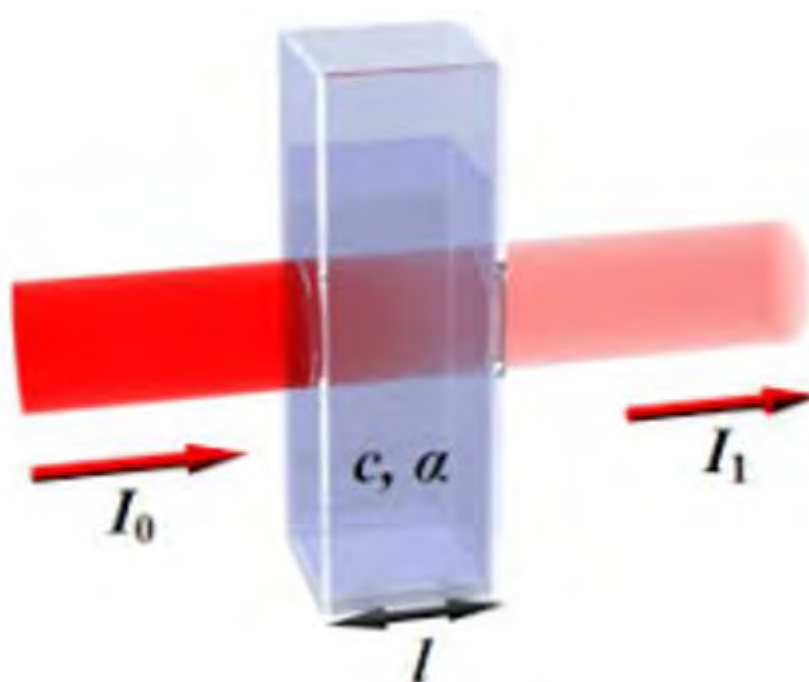


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Г. КОРОЛЕНКА

КАФЕДРА ХІМІЇ ТА МЕТОДИКИ ВИКЛАДАННЯ ХІМІЇ

Стрижак С.В.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ



ПОЛТАВА, 2023

УДК 543.422.7(075.8)

Ф81

*Затверджено на засіданні Вченої ради Полтавського національного педагогічного
університету імені В.Г. Короленка
(протокол №14 від 30 червня 2023 року)*

Укладачі:

кандидат педагогічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії
Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г. Короленка
Стрижак Світлана Володимирівна

РЕЦЕНЗЕНТИ:

кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Полтавського
державного медичного університету Іващенко Олена Дмитрівна

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії
Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г. Короленка
Шинкаренко Валентин Іванович

Стрижак С.В.

Ф 81 Фотоколориметричні методи аналізу: навчальний посібник. – Полтава: ПНПУ
імені В.Г. Короленка, 2023. – 31 с.

Навчальний посібник містить матеріал для підготовки до лабораторних занять та самостійної роботи здобувачів освіти: теоретичні питання для самостійної підготовки студентів, методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з фотоколориметричного аналізу, завдання для самостійної роботи контрольні питання та список рекомендованої літератури для підготовки.

© Стрижак С.В., 2023

© Полтавський національний педагогічний
університет імені В.Г. Короленка, 2023

Теми лабораторних занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денна форма навчання	Заочна форма навчання
1	Загальна характеристика фотоколориметричного методу аналізу Перевірка підкорення розчинів закону Бугера-Ламберта-Бера.	4	
2	Визначення концентрації водних розчинів глюкози фотоколориметричним методом	4	
3	Фотоколориметричне визначення загального вмісту ферум(II) і ферум(III) у воді	8	
4	Визначення силікат-іонів фотоколориметричним методом	4	
5	Визначення сульфат-іонів	4	
6	Визначення азоту в природних сполуках	8	
7	Фотоколориметричне визначення загального вмісту йоду в біологічному матеріалі	4	
8	Фотоколориметричне визначення вмісту білків	6	
	Разом за модуль	42	
	Разом	42	

Оформлення результатів здійснюється безпосередньо на занятті та закінчується вдома.

Дані спостережень є відповідями на запитання роботи. Окрім того кожний дослід повинен бути описаний рівнянням реакції з розставленими коефіцієнтами та зазначеними продуктами реакцій.

У роботах з **кількісного аналізу** повинні бути обов'язково відповідні розрахунки передбачені роботою: статистичні розрахунки, знаходження концентрацій визначуваних компонентів, розрахунки за рН тощо. Деякі роботи повинні містити графіки. Графіки виконуються на міліметровому папері, який вклеюється до зошита.

Методичні рекомендації до самостійної роботи студентів

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		Денна форма навчання	Заочна форма навчання
1	Тема 1. Спектральні методи аналізу та їх класифікація.	16	
2	Тема 2. Основний закон світлопоглинання.	14	
3	Тема 3. Відхилення від основного закону світлопоглинання.	14	
4	Тема 4. Нефелометричний та турбідиметричний методи аналізу	14	
5	Тема 5. Флуоресцентний метод аналізу Люмінесцентний метод аналізу.	14	
	Разом	72	

Самостійна робота студентів здійснюється у процесі аудиторних занять (контрольні задачі) та у позааудиторний навчальний час (завдання для самостійної роботи, індивідуальне науково-дослідницьке завдання тощо) відповідно до робочої програми дисципліни.

До самостійної роботи студентів входять:

- опрацювання тексту (конспекту) лекції;
- поглиблене опрацювання програмових питань, винесених за допомогою рекомендованих джерел;
 - підготовка до лабораторних занять;
 - підготовка до модульного контролю (до виконання модульної контрольної роботи (МКР));
 - підготовка проектів, постерів, презентацій тощо;
 - виконання контрольних задач, розв'язання задач; проведення досліджень;

Зразки розв'язків завдань з конкретної теми відповідно представлені у лабораторних роботах. Основні методики якісного та кількісного аналізу також представлені у лабораторних роботах. Для індивідуальне науково-дослідницьке завдання здійснює їх інтерпретацію відповідно до обраної теми дослідження.

Для виконання індивідуального науково-дослідницького завдання студент обирає тему дослідження.

Виконання індивідуального науково-дослідницького завдання складається з таких основних етапів:

- Постановка мети експерименту. Мета визначає, який результат необхідно отримати експериментатор у ході дослідження;
- Формування та обґрунтування гіпотези, яка лежить в основі експерименту. Гіпотеза – сукупність теоретичних положень, істинність яких підлягає перевірці;
- Планування експерименту у такій послідовності: вибір методики дослідження, відбір лабораторного обладнання та реактивів; складання плану експерименту та при необхідності зображення конструкції приладу, планування роботи після закінчення експерименту (утилізація реактивів, особливості миття посуду, тощо); виявлення джерела

небезпеки (опис заходів обережності при виконанні експерименту); вибір форми запису результатів експерименту;

- Здійснення експерименту, фіксація спостережень та вимірювань;
- Аналіз, обробка та пояснення результатів експерименту: математична обробка, порівняння результатів експерименту з гіпотезою, пояснення процесів, які відбувались у ході експерименту, формулювання висновків, створення презентації;
- Рефлексія – усвідомлення та оцінювання експерименту на основі співставлення мети та результатів. При цьому доцільно з'ясувати чи всі операції по виконанню експерименту виконані на належному рівні.

Результати експериментального дослідження оформлюються у вигляді презентації та постеру, яка повинна відображати основні етапи роботи над дослідженням та одержані результати.

Лабораторне заняття №1

Тема: Загальна характеристика фотоколориметричного методу аналізу

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички роботи на фотоколориметрі, сформувати чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

1. Суть фотоколориметричних методів аналізу.
2. Основний закон світлопоглинання.
3. Молярний коефіцієнт поглинання.
4. Фактори, що впливають на відхилення від закону поглинання світла.
5. Закон Бугера-Ламберта-Бера
6. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера
7. Фактори, що впливають на відхилення від закону поглинання світла.

Практична частина:

Обладнання і реактиви: колориметр-нефелометр фотоелектричний КФК-2, колби мірні об'ємом 25 мл, піпетки на 1 мл, набір кювет, еталонний розчин барвника прямого бордо з концентрацією 0,5 г/л.

Правила роботи з фотоелектроколориметром КФК-2

1. Перед початком роботи прилад увімкнути у мережу і прогріти протягом 15 хвилин. При цьому кюветне відділення повинно бути відкрито.
2. Встановити кольоровий світлофільтр, який зазначений у методиці.
3. У світловий пучок встановлюють кювету з контрольним розчином (дистильована вода).
4. Закрити кришку кюветного відділення.
5. Ручками "Чувствительность" і "Установка 100 грубо", а потім "Точно" встановити відлік 100 по шкалі колориметра (Т) або "0" по шкалі оптичної густини D. Ручка "Чувствительность" може знаходитися у положенні 1, 2, 3.
6. Замінити кювету з контрольним розчином на кювету з досліджуваним розчином.
7. Зняти показання по шкалі оптичної густини (D).
8. Виміри проводять не менше трьох разів і знаходять середнє арифметичне значення (Dсер.).
9. По закінченні роботи вимкнути прилад.

Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2МП Особливістю конструкції цього приладу є мікропроцесорна система (МПС), яка поширює його експлуатаційні можливості. На передній панелі МПС розташовані клавіатура, цифрове табло та 2 сигнальні світлодіоди. Клавіатура складається з 24 клавіш, які призначені для оперативного управління фотометром.

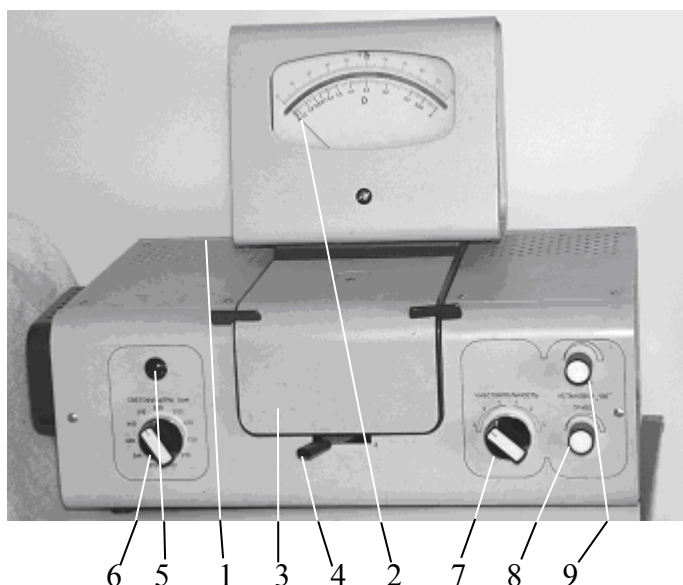


Рис. 1. Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2

1 – тумблер "Сеть"; 2 – амперметр; 3 – кришка робочої камери; 4 – важіль управління столиком тримача кювет; 5 – світловий індикатор; 6 – ручка перемикача світлофільтрів; 7 – ручка управління чутливістю; 8 – ручка "Установка грубо"; 9 – ручка встановлення "Точно".

Перевірка підкорення розчинів закону Бугера-Ламберта-Бера.

Прилади: Фотоелектроколориметр.

Реактиви і посуд:

1. Стандартний розчин солі міді. Наважку в 1,9635 г сульфату міді ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) розчиняють в дистильованій воді, додають 5 мл концентрованої сірчаної кислоти і розбавляють до 1 л.
2. Аміак розбавлений (1:1) водний розчин.
3. Мірні колби на 1 л та 50 мл.
4. Градуйовані піпетки на 10 мл.
5. Мірні циліндри на 25 мл.

Залежність кольору речовини від частини спектра, що поглинається

Колір розчину речовини (додатковий)	Колір поглиненої частини світлового потоку	λ поглиненої частини спектра, (нм)
жовто-зелений	фіолетовий	400-450
жовтий	синій	450-480
жовтогарячий	зелено-синій	480-490
червоний	синьо-зелений	490-500
пурпурний	зелений	500-560
фіолетовий	жовто-зелений	560-575
синій	жовтий	575-590
синьо-зелений	червоний	590-625
зелений	пурпуровий	625-750

Хід проведення

Перевірка закону Бугера-Ламберта. В мірну колбу ємкістю 50 мл наливають 5,0 мл розчину сульфату міді, нейтралізують аміаком додаючи його по каплям до появи слабкої муті (осад основного сульфату міді), після чого додають 15 мл розчину аміаку і розбавляють дистильованою водою до мітки. Одночасно готують таку ж кількість розчину для

порівняння, для чого в мірну колбу на 50 мл вводять 15 мл розчину аміаку і розбавляють водою до мітки. Вимірюють оптичну густину розчину аміаку міді по черзі в кюветках з товщиною пропускового шару: 1, 2, 3 та 5 см. За одержаними даними будують графік залежності оптичної густини (D) від товщини поглинаючого шару (b).

Перевірка закону Бера. В ряд мірних колб ємкістю 50 мл наливають 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного розчину сульфату міді. Розчини в кожній колбі нейтралізують аміаком до появи слабкої муті додають по 15 мл розчину аміаку, доводять вміст колб до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину одержаних розчинів в кюветі з товщиною пропускового шару 3 см. За результатами змін показників екстинкції будують калібровочний графік залежності оптичної густини від концентрації сульфату міді.

Завдання для самостійної роботи

1. Що таке молярний коефіцієнт поглинання, від чого він залежить?
2. У чому полягає суть фотокolorиметричного методу аналізу?
3. В чому полягає закон Бугера-Ламберта-Бера?
4. Які причини відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера?
5. Що таке пропускання розчину, яка розмірність величини?
6. Як називається графічна залежність поглинання світла від довжини хвилі випромінювання?

Приклад розв'язку задачі. Коефіцієнт молярного поглинання $KMnO_4$ при довжині хвилі $\lambda = 546$ нм дорівнює 2420. Оптична щільність досліджуваного розчину в кюветі товщиною шару 2 см дорівнює 0,80. Чому дорівнює $T(KMnO_4/Mn)$, $г/см^3$?

Розв'язок. Молярну концентрацію обчислюють з рівняння

$$C(KMnO_4) = \frac{0,8}{2420 \times 2} = 1,65 \times 10^{-4} \text{ моль / дм}^3$$

$C(KMnO_4)$ - молярна концентрація розчину;

$M(Mn)$ - молярна маса марганцю.

$$T(KMnO_4 / Mn) = \frac{C(KMnO_4) \times M(Mn)}{100} = \frac{1,65 \times 10^{-4} \times 55}{1000} = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ г / см}^3$$

Приклад розв'язку задачі. Світлопропускання досліджуваного розчину дорівнює 80%. Обчислити оптичну щільність цього розчину.

Розв'язок.

$$A = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097$$

Завдання для самостійної роботи

1. У чому сутність фотометричного аналізу? Сформулюйте основний закон фотометрії.
2. Визначте поняття – екстинкція або оптична густина розчину. В якому випадку вона лінійно залежить від концентрації розчину?
3. Поясніть, які розчини називають еталонні, стандартні, контрольні, дослідні?
4. Охарактеризуйте принцип роботи на двопробеному фотокolorиметрі. Наведіть оптичну схему приладу. Методика виконання аналізу на КФК 2.
5. Правила проведення фотометричних вимірювань.
6. Переведіть дання вимірювання пропускання в абсорбцію:
А) 19, 4%; Б) 27, 2%; В) 4, 51%; Г) 79, 8%.
7. Пропускання розчину з концентрацією 10 мкг/см³ речовини, виміряне в кюветі довжиною 1, 0 см дорівнює 22 %. Розрахуйте коефіцієнт поглинання речовин.

Література

Основна:

1. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

2. Гождзінський С.М., Зайцев В.М., Калібабчук В.О., Рудковська Л.М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
3. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с. 56
4. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.

Додаткова

1. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов / Под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
2. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б., Кучкарев Е.А. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
3. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Уч. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
4. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.:Химия, 1984. – 168 с.
5. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ -2000, 2011. – 589 с.

Лабораторне заняття №2

Тема: Визначення концентрації водних розчинів глюкози фотоколориметричним методом

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувані навички роботи на фотоколориметрі, сформувані чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях, набуті навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

1. Оптимальні умови фотометричного визначення
2. Довжина хвилі
3. Товщина кювети
4. Концентраційні умови проведення фотометричної реакції
5. Вибір оптимального значення рН
6. Визначення оптимальної концентрації компонента
7. Зміна стійкості сполуки, що поглинає світло

Практична частина:

Обладнання та хімічний посуд. Фотоелектроколориметр КФК-2; кювети товщиною 10 мм; мірні колби ємністю 50 мл; піпетка градуйована ємністю 10 мл, конічні термостійкі колби ємністю 150 мл; мірний циліндр ємністю 10 мл; піпетка ємністю 20 мл; електроплитка; таймер.

Реактиви та матеріали. Стандартний водний розчин глюкози – 2,18 г/л $C_6H_{12}O_6$; 10%-й розчин калій гексаціаноферату(III) $K_3[Fe(CN)_6]$; 1,25 М розчин калій гідроксиду, КОН; фільтрувальний папір.

Мета роботи – ознайомитись із фотоколориметричним методом. Визначення концентрації розчину глюкози.

Послідовність проведення: Для побудови калібрувального графіку у 5 конічних колб ємністю 150 см 3 послідовно вносять по 20 мл розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, 10 мл розчину КОН і

відповідно 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 мл стандартного розчину глюкози. Одержані суміші кип'ячать на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчини переносять у мірні колби ємністю 50 см³ і доводять водою до позначки.

Проби одержаних розчинів послідовно переносять до кювети товщиною 1 см і вимірюють оптичну густина при довжинах хвилі світла 400...440 нм. Як розчин порівняння застосовують дистильовану воду. Результати вимірювань заносять до таблиці.

Значення оптичної густини стандартних розчинів глюкози

Об'єм стандартного розчину глюкози V_i , мл	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
Молярна концентрація розчину, $C_i \cdot 10^3$, моль/л					
Оптична густина, D					

Визначення концентрації досліджуваного розчину глюкози здійснюється за тією ж методикою: аликвоту цього розчину об'ємом x см³ ($x=8-10$ см³) вносять до колби ємністю 150 см³, додають 20 см³ розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, 10 см³ розчину KOH і кип'ячать на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчин кількісно переносять в мірну колбу ємністю 50 см³ і розводять дистильованою водою до позначки. Далі на фотоколориметрі визначають оптичну густина досліджуваного розчину D_x .

Оформлення результатів: Розраховують значення молярної концентрації розчинів глюкози в кожній з колб, враховуючи, що в 1 см³ стандартного розчину міститься 2,18 мг $C_6H_{12}O_6$:

$$C_i = \frac{2,18 V_i}{50 M}$$

де M – молярна маса глюкози, г/моль; V_i – об'єми проб стандартного розчину глюкози; 50 – ємність мірної колби, см³.

Значення концентрацій розчинів заносять до табл.

За результатами вимірювань оптичної густини будують калібрувальний графік в координатах $D(c)$. Користуючись цим графіком знаходять концентрацію невідомого розчину глюкози C_x . Для цього на осі ординат знаходять точку, що відповідає значенню D_x , проводять пряму лінію, паралельну осі абсцис, до перетину її з калібрувальною прямою. З точки перетину опускають перпендикуляр до осі абсцис і знаходять концентрацію розчину.

Концентрація досліджуваного розчину визначається за формулою

$$C = C_x \frac{50}{x} \text{ (моль/дм}^3\text{)}$$

де x – об'єм узятого для аналізу розчину, який під час визначення розбавили у мірній колбі до 50 мл.

Завдання для самостійної роботи

1. Який розчин називається нульовим?
2. З якою метою застосовують розчини порівняння?
3. Які вимоги висуваються до кювет в фотометричних методах аналізу?
4. Які правила поводження з кюветами до, під час, і після аналізу?
5. Що таке чутливість?
6. Що таке точність аналізу?
7. Якою є залежність забарвлення розчину і відповідного йому світлофільтру?
8. Від чого залежить чутливість і точність фотометричних методів аналізу?

Література

Основна:

1. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

2. Гождзінський С.М., Зайцев В.М., Калібабчук В.О., Рудковська Л.М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
3. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с. 56
4. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.

Додаткова

1. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов / Под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
2. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б., Кучкарев Е.А. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
3. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Уч. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
4. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.:Химия, 1984. – 168 с.
5. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ -2000, 2011. – 589 с.

Лабораторне заняття №3

Тема: Фотоколориметричне визначення загального вмісту ферум(II) і ферум(III) у воді

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички роботи на фотоколориметрі, сформувати чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

1. Фотометричне титрування

Практична частина:

Йони Феруму присутні у природних водах у вигляді сполук $Fe(II)$ і $Fe(III)$.

У підземних водах зустрічаються здебільшого сполуки заліза (II) (головним чином $Fe(HCO_3)_2$) стійкі у присутності розчиненої вугільної кислоти та за відсутності кисню.

Вміст йонів Феруму в підземних водах може досягати кількох десятків міліграмів на дециметр кубічний. З виходом підземних вод на поверхню, іони Fe^{2+} окислюються: здійснюється гідроліз солей заліза з утворенням гідроксиду заліза (III).

У поверхневих водах залізо знаходиться у вигляді органічних комплексних сполук, які забарвлюють воду у жовто-бурі відтінки, або у вигляді колоїдів та тонко дисперсних зависей $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeS тощо, що зумовлюють каламутність води.

Головним джерелом сполук заліза в поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання гірських порід, їх механічне руйнування та розчинення.

У річкових водах та водах прісних озер вміст заліза, як правило, не перевищує 1 мг/дм^3 ; у забарвлених болотних водах концентрація заліза значно збільшується. Якщо вміст заліза перевищує $0,3 \text{ мг/дм}^3$, органолептичні властивості води погіршуються: з'являється неприємний залізистий або в'язучий присмак, збільшується каламутність внаслідок утворення малорозчинного гідроксиду заліза (III).

Залізо – біологічно активний елемент, що суттєво впливає на інтенсивність розвитку фітопланктону та якісний склад мікрофлори у водоймі.

Підвищений вміст заліза у технічній воді неприпустимий для багатьох видів підприємств у зв'язку із погіршенням якості готової продукції та з можливістю розвинення в системах водопостачання залізобактерій. Розвиток залізобактерій стимулює процеси корозії, може призвести до закупорювання трубопроводів. Найбільша припустима концентрація заліза у питній воді, встановлена ДержСан- ПiН, — 0,3 мг/дм³.

Визначаючи вміст заліза у воді, використовують колориметричні методи аналізу із застосуванням ортофенантроліну, сульфосаліцилової кислоти, роданіду амонію або калію.

ISO 6332 встановлює фотометричний метод визначення заліза у природних та стічних водах із застосуванням ортофенантроліну. Метод придатний для визначення заліза у концентраціях від 0,01 до 5 мг/дм³. Більші концентрації заліза визначаються після відповідного розведення проби дистильованою водою. При визначенні загального заліза у пробу додають розчин солянокислого гідроксила- міну для відновлення заліза (III) у залізо (II). Малий термін зберігання розчину ортофенантроліну є недоліком цього методу.

Фотоколориметричне визначення загального вмісту ферум (II) і ферум(III) у воді

Обладнання і реактиви: колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2, колби мірні об'ємом 25 мл, піпетки на 1 мл, набір кювет, еталонні розчини.

Визначення загального вмісту Fe (II) та Fe (III) з тiоціанатом

Усі форми Феруму у нефільтрованій пробі води розчиняють у кислоті і окисненням переводять у Fe³⁺. У цій формі Ферум у кислому середовищі реагує з тiоціанат-іонами з утворенням комплексів криваво-червоного кольору:



Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації Fe³⁺ в інтервалі 0,05–4,0 мг/дм³. Тiоціанатні комплекси Fe³⁺ є нестійкими і тому інтенсивність їх забарвлення сильно залежить від концентрації SCN⁻ - іонів.

Через це при побудові калібрувального графіка та визначенні Fe³⁺ треба дотримуватись точно однакової концентрації тiоціанат-іонів. Чутливість методу становить 0,05мг Fe³⁺/дм³.

Визначенню заважають багато катіонів металів, наприклад Cu²⁺, Co²⁺, Bi³⁺, однак вони часто не знаходяться у природних водах або їх концентрація значно менша за концентрацію сполук Феруму.

Органічні речовини і стійкі комплекси Феруму розкладають випарюванням проби води з нітратною і сульфатною кислотами. Для цього 50см³ досліджуваної води випарюють з 1см³ концентрованої сульфатної і 1см³ концентрованої нітратної кислоти до появи густих білих парів. Після цього пробу розбавляють дистильованою водою до 50см³ і аналізують.

Методика визначення

У широкогорлу колбу на 200–250см³ вносять 50см³ добре перемішаної проби води, яка містить не більше 4,0мг Феруму в 1дм³. Якщо вміст Феруму у досліджуваній воді вищий, то беруть менший об'єм і розбавляють дистильованою водою до 50см³. Далі додають 2,5см³ розбавленої сульфатної кислоти (1:2), 2,5см³ розчину калій перманганату (с(¹/₅ KMnO₄)=0,02моль/дм³) і кип'ятять суміш протягом

3-5 хвилин доки не випарується приблизно 5см³ рідини. До гарячого розчину додають невеликими частками розчин щавлевої кислоти (с(¹/₂ H₂C₂O₄)=0,1моль/дм³) до знебарвлення вмісту колби.

Потім обережно додають розчин калій перманганату до повторної появи рожевого забарвлення. Якщо окиснений розчин каламутний, його після охолодження фільтрують і доводять об'єм до 50см³. Далі вносять розчин хлоридної кислоти (1:1) об'ємом 2,5см³, перемішують, додають 5см³ розчину калій чи амоній тiоціанату, знову перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі при λ= 500нм проти контролю на реактиви (холостої проби). Холоста проба містить всі компоненти крім досліджуваної води, замість якої береться відповідний об'єм дистильованої води.

За калібрувальним графіком знаходять вміст Феруму в досліджуваній воді.

Приготування стандартного розчину, що містить Fe^{3+} - іони, та побудова калібрувального графіка

Наважку 0,864г хімічно чистого кристалічного препарату залізо-амонійного галуни $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ вносять у мірну колбу на 1000cm^3 , додають 5cm^3 сульфатної кислоти ($d=1,84\text{г/см}^3$), розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1дм^3 . В 1см^3 отриманого розчину міститься $0,1\text{мг Fe}^{3+}$ - іонів.

Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на 50см^3 піпеткою вносять послідовно $0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0\text{см}^3$ стандартного розчину солі Феруму, у кожену колбу додають по 1см^3 розведеної (1:1) нітратної кислоти і по $5,0\text{см}^3$ розчину калій чи амоній тіоціанату ($w=20\%$). Дистильованою водою доводять об'єм до риски, перемішують і зразу ж колориметрують у кюветах з $t=10\text{мм}$ із світлофільтром $\lambda=500\text{нм}$ (синій світлофільтр).

За значеннями оптичної густини D будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення концентрації Fe^{3+} , а на осі ординат – величину D .

Вміст Феруму в досліджуваній воді в мг/дм^3 обчислюють за формулою :

$$c_x = \frac{a * 1000}{V * M \left(\frac{1}{1} \text{Fe}^{3+} \right)},$$

a – маса Fe^{3+} -іонів, знайдена за калібрувальним графіком, мг ; V – об'єм проби води, см^3 .

Визначення вмісту Феруму(III) розчинної форми у вигляді тіоціанатного комплексу проводять таким же чином, як і загального вмісту, але пробу води попередньо фільтрують, не обробляючи кислотами і перманганатом.

Завдання для самостійної роботи

1. У чому сутність фотометричного аналізу? Сформулюйте основний закон фотометрії. Визначте поняття – оптична густина розчину. В якому випадку вона лінійно залежить від концентрації розчину?
2. Охарактеризуйте принцип роботи на двопроменевому фотоколориметрі. Наведіть оптичну схему приладу. Методика виконання аналізу на ФЭК–56М?
3. Поясніть, які розчини називають еталонні, стандартні, контрольні, дослідні?
4. Що загальне і що відрізняється у приведених типах фотоелектроколориметрів? Правила проведення фотометричних вимірювань.
5. Обчисліть молярний коефіцієнт поглинання розчину купрум (II) аміаку, який містить $9,6\text{ мг/л}$ катіонів Cu^{2+} у кюветі товщиною 2 см , якщо оптична густина його дорівнює $0,127$.
6. Визначте концентрацію рутину (вітаміну Р) (у моль/л і мг/л), якщо оптична густина досліджуваного розчину дорівнює $0,780$, а стандартного розчину з молярною концентрацією $6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л станове $0,650$ за довжини хвилі 258 нм
7. ($M_{\text{рутин}} = 610\text{ г/моль}$).
8. Оптична густина розчину речовини у кюветі товщиною 3 см дорівнює $0,750$. Стандартний розчин, який містить 5 мг/л цієї речовини має оптичну густина $0,550$ у кюветі з товщиною 5 см . Обчисліть концентрацію розчину у мг/л .
9. Оптична густина розчину забарвленої сполуки Ферума, яка містить 1 мг/л Fe^{3+} у монохроматичному світлі у кюветі товщиною 3 см , дорівнює $0,450$. Обчисліть молярний коефіцієнт поглинання Fe^{3+} в цієї сполуці.
10. Визначте масову частку міді у 10 г зразка, 1 г якого розчинили у мірній колбі вмістом 100 мл . Оптична густина отриманого розчину у кюветі з товщиною шару 3 см складала $0,675$, а молярний коефіцієнт поглинання $4,5 \cdot 10^4$.

Література

Основна:

1. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
2. Гождзінський С.М., Зайцев В.М., Калібабчук В.О., Рудковська Л.М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
3. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с. 56
4. Пилипенко А.Т., Пятницький И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.

Додаткова

1. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов / Под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
2. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б., Кучкарев Е.А. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
3. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Уч. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
4. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.:Химия, 1984. – 168 с.
5. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ -2000, 2011. – 589 с.

Лабораторне заняття № 4

Тема: Визначення силікат-іонів фотоколориметричним методом

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувані навички роботи на фотоколориметрі, сформувані чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

1. Визначення катіонів фотоколориметричним методом
2. Визначення аніонів фотоколориметричним методом

Практична частина:

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

Головним джерелом сполук кремнію в поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання та розчинення кремневмісних мінералів. Природні силікати слід розглядати як солі полікремневих кислот складу $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x > y$). Склад природних силікатів визначається складними формулами.

Звичайно їх відображують у вигляді сполук оксидів елементів. До природних силікатів належить біла глина (каолін), азбест, слюда, польові шпати, яким відповідають формули

Каолін – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$
Азбест – $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ або $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$
Слюда – $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або $\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$
Польовий шпат – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ або $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$

Силікати, які містять у своєму складі алюмінії, зветься алюмосилікатами Силікати, які містять у своєму складі алюмінії, зветься алюмосилікатами.

Найпоширеніші гірські породи – граніт та гнейси – складаються з кристалів кварцу, слюди, польових шпатів. Під довгим впливом вуглекислого газу, води, повітря гірські породи вивітрюються, утворюючи ґрунти.

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

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

У поверхневих водах сполуки кремнію знаходяться в розчиненому, колоїдному та зваженому стані. Співвідношення цих форм визначається складом вод, температурою та рН розчинів.

Розчинені форми кремнію – це кремневі кислоти, продукти їх дисоціації, солі та органічні сполуки. Співвідношення між недисоційованою ортокремневою кислотою H_4SiO_4 та йоном H_3SiO_4^- залежить від рН:

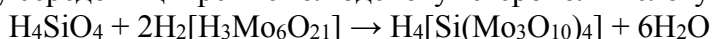
при рН = 7 концентрація H_4SiO_4 становить 99,9 %, а концентрація $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = 0,1$ %. При збільшенні рН до 10 $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$ зростає до 58,5 %, а $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ зменшується до 41,5 %.

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

Концентрація кремневої кислоти в поверхневих водах коливається сезонно.

Експериментальна частина

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



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

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

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

Реактиви:

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

Робочий розчин: 10 мл основного стандартного розчину розбавляють дистильованою водою. Концентрація отриманого розчину – 10 мг Si/л. При зберіганні в поліетиленовому посуді основний стандартний розчин стійкий на протязі декілька місяців.

2. Розчин молібдату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 8,3 г (х.ч.) молібдату амонію розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл.

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

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

Хід аналізу: 50 мл досліджуваної води поміщають в стакан чи колбу на 100 мл, додають 2 мл HCl, 3 мл розчину молібдату амонію та залишають стояти 15 хв.

Через 15 хв фотометриують на ФЕКУ в кюветах 5 см з синім світлофільтром ($\lambda = 410$ нм.). Колір розчину стійкий на протязі 40 хв.

Одночасно з серією визначень проводять «холостий» дослід: до 50 мл дистильованої води додають 2 мл HCl та 3 мл розчину молібдату амонію.

Оптичну густину «холостого» досліду вилучають з оптичної густини досліджуваної води.

Вміст кремнію в мг Si/л визначають за градувальним графіком.

Побудова градувального графіку

У ряд мірних колб ємністю 50 мл приливають стандартний робочий розчин з вмістом 10 мг Si/л 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл. Вміст кремнію в них відповідає: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг Si/л. Додають 2 мл розчину HCl та 3 мл розчину молібдату амонію, доводять об'єм до мітки, перемішують, залишають на 15 хв. Після цього вимірюють оптичну густину на ФЕКУ з синім світлофільтром. Оптичну густину «холостого» досліду вилучають з оптичної густини стандартних розчинів. Будують градувальний графік в координатах на осі абсцис – концентрація кремнію (C(Si), мг/л) та оптична густина D (вісь ординат).

Завдання для самостійної роботи

1. Вказати джерела надходження сполук кремнію до природних вод.
2. Як впливає рН природних вод на присутність тих чи інших форм кремнію?
3. Вказати межі вмісту кількості кремнію в природних водах. Як вони змінюються в різні сезони?
4. На якому принципі засновано визначення кремнію?
5. Який мінімальний вміст кремнію можна визначити фотометричним методом?
6. методом?

Література

Основна:

1. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
2. Гождзінський С.М., Зайцев В.М., Калібабчук В.О., Рудковська Л.М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
3. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с. 56
4. Пилипенко А.Т., Пятницький И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.

Додаткова

5. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов / Под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
6. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б., Кучкарев Е.А. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
7. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Уч. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
8. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.:Химия, 1984. – 168 с.

9. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ -2000, 2011. – 589 с.

Лабораторне заняття № 5

Тема: Визначення сульфат-іонів фотоколориметричним методом

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувані навички роботи на фотоколориметрі, сформувані чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

1. Визначення катіонів фотоколориметричним методом
2. Визначення аніонів фотоколориметричним методом

Практична частина:

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

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

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

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

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

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

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

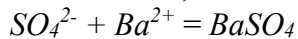
Прибори, посуд, реактиви: Фотоелектроколориметр (ФЕК); аналітичні терези; сушильна шафа; муфельна піч; склянка (250 – 300 см³); вимірювальний циліндр (10-25 см³); фарфоровий тигель; піпетки.

Розчини: барій хлорид $BaCl_2$ (5% і 10%); хлоридна кислота (1:5 та 0,1 н); калій сульфат (500 мг/дм³); плюмбум нітрат (0,05 н); дінатриєва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА, трилон Б) (0,05 н); етанол (96%), натрій гідроксид (4%), стандартний розчин K_2SO_4 (0,9073 г/дм³ та 0,02 н); аміачний буферний розчин з $pH = 10$.

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

Якісне визначення

Метод визначення SO_4^{2-} -іонів заснований на малій розчинності барій сульфату ($DPBaSO_4 = 1 \cdot 10^{-10}$), який кількісно випадає з розчину (у кислому середовищі) при додаванні барієвої солі до води, що містить йони SO_4^{2-}



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

Відсутність каламутності, опалесценція, вказує, що міститься < 5 мг SO_4^{2-} /л

Слабка каламутність (через n мін) 5-10 мг SO_4^{2-} /л

Слабка каламутність (відразу) 10-100 мг SO_4^{2-} /л

Сильна каламутність, що швидко осідає 100-500 мг SO_4^{2-} /л

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

Фотометричний метод

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

Хід визначення: До 10 см³ досліджуваної води додають 0,5 см³ хлоридної кислоти HCl (1:5) та 2 см³ розчину барій хлориду $BaCl_2$ (5%). Розчин перемішують і вимірюють світлопоглинання на фотоколориметрі (ФЕК) при $\lambda = 750$ нм в кюветах $l = 50$ мм. Вміст SO_4^{2-} -іонів визначають за градувальним графіком.

Для побудови градувального графіка готують серію стандартних розчинів із вмістом SO_4^{2-} -іонів 2,0-300 мг/л шляхом розведення основного стандартного розчину (SO_4^{2-} – 500мг/л). Основний стандартний розчин містить 0,9073 г K_2SO_4 в 1 дм³.

Робочий стандартний розчин K_2SO_4 готують розчиненням 100 мл основного розчину в дистильованій воді в мірній колбі (500 мл). 1 мл робочого стандартного розчину містить 100 мг SO_4^{2-} /л. В серію пробірок наливають відповідно 0; 0,2 мл; 0,5 мл; 0,7 мл; 1 мл; 2 мл; 5 мл; 7 мл робочого стандартного розчину, додають 0,5 мл HCl (1:5) та 2 мл розчину $BaCl_2$ (5%).

Доводять об'єм розчину в кожній пробірці до 10 мл дистильованою водою.

Вміст SO_4^{2-} -іонів відповідає 0; 2; 5; 7; 10; 20; 50; 70 мг SO_4^{2-} /л.

Вимірюють світлопоглинання розчинів та будують градувальний графік в координатах оптична густина – концентрація.

Якщо вміст сульфат-іонів більше ніж 100 мг/л, то досліджувану воду розводять відповідно дистильованою водою.

Приклад розв'язку задачі. Наважку сталі масою 0,2500 г розчинили в суміші кислот. Розчин розбавили у мірній колбі місткістю 100 см³. До 25см³ отриманого розчину додали для визначення титану пероксид водню, фосфорну кислоту, розбавили до 50,0 см³. Абсорбція отриманого жовтого розчину дорівнює 0,220. До іншої аліквотної 25,0 см³ додали 0,02000 мг титану і обробили аналогічно першому розчину. Абсорбція виявилася рівною 0,500. Чому дорівнює масова частка титану в сталі?

Розв'язок. Для визначення маси титану використаний метод добавок. У відповідності з основним законом світлопоглинання можна записати два рівняння:

$$A_x = \mathcal{E} C_x l;$$

$$A(X+C_{cm}) = \mathcal{E} (C_x + C_{cm}) l$$

Оскільки \mathcal{E} і l не змінюються при вимірюваннях першого і другого розчинів можна визначити C_x (фактично це буде число, що показує скільки міліграмів титану міститься в аналізованій пробі):

$$\frac{0,220}{0,500} = \frac{C_x}{C_x + 0,20}; C_x = 0,1571 \text{ мг}$$

Оскільки для аналізу взята аліквотна частина дорівнює $\frac{1}{4}$ від усієї проби, вміст титану дорівнює $m(\text{Ti}) = 0,1571 \times 4 = 0,6290$ мг.

Масову частку титану можна визначити з пропорції:

$$0,25 \cdot 100\% - 100\%$$

$$0,6290 - W_{\text{Ti}}$$

$$W_{\text{Ti}} = \frac{0,6290 \cdot 100}{250} = 0,25 \%$$

Завдання для самостійної роботи

1. Визначити вміст вольфраму в розчині, якщо значення його абсорбції становило 0,538. Для розчину з вмістом вольфраму 2,45 мг/л значення абсорбції дорівнювало 0,345.
2. Знайти товщину поглинаючого шару для фотометрування забарвленого розчину солі заліза з молярним коефіцієнтом світлопоглинання рівним $4,5 \times 10^3$ л/(моль \times см) при концентрації, рівній $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л розчину. Оптимальне значення оптичної густини $A=0,34$.
3. Абсорбція розчину при деякій довжині хвилі дорівнює 0,562. Розрахуйте пропускання цього розчину в %.

Література

Основна:

10. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
11. Гождзінський С.М., Зайцев В.М., Калібабчук В.О., Рудковська Л.М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
12. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с. 56
13. Пилипенко А.Т., Пятницький И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.

Додаткова

14. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов / Под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
15. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б., Кучкарев Е.А. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
16. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Уч. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
17. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.:Химия, 1984. – 168 с.
18. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ -2000, 2011. – 589 с.

Лабораторне заняття № 6

Тема: Визначення азоту в природних сполуках

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувані навички роботи на фотоколориметрі, сформувані чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях,

набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

Теоретична частина.

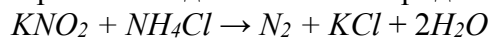
1. Визначення катіонів фотоколориметричним методом
2. Визначення аніонів фотоколориметричним методом

Практична частина:

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

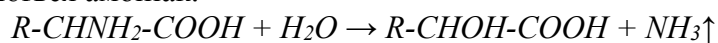
Кларк азоту у земної кори: 0,04 %(мас.). Азот за розповсюдженістю займає 18 місце. Приблизно половина азоту знаходиться в атмосфері, друга половина – в літосфері в формі різних мінералів. Неорганічні сполуки азоту не зустрічаються в природі в великих кількостях, крім «чилійської» натрієвої селітри $NaNO_3$.

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



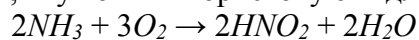
У вигляді складних органічних сполук – білків – азот входить до складу живих організмів. Перетворення, які відбуваються з білками у клітинах рослин та тварин, становлять основу усіх життєвих процесів.

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

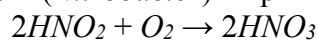


Гумусові речовини болотистих вод мають властивості відновлювати нітрати до йону амонію NH_4^+ . Нітрати та нітрити можуть бути відновленими до йону амонію також за допомогою сірководню та закисного заліза, крім цього, йон амонію часто попадає у водоймища з промисловими стічними водами.

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

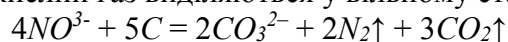


Процес нітрифікації не зупиняється на цьому, і в другій стадії під дією інших бактерій (*Nitrobacter*) нітрит-йони окиснюються до нітрат-іонів.



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

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



Але у природі існують процеси, які залучають вільний азот в біологічний кругообіг. Під дією електричних розрядів в атмосфері азот, реагуючи з воднем та киснем, утворює оксиди азоту та аміак, які разом з атмосферними водами потрапляють на земну поверхню. За

даними Є.С. Буркзера, середній вміст нітрат-іонів в атмосферних опадах є 1,70 мг/л, отже, атмосферні опади є найважливішим джерелом нітрат-іонів для поверхневих вод.

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

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

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

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

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

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

Експериментальна частина

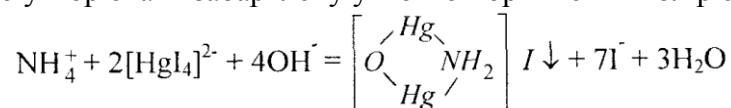
Фотометричне визначення йонів амонію з реактивом Несслера.

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

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

Принцип методу

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



Іодид оксодимеркуроамонію

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

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

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

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

Реактиви:

1. *Бідистильована вода безамоніачна:* Дистильовану воду перевірити на вміст амоніаку. Для цього до 5 мл води додати 0,1 мл реактиву Несслера. При виявленні амоніаку (з'являється жовтувате забарвлення) дистильовану воду пропустити крізь колонку з активованим вугіллям марки БАУ, катіонітом в H^+ -формі або кип'ятити в колбі до зменшення об'єму на 1/3. Перевірити на відсутність амоніаку і йонів амонію. На цій воді приготувати реактиви і її ж використовувати для розведення проби.

2. *Реактив Несслера* (використовують готовий розчин).

3. *Розчин сегнетової солі:* 50 г $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, ч.д.а., розчиняють у бідистильованій воді, об'єм доводять цієї ж водою до 100 мл і додають 0,2-0,5 мл реактиву Несслера. Розчин використовують після прояснення.

4. *Натрій гідроксид, 15% розчин:* 15 г $NaOH$, ч.д.а., розчиняють у 85 мл бідистильованої води.

5. *Стандартний розчин амоній хлориду, 100 мгN/дм³:* 0,382 г NH_4Cl ч.д.а., висушеного при 105-110°C, розчиняють у бідистильованій воді й доводять об'єм розчину до 1 л у мірній колбі.

6. *Робочий розчин хлориду амонію, 0,005 мгN/дм³:* 50 мл стандартного розчину NH_4Cl розводять бідистильованою водою до 1 л у мірній колбі.

Стандартний і робочий розчини NH_4Cl мають бути свіжоприготовленими.

Якісне визначення

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

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

Якісне визначення йонів NH_4^+

Забарвлення при розгляданні		Вміст NH_4^+ , мгN/дм ³
Збоку	Зверху	
Нема	Нема	< 0,05
Нема	Дуже слабо-жовтувате	< 0,1
Дуже слабо-жовтувате	Слабо жовтувате	< 0,25
Дуже слабо-жовтувате	Жовтувате	< 0,5
Світло-жовте	Жовте	< 2,5

Жовте	Інтенсивне бурувато-жовте	< 5,0
Мутне різко-жовте	Буре, розчин мутний	< 10,0

Підготовка до аналізу

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

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

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

Вміст йонів амонію (мгN/дм³) визначають за калібрувальним графіком.

Побудова градувального графіка

У мірні колби ємністю 50 мл внести 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл робочого стандартного розчину і довести об'єм до мітки безамоніачною водою. Розчини матимуть 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мгN/дм³. Далі виконати аналіз і фотометрувати, як при дослідженні проби води. За одержаними результатами будують градувальний графік, відкладаючи за віссю абсцис масові концентрації йонів амонію в мг/дм³, а за віссю ординат – відповідні значення оптичної густини (різницю між значеннями оптичних густин розчинів, які містять NH_4Cl і в яких немає NH_4Cl). Значення оптичної густини розчинів залежать від якості реактиву Несслера. Калібрувальний графік не є стабільним, тому його будують щоразу в день виконання аналізу.

Масова концентрація аміаку і йонів амонію C_x (мг/дм³) обчислюється за формулою

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

де C – концентрація йонів амонію, визначена за калібрувальним графіком, мг/дм³;

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

50 – об'єм стандартного розчину, мл;

k – коефіцієнт, який визначається за рівнянням

$$k = \frac{100 + 1 + V_{луг}}{100}$$

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

Приклад розв'язку задачі. Для визначення нікелю в каталізаторі гідрування жирів наважку каталізатора рівну 0,2150 г розчинили, довели до мітки в мірній колбі місткістю

200,0 см³. До 10,0 см³ цього розчину додали тартрат калію - натрію, аміак, персульфат амонію, диметилглюксим, підігріли протягом 5 хв., охолодили. За градувальним графіком визначили, що в аналізованому розчині міститься 2·1000 мг нікелю. Визначити масову частку нікелю в каталізаторі.

Рішення. За результатами вимірювань знайдено, що в 1/20 частини проби міститься 2·1000 мг Ni. Отже, у всій пробі вміст Ni дорівнює:

$$m_{Ni} = 20 \times 2,1 = 42 \text{ мг}$$

Масову частку нікелю можна визначити з пропорції
42мг - W_{Ni}:

$$W_{Ni} = \frac{42 \cdot 100}{215} = 19,53\%$$

Завдання для самостійної роботи

1. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання комплексу Cu, якщо абсорбція розчину, який містить 0,4000 мг Cu в 250 см³ при l = 1 см дорівнює 0,15.
2. Молярний коефіцієнт поглинання Pb з дитизоном при λ = 485 нм дорівнює 6,8 · 10⁴. чому дорівнює абсорбція розчину, який містить 3,0000 мкг PbO₂ в 5 см³ при вимірюванні в кюветі довжиною 1 см.

Література

Основна:

1. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
2. Гождзінський С.М., Зайцев В.М., Калібабчук В.О., Рудковська Л.М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
3. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с. 56
4. Пилипенко А.Т., Пятницький И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.

Додаткова

5. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов / Под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
6. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б., Кучкарев Е.А. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
7. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Уч. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
8. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.:Химия, 1984. – 168 с.
9. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ -2000, 2011. – 589 с.

Лабораторне заняття № 7

Тема: Фотоколориметричне визначення загального вмісту йоду в біологічному матеріалі

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувані навички роботи на фотоколориметрі, сформувані чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях,

набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

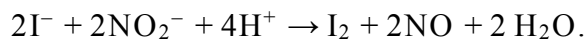
Теоретична частина.

1. Визначення катіонів фотоколориметричним методом
2. Визначення аніонів фотоколориметричним методом

Практична частина:

Йод широко поширений у природі елемент: у незначних кількостях він знаходиться в морській воді, земній корі, рослинних і тваринних організмах. У природних водах йод міститься переважно у вигляді йодидів. Йод відноситься до біогенних елементів, необхідних для нормального функціонування організму людини, однак у підвищених концентраціях він становить небезпеку для здоров'я. У природних водах і воді систем питного водопостачання вміст йоду може коливатися в межах від 0,005 до 1 мг/л. У зв'язку із цим особливу актуальність набуває контроль йоду у воді на рівні гігієнічного нормативу.

Даний метод призначений для визначення в мінеральних водах йодид-іонів при їх вмісті до 5 мг/л. Визначення ґрунтується на взаємодії йодид-іонів з натрій нітритом у кислому середовищі:



Йод, що утворюється під час реакції, екстрагують органічним розчинником і визначають його концентрацію фотометричним методом. Метод швидкий і простий у виконанні, доступний для проведення масових аналізів.

Виконання аналізу. У ділильну лійку ємністю 200 мл поміщають 100 мл аналізованої проби води, додають 2 мл сульфатної кислоти, приготовленої в об'ємному співвідношенні з водою (1:1), і декілька кристалів натрій нітриту. Вміст лійки перемішують, через 3 хв у лійку наливають 2 мл хлороформу (або тетрахлорметану) і вміст знову інтенсивно збовтують. Після розшарування рідини витяжку на основі хлороформу зливають в пробірку з притертою пробкою і знову екстрагують додаючи 2 мл хлороформу. Екстракцію повторюють доки витяжка не стане безбарвною. Загальний об'єм всіх витяжок доводять до 10мл.

Після поділу шарів розчин йоду в хлороформі зливають у пробірку з притертою пробкою для аналізу, а верхній водний шар відкидають. Одночасно готують холостий розчин, в який додають ті ж реактиви, а в якості проби використовують дистильовану воду. Оптичну густину розчинів вимірюють при довжині хвилі 520 нм стосовно холостого розчину в кюветах шириною 10 мм.

Одночасно визначають калібрувальну характеристику, яка показує залежність оптичної густини розчинів від вмісту в них йоду. Для цього готують стандартний робочий розчин калій йодиду з концентрацією йодид-іонів 0,01 мг/мл. Далі із стандартного розчину готують серію з 7 калібрувальних розчинів. Для цього в мірні колби ємністю 100 мл відбирають послідовно 0,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 і 50,0 мл стандартного робочого розчину калій йодиду. Об'єм доводять до 100 мл дистильованою водою і ретельно перемішують. Концентрація йодид-іонів в розчинах буде дорівнювати відповідно: 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 і 2,0 мг/л. Кожний розчин переносять у ділильну лійку, обробляють і аналізують аналогічно досліджуванним пробам води. Час від додавання останнього реактиву до вимірювання оптичної густини всіх проб повинний бути однаковим. Перед обробкою результатів необхідно аналізувати «холосту пробу» з дистильованою водою, щоб переконатися у відсутності забруднень.

Концентрацію йоду у воді в мг/л визначають по калібрувальній характеристиці. Обчислюють середнє арифметичне значення вмісту йоду – X в мг/л і визначають відносну різницю результатів двох паралельних вимірювань однієї проби, яка повинна відповідати вказаній нижче нерівності:

$$X_1 - X_2 \leq 0,01 \cdot d \cdot \bar{X},$$

де d – оперативний контроль збіжності, який дорівнює 25,9%.

Визначення молібдену

Молібден відноситься до небезпечних речовин: дозу в 10 мг молібдену прийнято вважати токсичною, а 50 мг – летальною. Однак щоб ці властивості виявилися, потрібно, щоб цей мікроелемент нагромадився в організмі людини в значній кількості. Наш організм не накопичує молібден, тому токсичність сполук молібдену є невисокою. Надлишок зустрічається, хоч і дуже рідко, а саме при вживанні харчових добавок, що містять цей мікроелемент, перенасиченості води або їжі молібденом, дефіциті міді в організмі або при контакті людини з молібденом в умовах виробництва. Через надлишок цього мінералу в організмі може виникнути сечокам'яна хвороба, анемія, лейкопенія. Надлишок молібдену не страшний, якщо його споживання в добу не перевищує 0,5 мг. До 10 мг у добу відбуваються незначні зміни у функціонуванні організму. При нестачі молібдену страждають анаболічні процеси, спостерігається ослаблення імунної системи людини. У більшості країн ГДК молібдену в питній воді становить 0,07...0,1 мг/л.

Фотоколориметричний метод визначення молібдену у водних розчинах ґрунтується на утворенні забарвленої в помаранчево-червоний колір комплексної сполуки п'ятивалентного молібдену з роданідом. Відновлення Mo^{6+} до Mo^{5+} здійснюють станум(II) хлоридом. Чутливість методу становить 2,5 мкг/л. Строк між відбором проби й виконанням аналізу повинен бути можливо коротким, тому що відібрані проби води, призначені для визначення молібдену, не консервують.

Приготування необхідних реактивів. Приготування стандартного розчину амоній молібдату. Наважку амоній молібдату – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 0,184 г розчиняють в гарячій дистильованій воді, переносять в мірну колбу ємністю 1 лі доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою: 1 мл цього розчину містить 100 мкг Mo^{6+} . Робочий розчин амоній молібдату, що містить 1 мкг/л іонів Mo^{6+} , готують розведенням стандартного розчину водою у співвідношенні 1:100.

Приготування 33%-го розчину калій-натрій виннокислового (сегнетової солі). Наважку $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 50 г розчиняють в 100 мл дистильованої води.

Приготування розчину станум(II) хлориду. Наважку $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 20 г розчиняють в 20 мл гарячої хлоридної кислоти густиною 1,19 г/мл і розбавляють дистильованою водою до 100 мл. Для стабілізації відновної дії в розчин додають декілька шматочків металевого олова.

Виконання аналізу. Для підвищення чутливості методу забарвлений молібденово-роданідний комплекс екстрагують у невеликий об'єм органічного розчинника. Аналіз складається із двох операцій: перша – видалення органічних речовин шляхом насичення досліджуваної води ізоаміловим спиртом; друга – екстракція розчинником роданідного комплексу молібдену.

Для видалення органічних речовин 100 мл досліджуваної води поміщають в ділильну лійку ємністю 250 мл. Потім у лійку додають 8...10 мл сульфатної кислоти (1:1) і по краплям розчин калій перманганат, який містить 0,1 г-екв/л KMnO_4 , до появи стійкого рожевого забарвлення, що не зникає протягом 5 хв. Після чого у лійку додають 2 мл суміші ізоамілового спирту з тетрахлорметаном (1:1). Розчин в лійці збовтують протягом 30 с і залишають в спокої до розділення шарів. Якщо шар органічного розчинника, видалений після екстракції в пробірку, залишається безбарвним, то приступають до другої операції. За наявності забарвленого шару екстракцію органічної речовини повторюють до одержання безбарвного шару.

Після видалення органічної речовини до розчину в ділільній лійці додають 2 мл 33%-го розчину сегнетової солі, 4 мл 25%-го розчину калій роданіду та 2 мл 20%-го розчину станум(II) хлориду. Після додання кожного реактиву вміст лійки перемішують. Потім додають з бюретки 5 мл суміші ізоамілового спирту і CCl_4 (1:1). Розчин струшують у лійці протягом 30 с і залишають для розділення шарів. Органічний шар зливають у пробірку і вимірюють його оптичну густину при довжині хвилі 470...480 нм, використовуючи кювету з товщиною робочого шару 10 мм.

Для готування стандартної шкали в мірні колби ємністю 100 мл відбирають 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0 мл робочого розчину молібдену, доводять об'єм дистильованою водою до мітки і обробляють так само, як досліджувану пробу води. Шкала стабільна протягом однієї доби за умови зберігання розчинів в темному місці. При побудові калібрувального графіку із значень оптичних густин досліджуваної води віднімають оптичну густину контрольної проби і одержані різниці наносять на графік напроти відповідних концентрацій молібдену. Потім із вимірюваної оптичної густини досліджуваної води віднімають оптичну густину контрольної проби.

Вміст молібдену у воді в мг/л визначають по формулі:

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

де C – вміст молібдену, знайдений по калібрувальному графіку, мкг; V – об'єм досліджуваної води, узятий для аналізу, мл.

Приклад розв'язку задачі. При фотометричному визначенні ванадію за методом добавок наважку сталі ($a_{ст}$) масою 0,5036 перевели в розчин і його обсяг довели до 50 см^3 . У дві мірні колби місткістю 50 см^3 відмірюють аликвотну частину розчину 2 см^3 , в одну з колб додають стандартний розчин ванадію ($a_v=0,0030$), потім в обидві колби пероксид водню. Розчини в колбах доводять до мітки, визначають абсорбцію аналізованого розчину $A_x=0,20$ і розчину з добавкою $A_{x+ст}=0,48$. Розрахувати вміст ванадію в сталі у % мас.

Рішення.

1. Знаходять вміст стандартного розчину ванадію $C_{ст}$ з урахуванням розбавлення:

$$C_{ст} = \frac{a_v}{V} = \frac{0,0030}{50,0} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$$

2. Обчислюємо вміст ванадію в розчині (C_x):

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} = 6 \cdot 10^{-5} \frac{0,20}{0,48 - 0,20} = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$$

3. Визначають кількість ванадію у взятій наважці з урахуванням розбавлення розчинів:

$$a_v = C_x \frac{50,0 \cdot 50,0}{20,0} = 4,28 \cdot 10^{-5} \frac{50 \cdot 50}{20,0} = 5,35 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

4. Розраховують процентний вміст ванадію в сталі:

$$\frac{a_v \cdot 100}{a_{ст}} = \frac{5,35 \cdot 10^{-3}}{0,5036} \cdot 100 = 1,06 \%$$

Завдання для самостійної роботи

1. Визначити концентрацію розчину солі заліза, якщо при його фотоелектроколориметруванні було одержане значення абсорбції $A=0,567$. Для еталонних розчинів солі заліза:

C , мг/л	2	4	6	8	10	12
A	0,162	0,333	0,502	0,666	0,842	0,985

2. Визначити концентрацію ртуті в розчині, якщо при фотоелектроколориметруванні розчину в кюветі товщиною 2 см значення оптичної густини становило 0,649. Молярний коефіцієнт світлопоглинання цього розчину $2,7 \times 10^4$ л/(моль × см).

Література

Основна:

1. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
2. Гождзінський С.М., Зайцев В.М., Калібабчук В.О., Рудковська Л.М. Основи аналітичної хімії. – Київ, 2002. – 141 с.
3. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. Аналітична хімія. – Київ: Здоров'я, 2003. – 296 с. 56
4. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – 845 с.

Додаткова

5. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова М.И. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов / Под ред. В.Б.Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
6. Гурецкий И.Я., Кузнецов В.В., Кузнецова Л.Б., Кучкарев Е.А. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
7. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Уч. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
8. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.:Химия, 1984. – 168 с.
9. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ -2000, 2011. – 589 с.

Лабораторне заняття № 8

Тема: Фотоколориметричне визначення вмісту білків

Мета: систематизувати та поглибити знання методів фізико-хімічного аналізу, поглибити уявлення про аналітичний сигнал, сформувати навички роботи на фотоколориметрі, сформувати чітке уявлення про послідовність дій при фотоколориметричних дослідженнях, набути навички роботи з лабораторним обладнанням, приладами; оволодіти методикою експериментальних досліджень.

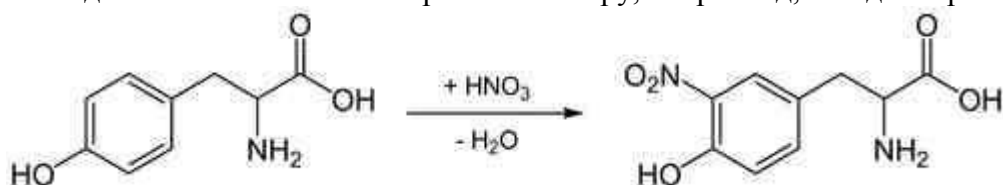
Теоретична частина.

1. Фотоколориметричне визначення органічних речовин

Практична частина:

Визначення вмісту білків у молоці

Визначення ґрунтується на ксантопротеїновій реакції – якісній реакції, суть якої полягає в обробці білків концентрованою HNO_3 , в результаті чого утворюються ароматичні похідні амінокислот жовтогарячого кольору, наприклад, похідні тирозину:



Виконання аналізу. У мірну пробірку ємністю 20 мл піпеткою відбирають 1 мл перемішаної проби молока, додають 9 мл 2%-го розчину NaOH, струшують і витримують 10 хв. В іншу пробірку ємністю 20 мл відбирають 1 мл отриманого розчину, додають 1 мл концентрованої нітратної кислоти густиною 1,43 г/мл, інтенсивно перемішують. Пробірку поміщують на 5 хв у киплячу водяну баню, після чого охолоджують на повітрі. Розчин набуває лимонно-жовтого забарвлення. Далі по стінці пробірки дуже акуратно додають 3 мл 15%-го розчину NH₄OH і 5 мл дистильованої води. Одночасно виконують два паралельних визначення.

Забарвлений у жовтогарячий колір розчин ретельно перемішують, фільтрують через папір «синя стрічка». Після чого вимірюють його оптичну густину відносно дистильованої води, користуючись синім світлофільтром (область світлопоглинання розчину знаходиться в діапазоні 420...440 нм). Оптимальну товщину поглинаючого шару вибирають так, щоб оптична густина становила ~0,45. За результатами паралельних вимірювань розраховують середню оптичну густину.

Масову частку білка в молоці (w , %) знаходять по формулі:

$$w = K \cdot D,$$

де D – оптична густина розчину; K – емпіричний коефіцієнт, який одержують при попередніх порівняльних визначеннях вмісту білка за методом К'ельдаля та за ксантопротеїновою реакцією, звичайно він дорівнює ~7,4%.

Приклад розв'язку задачі. Розрахувати мінімально визначену масу (в мг) заліза (III) по реакції з сульфосаліціловою кислотою в аміачному середовищі при використанні кювети з товщиною шару 5 см; об'єм забарвленого розчину дорівнює 5,0 см³; коефіцієнт молярного поглинання дорівнює 4000; мінімальна оптична щільність, яка вимірюється приладом, становить 0,01.

Рішення. Мінімально обумовлену концентрацію можна визначити з рівняння:

$$C_{\min} = \frac{A}{\varepsilon \cdot l},$$

підставивши в нього дані з умови задачі:

$$C_{\min} = \frac{0,011}{4000 \cdot \text{см}^3} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{см}^3$$

Мінімальну наважку визначають по рівнянню:

$$m = nM, \text{ де:}$$

m - маса речовини, г;

M - молярна маса даної речовини, г / моль;

n - число молів речовини;

$$n = cV,$$

$$\text{звідси: } m_{\min}(\text{Fe}^{3+}) = 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$$

Завдання для самостійної роботи

1. Наведіть методику визначення вмісту крохмалю, що ґрунтується на перетворенні амілози в оптично активну сполуку.
2. Наведіть методику фотоколориметричного визначення вмісту білків у молоці, що ґрунтується на ксантопротеїновій реакції.
3. Наведіть методику визначення вмісту цукрів, що ґрунтується на реакції їх окиснення до CO₂ розчином калій дихромату.

Основні:

1. Гаркович, О. Основи фізико-хімічних методів аналізу / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
2. Ломницька Я.Ф., Чабан Н.Ф. Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу в екологічних дослідженнях. Видавничий центр Львів. ун-ту ім. І. Франка. 2010. – 365 с.
3. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу. Видавничий центр Львів. ун-ту ім. І.Франка. 2008. – 361 с.

Додаткові

1. Ломницька Я.Ф.Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посіб. / Я.Ф.Ломницька, В.О. Василечко, С. І. Чихрій ; Львів. нац. ун-т імені Івана Франка, Львівська комерційна академія. – Львів : Новий Світ - 2000, 2011. – 589 с.
2. Подпала В.В., Стрижак С.В., Стрижак Д.О. Вміст йонів флуору у питних водах Полтавщини та його вплив на розвиток флюорозу / В.В. Подпала, С.В. Стрижак, Д.О. Стрижак // XI Менделєєвські читання : зб. наук. праць регіон. наук.-практ. конф., м. Полтава, 27 лютого 2018 р. . – Полтава : ПП Шевченко Р. Р., 2018. – С. 56-58.
3. Стрижак С.В., Стрижак Д.О. Сорбція йонів металів розчинами хітозану // С.В.Стрижак, Д.О.Стрижак Актуальні проблеми теорії і практики експертизи товарів : матер. між нар. наук.-практ. інтернет-конф. м. Полтава, 4–5 квітня 2019 р. : – Полтава : ПУЕТ, 2019. – С. 243–246.
4. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну В12 у продуктах харчування С.В. Стрижак, А.В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнар. наук.-практ.конф. / За загальною редакцією проф. Пилипенка С.В. — Полтава: Астроя, 2020. — С. 59-61.
5. Стрижак С.В., Куленко О.А. Аналітичні методи визначення нітратів / С.В. Стрижак, О.А. Куленко / Методика навчання природничих дисциплін у середній та вищій школі : XXVIII Каришинські читання : міжнар. наук.-практ. конф., м. Полтава 27–28 травня 2021 р. : зб. наук. праць – Полтава : Астроя, 2021. – С. 285-289.
6. Стрижак С.В., Куленко О.А. Результати дослідження забруднення нітратами питної води с. Грякове Чутівського району Полтавської області / С.В. Стрижак, О.А. Куленко / Хімія, біотехнологія, екологія та освіта : V Міжнар. наук.-практ. інтер.-конф., м. Полтава, 20-21 травня 2021 р. : зб. матер. – Полтава, 2021. – С. 90-92

Інформаційне забезпечення

1. <http://www.iupac.org/> Міжнародне товариство IUPAC
2. www.chem.msu.su - Інформаційна мережа CHEMNET.
3. <http://www.isi.bids.ac.uk>

4. <http://www.shef.ac.uk/~chem/chemdex/>
5. <http://www.chemconnect.com/library/journals/journals-j.html>
6. <http://www.ch.cam.ac.uk/ChemJournals.html>