_3} : X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3570 : 0,3541 : 2,4306 \text{ або}$$

$X_{\text{CoO}} : X_{\text{SO}_3} : X_{\text{H}_2\text{O}} = 1,008 : 1 : 6,86$ або, заокругливши до цілих, співвідношення складає $X_{\text{CoO}} : X_{\text{SO}_3} : X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 1 : 7$.

Отже, найпростіша формула дослідженої речовини $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ОСНОВНІ СПОСОБИ ВИРАЗУ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ ТА ЗВ'ЯЗОК МІЖ НИМИ

Спосіб виразу концентрації		Формула для перерахунку			
Назва та визначення	Позначення та одиниці вимірювання	M	N	T	P
Молярна (молярність) – кількість молів розчиненої речовини в 1 л розчину	C_m , M, моль/л	M	$\frac{N \cdot E}{M_p}$	$\frac{T \cdot 1000}{M_p}$	$\frac{P \cdot 10d}{M_p}$
Нормальна (еквівалентна) – визначається числом моль-еквівалентів (грам-еквівалентів) розчиненої речовини в 1 л розчину	C_n , н., N, г-екв/л	$\frac{M \cdot M_p}{E}$	N	$\frac{T \cdot 1000}{E}$	$\frac{P \cdot 10d}{E}$
Титр – кількість грамів речовини, що містяться в 1 мл розчину	T, г/мл	$\frac{M \cdot M_p}{1000}$	$\frac{N \cdot E}{1000}$	T	$\frac{P \cdot d}{100}$
Процентна – кількість грамів розчиненої речовини в 100 г розчину	P, ω , % (мас.)	$\frac{M \cdot M_p}{10d}$	$\frac{N \cdot E}{10d}$	$\frac{T \cdot 100}{d}$	P
Моляльна – кількість молів розчиненої речовини в 1000 г розчинника	C_{mol} , m, моль/1000 г	$\frac{M \cdot 1000}{1000d - M \cdot M_p}$	$\frac{N \cdot E \cdot 1000}{(1000d - N \cdot E)M_p}$	$\frac{T \cdot 1000 \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M_p)M_p}$	$\frac{P \cdot 10d \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M_p)M_p}$

Позначення: E – еквівалент сполуки; M_p – молярна маса; d – густина розчину.

Густина водних розчинів основ при 18 °С у г/см³

%	КОН	NaOH	NH ₃	%	КОН	NaOH	NH ₃
4	1,033	1,046	0,983	34	1,334	1,374	0,889
6	1,048	1,069	0,973	36	1,358	1,395	0,884
8	1,065	1,092	0,967	38	1,384	1,416	-
10	1,082	1,115	0,960	40	1,411	1,437	-
12	1,100	1,137	0,958	42	1,437	1,458	-
14	1,118	1,159	0,946	44	1,460	1,478	-
16	1,137	1,181	0,939	46	1,485	1,499	-
18	1,156	1,203	0,932	48	1,511	1,519	-
20	1,176	1,225	0,926	50	1,538	1,540	-
22	1,196	1,247	0,919	52	1,564	1,560	-
24	1,217	1,268	0,913	54	1,590	1,580	-
26	1,240	1,289	0,908	56	1,616	1,601	-
28	1,263	1,310	0,903	58	-	1,622	-
30	1,286	1,332	0,898	60	-	1,643	-
32	1,310	1,352	0,893				

Густина водних розчинів кислот при 18 °С у г/см³

%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
4	1,027	1,020	1,018	52	1,415	1,322	-
6	1,038	1,031	1,028	54	1,435	1,334	-
8	1,052	1,043	1,038	56	1,456	1,345	-
10	1,066	1,054	1,047	58	1,477	1,356	-
12	1,080	1,066	1,057	60	1,498	1,367	-
14	1,095	1,078	1,068	62	1,520	1,377	-
16	1,109	1,090	1,078	64	1,542	1,387	-
18	1,124	1,103	1,088	66	1,565	1,396	-
20	1,139	1,115	1,098	68	1,587	1,405	-
22	1,155	1,128	1,108	70	1,611	1,413	-
24	1,170	1,140	1,119	72	1,634	1,422	-
26	1,176	1,153	1,129	74	1,657	1,430	-
28	1,202	1,167	1,139	76	1,681	1,438	-
30	1,219	1,180	1,149	78	1,704	1,445	-
32	1,235	1,193	1,159	80	1,727	1,452	-
34	1,252	1,207	1,169	82	1,749	1,459	-
36	1,268	1,221	1,179	84	1,769	1,466	-
38	1,286	1,234	1,189	86	1,787	1,372	-
40	1,303	1,246	1,198	88	1,802	1,477	-
42	1,321	1,259	-	90	1,814	1,483	-
44	1,338	1,272	-	92	1,824	1,487	-
46	1,357	1,285	-	94	1,8312	1,491	-
48	1,376	1,298	-	96	1,8355	1,495	-
50	1,395	1,310	-	98	1,8395	1,501	-
				100	1,8305	1,513	-