

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет ім. В. Стефаника
Інститут природничих наук,
кафедра теоретичної і прикладної хімії
Ядлош@Верста О.М.

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА»
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

Івано-Франківськ- 2010

ЗМІСТ

ВСТУП

РОЗДІЛ 1. Визначення токсичних елементів в природних водах

1.1. Алюміній.....	5
1.2. Арсен.....	8
1.3. Берилій.....	10
1.4. Ванадій.....	12
1.5. Вісмут.....	13
1.6. Кадмій.....	14
1.7. Нікель.....	16
1.8. Ртуть.....	18
1.9. Свинець.....	20
1.10. Селен.....	21
1.11. Титан.....	22
1.12. Хром.....	24

РОЗДІЛ 2. Неорганічні сполуки

2.1. Борати.....	28
2.2. Йодиди.....	31
2.3. Озон.....	36
2.4. Фториди.....	37
2.5. Хлор.....	40
2.6. Радіонукліди.....	41
2.7. Стронцій-90.....	42
2.8. Цезій-137.....	46

ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗЧИК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК
Імені Василя Стефаника
Кафедра теоретичної і прикладної хімії

МЕТОДИЧНО-НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК
для виконання лабораторних робіт
АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

ІВАНО-ФРАНКІВСЬК-2010

УДК 628.33./ 35:66.0

ББК 6П7:6С9.3

Рекомендовано Вченою Радою Інституту природничих наук

Протокол №1 від 3.09.2009

Рецензенти: доктор хімічних наук , проф.. Гуцуляк Б.М., кафедра
теоретичної і прикладної хімії

Доктор біологічних наук проф.. Парпан В.І.

УКЛАДАЧ: доц., кандидат хімічних наук

кафедри теоретичної і прикладної хімії Ядлош*Верста О.М.

Лабораторний практикум «Аналітична хімія навколишнього середовища»:

Методичні вказівки до лабораторних робіт

ВСТУП

Тема: Підготовка і підбір матеріалів до видачі конспекту лекцій з аналітичної хімії навколишнього середовища.

Мета роботи: підготовка і збір матеріалів для видачі конспекту лекцій з аналітичної хімії навколишнього середовища. Частина II.

Актуальність теми: При досить високих вимогах до знань студентів-хіміків наявна програма не дозволяє розширити та поглибити цей курс через обмеження кількості годин, що відводяться для нього. На заваді самостійному оволодінні цими знаннями постає такий фактор, як перевантаження наявної літератури необов'язковими, зайвими для студента-хіміка даними. Це й обумовило підбір матеріалу для створення конспекту лекцій з аналітичної хімії навколишнього середовища.

Об'єкти дослідження: навколишнє середовище, його характеристика, за вмістом і зміною хімічних інгредієнтів та методи їх дослідження.

Предмет дослідження: вивчення хімічних інгредієнтів в поверхневих водних ресурсах.

Практична новизна: вперше удосконалено та розроблено стислий посібник, який містить всі розділи з курсу аналітичної хімії для студентів спеціальності "Хімія", "Агрохімія" та "Біологія".

РОЗДІЛ 1. Визначення токсичних елементів в природних водах

1.1. Алюміній

Алюміній в природних водах визначають фотометричним методом з органічними реагентами — алюміноном та оксихіноліном. Для визначення розчинених форм алюмінію пробу води фільтрують одразу після відбору. Потім профільтровану пробу консервують, додаючи 5 мл концентрованої соляної кислоти на 1 л води.

Фотометричне визначення з алюміноном

Амонійна сіль ауринтрикарбонної кислоти (алюмінон) утворює з іонами алюмінію комплекс, колоїдні розчини якого забарвлені у яскраво-червоний колір. Склад комплексу відповідає відношенню алюмінон:алюміній = 1:1. Утворення комплексної сполуки залежить від температури, довготривалості реакції та від концентрації водневих іонів. Колоїдний розчин стабілізують додаванням желатини. Коли немає речовин, що заважають аналізу, цим методом можна визначити до 0.05 мг А1/л.

Визначенню алюмінію з алюміноном заважають іони заліза, фториди, поліфосфати, сірководень, хлор, забарвлені речовини і каламутність води. Залізо маскують тіогліколевою кислотою. При концентрації хлоридів понад 0.5 мг/л їх усувають випарюванням 50 мл проби води у платиновій чашці досуха. До залишку додають 2 мл концентрованої сірчаної кислоти і знову випарюють. Залишок обробляють 2-5 мл концентрованої соляної кислоти, випарюють досуха, розчиняють у 10 мл гарячої дистильованої води, підкисленої кількома краплями HCl, і розчин відфільтровують у мірну колбу на 50 мл. Залишок у чашці знову нагрівають з 1 мл концентрованої HCl і фільтрують у ту ж колбу. Чашку і фільтр промивають гарячою дистильованою водою. Охолоджений фільтрат у колбі доводять до риски і перемішують. Щоб знешкодити вплив сульфідів використовують їх окиснення, кип'ятять пробу з 3-% розчином пероксиду водню.

Залишковий хлор при концентрації понад 0.5 мг/л видалають

додаванням тіосульфату натрію.

Забарвлені і каламутні проби води перед аналізом мінералізують. Для цього пробу води випарюють з 2-3 мл концентрованої сірчаної кислоти і знову випарюють до сухого залишку, який потім обробляють 10 мл дистильованої води і 1 мл концентрованої соляної кислоти. Потім фільтрують через фільтр, збирають фільтрат у мірну колбу і розбавляють його до первісного об'єму проби.

Методика визначення. У колбу на 250 мл переносять 50 мл проби води, яка містить 0.001-0.05 мг алюмінію, і в разі необхідності її попередньо розбавляють або випарюють. Додають краплину 1% водного розчину п-нітрофенолу і розчин аміаку (1:1) до появи жовтого кольору, потім по краплях соляну кислоту (1:1) до зникнення забарвлення і послідовно приливають 1 мл 30%-го розчину лимонної кислоти і 2 мл 1% свіжовиготовленого розчину тіоглікової кислоти. Розчин старанно перемішують, додають 10 мл розчину алюмініону в буферній суміші і ставлять колбу на 15 хв на киплячу баню. Після охолодження розчин переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до риски водою і перемішують. Через 25 хв вимірюють оптичну густину розчину при 525 нм і за градувальним графіком знаходять вміст алюмінію.

Для побудови градувального графіка у ряд мірних колб на 50 мл відбирають 0; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мл стандартного розчину алюмокалієвого галуну з концентрацією 0.001 мг Al/мл і доводять до 50 мл дистильованою водою. Одержані розчини відповідають вмісту алюмінію 0; 0.002; 0.005, ... 0.050 мг.

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

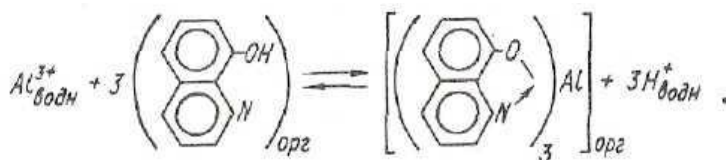
$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість алюмінію, знайдена за градувальним графіком, мг;

V — об'єм проби води, мл.

Екстракційно-фотометричне визначення з 8-оксихіноліном

Іони алюмінію у слабкокислому середовищі при рН 4.35-4.5 реагують з 8-оксихіноліном з утворенням нерозчинної у воді жовтої сполуки, яка розчиняється у хлороформі:



Оптична густина забарвленого екстракту комплексної сполуки при 390 нм пропорційна концентрації алюмінію.

Забарвлені органічні речовини, які екстрагуються хлороформом, видаляють попередньою обробкою проби води цим же розчинником.

Визначенню алюмінію за допомогою оксихіноліну заважає залізо. Іони заліза (II) окиснюють у залізо (III) персульфатом амонію і відділяють екстракцією хлороформом при рН 1.8-2.0, а оксихінолят алюмінію при цьому залишається у водній фазі. Одночасно з іонами заліза (III) екстрагується також і мідь.

Методика визначення. У ділильну лійку вносять 100 мл проби води, яка містить 0.005-0.5 мг/л алюмінію, додають 0.1-0.2 г персульфату амонію і перемішують до повного його розчинення. Розчин нейтралізують 0.1 моль/л розчином соляної кислоти або гідроксиду натрію. Потім ще додають розчин соляної кислоти до створення рН 1.7-2.0. Додають 1.5-2 мл 2% розчину оксихіноліну в хлороформі, збовтують протягом 3 хв і відокремлюють хлороформний розчин оксихіноляту заліза (III). Для повного відділення заліза екстракцію повторюють ще 1-2 рази до повного зєбарвлення екстракту. У ділильну лійку до водної фази, з якої відокремили залізо, додають 5-6 мл 2% розчину оксихіноліну у хлороформі і 10 мл оцтового буферного розчину з рН 4.5 і екстрагують, після чого залишають стояти 1-2 хв. Після розділення фаз хлороформний екстракт оксихіноляту алюмінію

фільтрують у мірну колбу на 25 мл через паперовий фільтр для відокремлення води. Екстракцію повторюють ще двічі, приливаючи по 2.5-3 мл хлороформного розчину реагенту. Об'єднані екстракти доводять хлороформом до 25 мл, перемішують, переносять у кювету з товщиною шару 1 см або більше і вимірюють оптичну густину проти холостої проби. За градууювальним графіком знаходять вміст алюмінію.

Градууювальний графік будують з урахуванням об'ємів розчину проби води та екстракту, молярного коефіцієнта поглинання (α) розчину комплексу алюмінію з оксихіноліном, товщини шару кювет (l) у системі координат "оптична густина екстракту (A) — вміст алюмінію в екстракті, мг".

Концентрацію алюмінію у воді, мг/л (C_x), обчислюють за формулою

$$C_x = \alpha \cdot V_1 \cdot 1000 / V \cdot V_2$$

де α — кількість алюмінію, знайдена за градууювальним графіком, мг;

V — первинний об'єм води, взятий для аналізу, мл;

V_1 — об'єм хлороформного екстракту із проби, мл;

V_2 — об'єм хлороформного екстракту при калібровці, мл. Якщо $V_1 = V_2$, то формула для розрахунку має вигляд

$$C_x = \alpha \cdot 1000 / V$$

При інших концентраціях алюмінію відповідно змінюють об'єм проби води або товщину шару кювети для вимірювання оптичної густини.

1.2. Арсен

Щоб визначити арсен в природних водах застосовуються фотометричний метод з діетилдитіокарбамінатом срібла. Проби води консервують додаванням 5 мл концентрованої соляної кислоти на 1 л. Результати визначення наводять у міліграмах арсену в 1 л води.

Метод ґрунтується на відновленні арсену воднем у присутності йодиду калію і хлористого олова до арсену AsH_3 , який поглинається

хлороформним розчином ефедрину і діетиддитіокарбамінату срібла. При цьому утворюється забарвлена у червоний колір комплексна сполука. Оптичну густина розчинів вимірюють при 540 нм.

Чутливість методу становить 10 мкг As/л, що дає можливість визначати арсен нижче рівня ГДК. (0.05 мг As/л).

Визначення арсену проводять у приладі, зображеному на рис. 1.

Визначенню арсену заважають сірководень, який знебарвлює комплекс, і сурма при концентрації понад 0.01 мг/л. Сірководень поглинають шматочком вати, змоченої нітратом свинцю, яку вміщують у трубку 3 приладу. Впливом сурми можна нехтувати, тому що вона міститься в природних водах у дуже малих концентраціях.

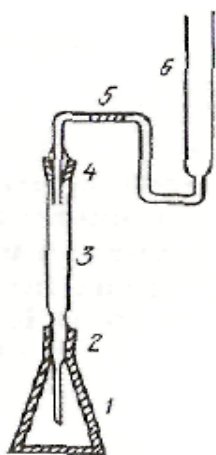


Рис. 1. Прилад для фотометричного визначення арсену: 1 – реакційна колба; 2,4 – шліф; 3 – скляна трубка з шліфом; 5 – з'єднувальна трубка; 6 – поглинальна трубка.

Методика визначення. У конічну колбу 1 приладу переносять 100 мл проби води. Приливають 15 мл концентрованої соляної кислоти, додають 6 мл 15% свіжоприготовленого розчину йодиду калію, 0.5 мл 40% розчину хлориду олова (II) у концентрованому розчині соляної кислоти, перемішують і залишають протягом 15 хв для відновлення As (V) до As (III). У трубку 3 приладу вміщують вату, змочену 10% розчином ацетату свинцю, у трубці 6 розміщують 5-6 скляних кульок для кращого поглинання арсену і наливають 2 мл хлороформного поглинального розчину карбамінату срібла і ефедрину. Після цього з'єднують всі частини приладу. У реакційну колбу і додають 5 г металевого цинку (~ 10 гранул) і одразу ж приєднують до останньої частини приладу. Реакцію відновлення і поглинання ведуть протягом 1 години, після чого хлороформний розчин переносять у кювету з товщиною шару 0.5 см і вимірюють оптичну густина при 540 нм.

Вміст арсену знаходять за градуювальним графіком. Для його побудови

у реакційну колбу 1 приливають 0; 1; 2; 5; 10; 20 і 30 мл стандартного сірчаноокислого розчину арсеніту натрію з концентрацією 1 мкг As/мл. Далі додають бідистильовану воду до 100 мл і одержують розчин з концентрацією арсену відповідно 0; 10; 20; 50; 100; 200; 300 мкг As/л. За одержаними результатами оптичної густини залежно від концентрації арсену будують градувальний графік.

Концентрацію арсену, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = C \cdot 100/V \cdot 1000$$

де C — концентрація, знайдена за градувальним графіком, мкг/л;

100 — об'єм стандартних розчинів, мл;

V — об'єм проби, мл.

1.3. Берилій

Берилій належить до надзвичайно токсичних металів. Визначають його фотометричним методом з берилоном III і з алюміноном. Для запобігання сорбції сполук берилію на стінках посуду проби води після відбору підкислюють до $pH \approx 2.0$, вводячи 1.5 мл концентрованої сірчаної кислоти на 1 л проби. Результати аналізу виражають у мкг Be/л.

Фотометричне визначення з берилоном III

Берилон III (4[(4-діетиламіно-2-оксифеніл)азо]-5-оксинафталін-2,7-дисульфокислота) утворює з іонами берилію у нейтральному або слабколужному середовищі розчинний у воді комплекс малинового кольору, який поглинає світло при 530 нм. Чутливість методу становить 40 мкг Be/л.

Розчин самого реагенту забарвлений в оранжево-коричневий колір, тому при вимірюванні оптичної густини досліджуваного розчину необхідно вводити відповідну кількість реагенту у розчин для порівняння. Селективність визначення значно підвищується, якщо проводити аналіз при $pH 13$.

Методика визначення. Переносять 25 мл або менший об'єм підкисленої до $pH 2-3$ проби води у мірну колбу на 50 мл. Вміст берилію у пробі не повинен перевищувати 10 мкг. Приливають 2.5 мл розчину суміші

маскувальних реагентів (у 80 мл дистильованої води розчиняють 10 г комплексону III, додають 6 мл триетаноламіну і розбавляють до 100 мл), 2 мл 10 % розчину гідроксиду натрію, перемішують і залишають на 5 хв. Далі додають 10 мл 0.02% берилону III, виготовленого на 0,01% розчині гідроксиду натрію, розбавляють дистильованою водою до риски, перемішують і через 10 хв вимірюють оптичну густину при 530 нм відносно розчину холостого досліду. За градуовальним графіком знаходять вміст берилію у пробі.

Для побудови градуовального графіка у мірні колби на 50 мл вносять 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5; 5.0 мл стандартного розчину сульфату берилію з концентрацією 2 мкг Ве/мл, що відповідає вмісту берилію 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 мкг, і доводять до 25 мл дистильованою водою. Далі проводять визначення берилію відповідно до методики і будують градуовальний графік.

Концентрацію берилію, мкг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість берилію, знайдена за градуовальним графіком, мкг;

V — об'єм проби води, мл.

Фотометричне визначення з алюміноном

Іони берилію утворюють з алюміноном лак червоного кольору, і для стабілізації колоїдного розчину вводять желатину. Оптичну густину розчину вимірюють при 515 нм. Чутливість визначення становить 50 мкг Ве/л.

Завдяки комплексону III визначенню не заважають іони алюмінію, заліза, кобальту, міді, нікелю, титану (до 50 мкг), а також цинку, цирконію, свинцю, мангану, молібдену, вольфраму, хрому (III) і вісмуту.

Методика визначення. Якщо у пробі води містяться органічні речовини, то її обробляють азотною або сірчаною кислотою. Відбирають 50 мл проби або менший об'єм, у якому міститься не більше 20 мкг берилію, і переносять її у мірну колбу на 100 мл. В інші такі ж колби вносять 0.5; 1.0; 2.0 мл стандартного розчину сульфату берилію з концентрацією 10 мкг

Be/мл. В кожну колбу додають по 2 мл 2.5% розчину комплексону III і розбавляють дистильованою водою приблизно до 75 мл, приливають 15 мл буферного розчину, який містить алюмініон, і доводять дистильованою водою до риски. Розчини ставлять у темне місце на 20 хв і, якщо необхідно, фільтрують їх і вимірюють оптичну густину при 515 нм у кюветах з товщиною шару 5 см. З використанням стандартних розчинів будують градувальний графік, за яким знаходять вміст берилію у пробі. Концентрацію берилію у мкг/л (C_x) розраховують:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість берилію, знайдена за градувальним графіком, мкг;

V — об'єм проби води, мл.

1.4. Ванадій

У природних водах ванадій визначають екстракційно-фотометричним методом з використанням *N*-бензоїл-*N*-фенілгідроксиламіну (БФГА).

Іони ванадію (V) утворюють з БФГА у сильноокислому середовищі (2-10 моль/л HCl) комплексну сполуку фіолетового кольору складу $V_2O_3[C_6H_5CO(C_6H_5)NO]_4$, яка розчиняється у хлороформі. Оптичну густину неводного розчину вимірюють при 546 нм. Чутливість методу становить 0.05 мг V /л. Визначенню не заважають великі кількості (20-40 мг) алюмінію, заліза (III), кобальту, мангану, нікелю, торію, міді та ін. Заважають молібден (VI), титан, цирконій, азотна кислота при концентрації понад 1 моль/л та сильні окисники і відновники.

Методика визначення. Відбирають такий об'єм природної води, щоб у ній містилося 20-200 мкг ванадію, додають до неї 2 мл 10% розчину персульфату амонію і нагрівають протягом 45 хв при температурі, близькій до температури кипіння для окиснення ванадію до п'ятивалентного стану. Розчин охолоджують і переносять у ділильну лійку, приливають 40 мл соляної кислоти (2:3), 15 мл 0.1% розчину БФГА у хлороформі і збовтують протягом 1 хв. У мірну колбу на 50 мл вносимо невелику кількість безводного Na_2SO_4 (для осушування хлороформу), сюди ж зливають

хлороформний шар. Екстракцію повторюють кілька разів до знебарвлення хлороформу, додаючи по 10 мл розчинника, і збирають екстракти у ту ж саму мірну колбу. Об'єм доводять до риски хлороформом і вимірюють оптичну густину при 546 нм по відношенню до розчину холостого дослід з дистильованою водою.

Вміст ванадію знаходять за градувальним графіком. Для його побудови відбирають 0; 2; 4; 6; 8; 10; 15; 20 мл стандартного розчину ванадату амонію з концентрацією 0.010 мг V/мл, розбавляють дистильованою водою до 50 мл і далі діють відповідно до методики.

Концентрацію ванадію, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість ванадію, знайдена за градувальним графіком, мг;

V — об'єм проби води, мл.

1.5. Вісмут

Вісмут в природних водах визначають фотометричним методом з тіокарбамідом, який координується через донорні атоми сірки.

Іони вісмуту утворюють з тіокарбамідом у кислому середовищі розчинний катіонний комплекс жовтого кольору складу $[\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_9]^{3+}$. Оптичну густину розчину вимірюють при 470 нм. Чутливість методу становить 0.05 мг Ві в пробі води, відібраній для аналізу.

Визначенню вісмуту заважають іони платинових металів, сурма та телур, але ці метали зустрічаються в природних водах дуже рідко. Крім цього визначенню також заважає залізо, та вплив його можна усунути відновленням аскорбіновою кислотою.

Методика визначення. Пробу води об'ємом не більше 30 мл, яка містить до 0.25 мг вісмуту, переносять у мірну колбу на 50 мл. При малій концентрації вісмуту пробу попередньо підкислюють азотною кислотою і випаровують до 25-30 мл. Далі додають 7 мл розбавленої азотної кислоти (1:1), 2 мл 2% розчину аскорбінової кислоти, 10 мл 9% розчину тіокарбаміду, доводять дистильованою водою до риски і перемішують.

Оптичну густину вимірюють при 470 нм і за градувальним графіком знаходять вміст вісмуту.

Для побудови градувального графіка у мірні колби на 50 мл вносять 0; 0.5; 1; 5; 10; 15; 20; 25 мл стандартного розчину солі вісмуту з концентрацією 0.1 мг Ві/мл, що відповідає вмісту 0.05; 0.1; 0.5; 1; 1.5; 2.0; 2.5 мг вісмуту, і далі продовжують, як описано вище у методиці аналізу. За одержаними даними будують градувальний графік.

Концентрацію вісмуту, мг/л (C_x), знаходять за формулою:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість вісмуту, знайдена за градувальним графіком, мг;

V – об'єм проби, мл.

1.6. Кадмій

Для визначення кадмію у всіх типах вод застосовують екстракційно-фотометричний метод з дитизоном, який дозволяє визначити його вміст від сотих часток міліграма до цілих в 1 л проби. Можна ще застосовувати для визначення кадмію і полярографічний метод, але це вже при концентраціях від 0.01 до 1 мг/л

У нейтральному і лужному середовищах кадмій адсорбується на стінках посуду, тому пробу води необхідно консервувати додаванням 0.5 мл концентрованої азотної кислоти на кожні 100 мл проби. Результати аналізу виражають у мг Cd/л.

Екстракційно-фотометричне визначення з дитизоном

Іони кадмію взаємодіють з дитизоном з утворенням комплексної сполуки, забарвленої у малиново-рожевий колір, яка екстрагується тетрахлоридом вуглецю.

Визначенню кадмію заважають органічні речовини, які утворюють стійку емульсію у чотирхлористому вуглеці. Їх руйнують кип'ятінням проби з персульфатом амонію протягом 20-25 хв. Для запобігання окиснення дитизону киснем повітря застосовують гідроксиламін.

Методика визначення. У конічну колбу на 1 л переносять 0.5 л або

інший об'єм проби води, підкислюють 10 мл 6 моль/л розчином соляної кислоти, додають 0.5 г персульфату амонію, вставляють у горло колби пробку-холодильник, нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом 20-25 хв. Пробу охолоджують, переносять у ділильну лійку на 1 л, приливають 2 мл 1% розчину солянокислого гідроксиламіну, 1 мл цитрату натрію (50 г $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 50 мл бідистиляту і додають 25% розчин аміаку до рН 8-9), 2 мл 1% розчину диметилглюксиму в етанолі і нейтралізують по метиловому червоному 12.5% розчином аміаку до жовтого забарвлення індикатора. Потім додають ще 3 мл аміаку, 5 мл 0.05% розчину дитизону у CCl_4 і збовтують 2 хв. Зливають CCl_4 у другу лійку, а до водної фази знову приливають 5 мл дитизону і повторюють екстракцію доти, доки колір нової порції дитизону не буде змінюватися. Об'єднані екстракти промивають двічі невеликими порціями бідистиляту і реекстрагують кадмій, збовтуючи органічний шар двічі з 4 мл 0.01 моль/л розчином соляної кислоти протягом 3 хв. Об'єднані водні розчини промивають 10 мл чистого тетраклориду вуглецю. До одержаного водного розчину приливають 5 мл 25% розчину гідроксиду натрію і екстрагують кадмій 0.005% розчином дитизону у CCl_4 , додаючи останній порціями по 2 мл і збовтуючи суміш протягом 2 хв. Екстракцію повторюють до одержаної фракції дитизону, колір якої не змінюється.

Усі екстракти збирають у ділильну лійку і промивають 10 мл бідистиляту, збовтуючи їх протягом 2 хв. Водний шар відкидають, а екстракт переносять у мірну колбу на 25 мл і доводять до риски чотирьохлористим вуглецем. Оптичну густину екстрактів вимірюють при 540 нм у кюветі з товщиною шару 3 см по відношенню до чистого розчинника.

Вміст кадмію знаходять за градуювальним графіком, для побудови якого у конічні колби на 1 л вносять 0.0; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0 та 10.0 мл стандартного розчину хлориду кадмію з концентрацією 1 мкг Cd/мл і розбавляють до 500 мл бідистилятом. Вміст кадмію в одержаних розчинах становить 0.0; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0 мкг.

Далі проводять визначення кадмію, як описано в методиці.

Концентрацію кадмію, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha/V$$

де α — кількість кадмію, знайдена за градувальним графіком, мкг;

V — об'єм проби води, мл.

Полярографічне визначення

Іони кадмію відновлюються на ртутному краплинному електроді на фоні 1 моль/л NH_3 та 1 моль/л NH_4Cl при потенціалі — 0.81 В відносно насиченого каломельного електроду. Чутливість визначення становить 0.05 мг Cd/л.

Методика визначення. В мірну колбу на 50 мл вносять 25 мл проби води з концентрацією кадмію 0.05-1.25 мг/л. При менших концентраціях кадмію відбирають більший об'єм проби води у фарфорову чашку, додають 1 мл концентрованої соляної кислоти і випаровують на водяній бані досуха. Сухий залишок змочують соляною кислотою, розчиняють у 25-30 мл дистильованої води і переносять у мірну колбу на 50 мл.

Одержаний розчин нейтралізують аміаком по метиловому оранжевому, додають 10 мл електроліту (267 г NH_4Cl розчиняють у 300 мл концентрованого розчину аміаку і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л), 1 мл 0.5% розчину желатини і 1 мл насиченого розчину сульфату натрію. Доводять об'єм дистильованою водою до риски і перемішують. Одержаний розчин вводять у полярографічну комірку і знімають вольтамперну криву в інтервалі потенціалів від — 0.4 до — 0.9 В. Вимірюють висоту хвилі з потенціалом напівхвилі — 0.81 В. Вміст кадмію знаходять за градувальним графіком.

Для побудови графіка в мірні колби на 50 мл вносять 0; 1; 2; 4; 6; 10; 15; 20; 25 мл стандартного розчину сульфату кадмію з концентрацією 0.05 мг Cd/мл. Вміст кадмію в цих розчинах відповідно 0; 0.05; 0.10; 0.30; 0.50; 0.75; 1.00; 1.25 мг. Градувальний графік будують в координатах "висота полярографічної хвилі (мм) — вміст кадмію (мг)".

Концентрацію кадмію, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість кадмію, знайдена за градувальним графіком, мг;

V — об'єм проби, мл.

1.7. Нікель

Нікель в природних водах визначають фотометричним методом з диметилгліоксимом при його концентрації 0.2-5 мг/л або полярографічним — при концентрації 0.01 мг/л і вище. Проби консервують додаванням 2-5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л води. Для визначення нікелю у розчиненій і нерозчиненій формах пробу води перед консервацією фільтрують і визначають нікель у нефільтрованій та профільтрованій пробах відповідно. При наявності у воді ціанідів пробу не консервують.

Результати аналізу виражають у мг Ni/л.

Фотометричне визначення з диметилгліоксимом

Іони нікелю у слабкоамонійному середовищі в присутності окисника реагують з диметилгліоксимом з утворенням розчинної комплексної сполуки, забарвленої у червоний колір. Склад комплексу відповідає співвідношенню компонентів Ni^{2+} : диметилгліоксим: окисник = 1:2:2.

Утворюється сполука, у якій нікель має ступінь окиснення +3. Оптичну густину розчину забарвленого комплексу вимірюють при 540 нм.

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

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

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

Методика визначення. У мірну колбу на 100 мл переносять 50 мл проби, яка містить 0.01-0.25 мг нікелю. Додають 10 мл насиченого розчину бромиду і розчин перемішують. Після цього приливають 12 мл концентрованого розчину аміаку, 4 мл 1.2% водного розчину диметилгліоксиму і доводять дистильованою водою до риски. Одночасно проводять холостий дослід з 50 мл дистильованої води. Вимірюють оптичну густину розчину по відношенню до холостого при 540 нм. За градууювальним графіком знаходять концентрацію нікелю.

Для побудови градууювального графіка у мірні колби на 100.0 мл вносять 0; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50 мл розчину сульфату нікелю з концентрацією 0.005 мг Ni/мл, розбавляють до 50 мл і далі діють, як описано вище. Вміст нікелю в стандартних розчинах становить відповідно 0; 0.010; 0.025; 0.050; 0.100; 0.150; 0.200; 0.250 мг.

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

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість нікелю, знайдена за градууювальним графіком, мг;

V — об'єм проби води, мл.

Полярграфічне визначення

Іони нікелю відновлюються на ртутному краплинному електроді до металу на фоні суміші і моль/л NH_3 та 1 моль/л NH_4Cl при потенціалі — 1.09 В відносно насиченого каломельного електрода. Чутливість визначення становить 0.01 мг Ni/л.

Методика визначення. В мірну колбу на 50 мл вносять 25 мл проби води з вмістом нікелю 0.1-2.5 мг/л. Полярограму знімають у межах потенціалів від — 0.8 до — 1.4 В. Вимірюють висоту полярграфічної хвилі, яка має потенціал півхвилі — 1.09 В. Концентрацію нікелю знаходять за градууювальним графіком, для побудови якого в ряд мірних колб на 50 мл вносять 0; 1; 2; 4; 6; 10; 15; 20; 25 мл стандартного розчину сульфату нікелю з концентрацією 0.005 мг Ni/мл. Градууювальний графік будують у координатах "висота полярграфічної хвилі (мм) — вміст нікелю (мг)".

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

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість нікелю, знайдена за градувальним графіком, мг;

V — об'єм проби води, мл.

1.8. Ртуть

Ртуть у природних водах визначають екстракційно-фотометрично з дитизоном і безполумєневим атомно-абсорбційним методом. Проби не консервують.

Результати аналізу виражають у мг Hg/л води.

Екстракційно-фотометричне визначення з дитизоном

Іони ртуті (II) взаємодіють з дитизоном у кислому середовищі (рН 1.5-2.0) з утворенням жовто-рожевого комплексу дитизонату ртуті, який екстрагується хлороформом.

Перманганатом калію окиснюють органічні речовини, які заважають аналізу. Оптичну густину хлороформних екстрактів вимірюють при 490 нм. Чутливість методу становить 0.5 мкг Hg/л.

Вплив іонів міді та срібла, що заважають аналізу, усувають, зв'язуючи їх у комплексні сполуки з комплексом III і тїоціанатом.

При визначенні ртуті використовують бідистильовану воду та очищені дитизоном реактиви.

Методика визначення. У плоскодонну колбу із шліфом переносять 200 мл проби, приливають 10 мл розчину сірчаної кислоти (1:1) і кілька краплин 1% розчину перманганату калію до одержання рожевого розчину. Колбу приєднують до зворотного холодильника і кип'ятять протягом 10 хв. Якщо при цьому забарвлення, зумовлене присутністю $KMnO_4$, зникає, додають ще 2-3 краплини розчину останнього. Рожеве забарвлення розчину повинно зберігатися протягом 15 хв. Після охолодження проби холодильник обмивають невеликою кількістю бідистильату у колбу, від'єднують і по краплинах приливають 20% розчин солянокислого гідроксиламіну до

повного забарвлення розчину. Переносять пробу у ділильну лійку на 250 мл і послідовно приливають 10 мл оцтової кислоти (360 мл льодяної оцтової кислоти розводять до 1 л бідистилятом), 5 мл 40% розчину комплексону III, 0.5 мл 10% розчину KSCN і ретельно перемішують. Після цього додають 5 мл 0.0005% свіжовиготовленого розчину дитизону у хлороформі і суміш протягом 2 хв струшують. Після розшарування фаз зливають хлороформний розчин у градуювальну пробірку з притертою пробкою і доводять об'єм хлороформом до 5 мл.

Оптичну густина екстракту вимірюють при 490 нм у кюветі з товщиною шару 1 см відносно хлороформу. Вміст ртуті у мкг знаходять за градуювальним графіком.

Для його побудови у плоскодонні колби на 250 мл вносять по 200 мл бідистиляту і приливають 0.0; 0.1; 0.2; 0.6; 1.0; 3.0; і 5.0 мл стандартного розчину нітрату ртуті (II) з концентрацією 1 мкг Hg/мл.

Концентрацію ртуті, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha/V$$

де α — кількість ртуті, знайдена за градуювальним графіком, мкг;

V — об'єм проби води, мл.

1.9. Свинець

Свинець у природних водах визначають екстракційно-фотометричним методом з дитизоном або методом інверсійної вольтамперометрії.

Проби води консервують додаванням 3 мл концентрованої азотної кислоти або 2 мл льодяної оцтової кислоти до 1 л води. При необхідності визначення свинцю у розчині і твердій фазі воду відфільтровують і визначають свинець у профільтрованій і в первісній пробі відповідно. Осад переводять у розчин випарюванням певного об'єму води з азотною кислотою досуха, а залишок змочують 1 мл азотної кислоти і розчиняють у дистильованій воді. Результати аналізу виражають у мг Pb/л.

Екстракційно-фотометричне визначення з дитизоном

Метод базується на утворенні комплексної сполуки свинцю з

дитизоном, яка забарвлена у червоний колір і розчиняється у тетрахлориді вуглецю. Дитизон не є специфічним реагентом для визначення свинцю. Тому дитизонат свинцю екстрагують при рН 8-9 у присутності ціаніду калію, який маскує більшість металів, що заважають визначенню. Чутливість методу становить 2 мкг Рв/л. Оптичну густину екстракту вимірюють при 520 нм.

Методика визначення. Переносять 0.5 л підкисленої проби води у колбу на 1 л, додають 0.5 г персульфату амонію, вставляють у горло колби пробку-холодильник і кип'ятять протягом 20 хв. Далі колбу охолоджують під струмом води і приливають 15 мл 6 моль/л розчину аміаку і краплями доводять кислотність середовища до рН 2 за універсальним індикаторним папером. Пробу переносять у ділильну лійку місткістю 1 л і екстрагують мідь 10 мл 0.001% розчину дитизону у CCl_4 протягом 2 хв. Після розшарування фаз екстракт зливають і відкидають. Повторюють екстракцію до повного видалення міді з водного розчину. У водний розчин додають 5-6 краплин 0.1% розчину фенолового червоного у 20% етанолі і по краплях 6 моль/л розчину NH_3 до переходу забарвлення індикатора в оранжеве (рН 6.8-7.3). Після цього послідовно приливають 5 мл 2% розчину фероціаніду калію, 5 мл 1% розчину солянокислого гідроксиламіну, 5 мл 20% розчину лимоннокислого натрію і збовтують протягом 30 с. Потім додають по краплях 6 моль/л розчин NH_3 до появи малинового забарвлення і ще надлишок — 5 краплин, при цьому створюється рН розчину в межах 8.0-8.5. Приливають 10 мл 0.001% розчину дитизону в тетрахлориді вуглецю і екстрагують суміш протягом 2 хв. Після розшарування фаз зливають забарвлений екстракт у кювету і одразу вимірюють його оптичну густину при 520 нм. Вміст свинцю знаходять за градуювальним графіком.

Для його побудови у чотири колби місткістю 1 л наливають по 500 мл бідистиляту, підкислюють 10 мл 6 моль/л розчином HCl , приливають 1; 5; 10; 15 мл стандартного розчину нітрату свинцю з концентрацією 1 мкг Рв/мл, що відповідає концентрації свинцю 0.002; 0.010; 0.020 та 0.030 мг/л, і

далі діють, як наведено вище у методиці.

Градувальний графік будують в координатах "оптична густина екстракту — концентрація свинцю в мг/л" і за ним знаходять вміст свинцю у пробі води.

1.10. Селен

Для визначення селену застосовують фотометричний метод з о-фенілендіаміном. В основу методу покладено взаємодію селенистої кислоти з о-фенілендіаміном з утворенням бензоселендіазолу:



Ця сполука утворюється при рН 0-2.5 і екстрагується бензолом або толуолом. Оптичну густина екстракту вимірюють при 335 нм.

Використання маскувальних реагентів робить цей метод досить селективним.

Методика визначення. У конічну колбу ємністю 100 мл переносять таку кількість проби, щоб у ній містилося від 0.5 до 15 мкг селену, додають дистильованої води до 30-35 мл, 1 мл 2.5 моль/л розчину мурашиної кислоти, 5 мл концентрованої фосфорної кислоти, 0.5 мл 0.1 моль/л розчину комплексону III і встановлюють аміаком рН \approx 1 за індикаторним папірцем. Далі приливають 3 мл 1% водного розчину о-фенілендіаміну, витримують розчин протягом 20 хвилин, переносять у ділительну лійку місткістю 100-150 мл, додають 5 мл бензолу або толуолу і екстрагують протягом 2 хв. Після розшарування фаз водний розчин зливають, а органічний переносять в кювету з товщиною поглинального шару 1 см і вимірюють оптичну густина екстракту при 335 нм по відношенню до холостого розчину.

Вміст селену знаходять за градувальним графіком, для побудови якого у конічні колби на 100 мл відбирають 0; 0.5; 1.0; 5.0; 10.0; 15.0 мл розчину селенистої кислоти з концентрацією 1 мкг Se/мл. Доводять об'єм дистильованою водою до 30-35 мл і далі діють, як зазначено в методиці. Концентрацію селену, мг/л (C_x), знаходять за формулою:

$$C_x = \alpha/V$$

де α — кількість селену, знайдена за градуювальним графіком, мкг;

V – об'єм проби, мл.

1.11. Титан

Титан визначають у природних та стічних водах фотометричним методом з хромотроповою кислотою або з пероксидом водню. Визначення з використанням хромотропової кислоти є більш чутливим.

Фотометричне визначення з хромотроповою кислотою

Хромотропова кислота (1,8-діоксинафталін-3,6-дисульфокислота) залежно від рН утворює з титаном комплексні сполуки різного складу. В межах рН 2-5 утворюється комплекс червоно-бурого кольору з максимумом світло поглинання при 465 нм. Чутливість методу становить 1 мг Ті/л.

Методика визначення. У мірну колбу на 50 мл вносять 10 мл проби води, яка містить 10-200 мкг титану, приливають 0.5 мл 1% розчину аскорбінової кислоти, 10 мл 1% свіжовиготовленого водного розчину хромотропової кислоти і 10 мл мурашиноформіатного буферного розчину (до 51 мл 98-100%-ї мурашиної кислоти додають 200 мл води, 28 г гідроксиду натрію і розбавляють водою до 1 л). За допомогою рН-метра перевіряють рН розчину, який повинен бути в межах 2.9-3.2. Розбавляють розчин дистильованою водою до риски, залишають на 30 хв і вимірюють оптичну густину при 465 нм. За градуювальним графіком знаходять вміст титану в пробі.

Для його побудови у мірні колби на 50 мл вносять 0; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 6.0; 8.0; 10.0 мл стандартного розчину титану з концентрацією 10 мкг/мл, доливають дистильованої води до 10 мл і далі проводять операції відповідно до методики.

Концентрацію титану, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

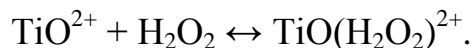
$$C_x = \alpha/V$$

де α — кількість титану, знайдена за градуювальним графіком, мкг;

V – об'єм проби, мл.

Фотометричне визначення з пероксидом водню

У кислому середовищі титан з пероксидом водню утворює комплексну сполуку, забарвлену в жовтий колір:



Оптичну -густину розчину вимірюють при 400-450 нм. Чутливість методу становить 2 мг Ті/л.

Методика визначення. У мірну колбу на 50 мл вносять 45 мл проби, у якій міститься від 0.1 до 5 мг титану. Додають 3 мл 3% розчину пероксиду водню і доводять до rischi 5% розчином сірчаної кислоти. Розчин перемішують і вимірюють оптичну густину при 400-450 нм по відношенню до розчину холостого досліду. Якщо проба води забарвлена, то вимірюють оптичну густину 45 мл води, яка розведена дистильованою водою до 50 мл, і віднімають це значення від попереднього.

Для побудови градуювального графіка у мірні колби на 50 мл наливають 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 5.0; мл стандартного розчину титану з концентрацією 0.1 мкг Ті/мл, розбавляють до 45 мл дистильованою водою.

Концентрацію титану, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість титану, знайдена за градуювальним графіком, мг;

V — об'єм проби води, мл.

1.12. Хром

У поверхневих водах з низьким вмістом хрому визначають його загальну концентрацію. Проте у стічних водах визначають хром у ступенях окиснення +3 і +6.

Хром визначають фотометричним методом з дифенілкарбазидом, який застосовують при концентраціях хрому від 0.01 до 1 мг/л.

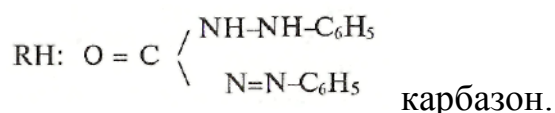
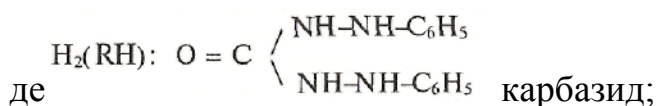
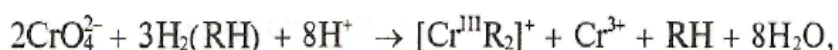
Проби води, особливо з невеликим вмістом хрому, консервують на місті відбору, додаючи 3-5 мл концентрованої азотної кислоти на 1 л води.

Воду, в якій визначають розчинені форми хрому, фільтрують одразу після відбору проби до консервації. Якщо необхідно визначити окремо іони хрому (III) і хрому (IV), то воду аналізують у день відбору проби.

Результати аналізу виражають у мг Cr/л.

Фотометричне визначення сумарного вмісту хрому (VI) та хрому (III) з дифенілкарбазидом

Метод ґрунтується на взаємодії хрому (VI) у слабкокислому середовищі (рН \approx 3) з дифенілкарбазидом з утворенням розчинного червоно-фіолетового комплексу, в якому ступінь окиснення хрому дорівнює + 3:



В результаті реакції дифенілкарбазид відновлює хромат- або дихромат-іони до Cr (III) з утворенням окисної форми реагента – дифенілкарбазону, який з іонами хрому (III) утворює забарвлений комплекс ($\epsilon = 41350$, $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм).

Хром (VI) попередньо відновлюють сірчистою кислотою. Завдяки цьому можна звести до мінімуму втрати хрому при його окисненні перманганатом калію при кип'ятінні проби, тому що сполуки хрому (III) менш леткі, ніж хромати.

Отже, в реакцію з дифенілкарбазидом вступають іони Cr (VI) і при цьому утворюються не гідролізовані, реактивноздатні в комплексоутворенні з дифенілкарбазоном іони Cr (III). На протилежність цьому, іони Cr (III) у природних водах гідролізовані або зв'язані в комплексні сполуки з органічними речовинами і тому забарвлений комплекс з дифенілкарбазоном не утворюється. Через це іони хрому (III) попередньо окиснюють до хрому

(VI), який надалі вступає в реакцію з дифенілкарбазидом.

Оптичну густина розчину вимірюють при 540 нм. Чутливість методу становить 10 мкг Сг/л.

Визначенню заважають іони Hg_2^{2+} та Hg^{2+} при концентраціях понад 200 мг/л, а також ванадій (V) і молібден (VI). Їх впливом можна нехтувати.

Методика визначення. В конічну колбу на 100 мл переносять 40 мл або менший об'єм проби, додають 2 мл сірчаної кислоти (1:1), 1 мл 1.3% розчину сульфіту натрію і залишають протягом 10 хв. Потім вставляють у горло колби пробку-холодильник, нагрівають до виділення парів і знову витримують протягом 10 хв.

Після цього приливають по краплях 0.6% розчин перманганату калію до появи слабкого рожевого забарвлення, знімають пробку-холодильник і кип'ятять розчин не менше 10 хв. До гарячої суміші додають по краплях 0.5% розчин азиду натрію (для видалення надлишку перманганату) до зникнення забарвлення. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу на 50 мл, нейтралізують розчином NH_4OH (1:1) по універсальному індикаторному паперу і доводять об'єм до риски. Далі приливають 0.15 мл концентрованої фосфорної кислоти, перемішують, додають 2,5 мл розчину дифенілкарбазиду (0,1 г дифенілкарбазиду розчиняють у 50 мл етанолу, приливають 20 мл сірчаної кислоти (1:9); розчин стійкий протягом місяця при зберіганні його при температурі 3-5°C) і знову перемішують. Через 15 хвилин вимірюють оптичну густина розчину при 540 нм у кюветі з товщиною шару 5 см у порівнянні з бідистилятом.

За градуювальним графіком знаходять вміст хрому у мг/л.

Для побудови градуювального графіка у мірні колби на 50 мл наливають 0.0; 0.5; 1.0; 5.0; 10.0 мл стандартного розчину дихромату калію з концентрацією 0.001 мг Сг/мл і доводять об'єм до мітки. Вміст хрому в цих розчинах становить відповідно; 0; 0.0005; 0.0010; 0.0050; 0.0100 мг. Концентрацію хрому, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість хрому, знайдена за градувальним графіком, мг;

V — об'єм проби води, мл.

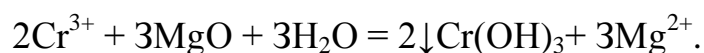
Фотометричне визначення хрому (VI) дифенілкарбазидом

Метод ґрунтується на тому ж принципі, що і сумарне визначення іонів хрому (VI) та хрому (III). Однак окиснення хрому (III) перманганатом не проводять.

Методика визначення. У мірну колбу на 50 мл переносять 40 мл або інший об'єм досліджуваної води, нейтралізують розчином NH_3 (1:1), доводять розчин до риски і далі діють так, як описано в попередній методиці.

Фотометричне визначення хрому (III) з дифенілкарбазидом

Метод полягає в тому, що іони хрому (III) осаджують оксидом магнію при рН 10.5-11.0:



Осад гідроксиду хрому сорбується на оксиді магнію, який відфільтровують, потім розчиняють у сірчаній кислоті і окиснюють хром.

Осад гідроксиду хрому сорбується на оксиді магнію, який відфільтровують, потім розчиняють у сірчаній кислоті і окиснюють хром (III) до хрому (VI) або прожарюють із сумішшю карбонату натрію і оксиду магнію. При цьому хром (III) окиснюється до хрому (VI). Закінчують визначення хрому, як описано вище.

Методика визначення. Відбирають 50 мл проби, яка містить 10-200 мкг Cr (III), переносять у склянку, додають 0.1 г оксиду магнію і кип'ятять протягом 20-30 хв. Осад відфільтровують крізь невеликий ($\alpha = 5$ см) беззольний фільтр і ретельно промивають гарячою бідистильованою водою до відсутності хромат-іонів у промивних водах. Контроль проводять реакцією з дифенілкарбазидом.

Переносять фільтр з осадом у фарфоровий тигель, висушують і спалюють його. Залишок після спалювання фільтра переносять у агатову або фарфорову ступку, додають до нього 3-4-кратний об'єм карбонатно-магнезійальної суміші (змішують 1 частину безводного карбонату натрію з 2 частинами оксиду магнію і розтирають у фарфоровій ступці), розтирають до однорідної маси і переносять одержану суміш у той же тигель. У ступку насипають ще невелику кількість карбонатно-магнезійальної суміші, знову розтирають і переносять у тигель. Цю операцію повторюють кілька разів до тих пір, поки тигель не заповниться приблизно наполовину. Далі тигель закривають кришкою і прожарюють пальником або в муфелі протягом 1 год. Плав вилуговують гарячою бідистильованою водою і фільтрують. Фільтрат і промивні води збирають у мірну колбу на 50 мл, нейтралізують 0.1 моль/л сірчаною кислотою, доводять до риски і визначають вміст хрому (VI).

РОЗДІЛ 2. Неорганічні сполуки

2.1. Борати

У поверхневих водах розчинені сполуки бору у формі аніонів орто- і мета-борної кислот містяться у невеликих кількостях. Борати визначають головним чином у водах, які використовують для зрошування. Пробу води слід брати в поліетиленові бутлі або склянки, до складу яких не входить бор.

Для визначення 2-50 мг/л боратів застосовують фотометричний метод з карміною кислотою, а при більших концентраціях — титриметричний метод.

Результати аналізу виражають у мг BO_2^- /л.

Фотометричне визначення з карміною кислотою

Сірчаноокислий розчин кармінової кислоти (або карміну) в присутності боратів повільно змінює своє забарвлення з червоного на синє. Аналіз проводять двома варіантами. При наявності у воді невеликої кількості органічних сполук застосовують варіант А, за сполук використовують варіант Б. В цьому випадку у пробі для аналізу повинно міститися не менше, ніж 0.010 мг BO_2^- .

Методика визначення.

Варіант А (проба містить невелику кількість органічних сполук). Відбирають 2 мл проби води, в якій кількість борату в межах 2-20 мг $\text{BO}_2^-/\text{л}$, і переносять у стакан на 50 мл. Додають 2 краплини концентрованої сірчаної кислоти, перемішують розчин і після охолодження додають ще 10 мл сірчаної кислоти. Знову перемішують, охолоджують і приливають 10 мл 0.05% розчину кармінової кислоти у концентрованій сірчаній кислоті. Після перемішування розчину його залишають стояти протягом 45 хв, після чого вимірюють оптичну густина при 585 нм.

Варіант Б (проба містить велику кількість органічних сполук). Відбирають 5 мл проби у платинову чашку, додають 1 моль/л розчину гідроксиду натрію до сильнолужного середовища, випаровують на водяній бані досуха і прожарюють залишок при 500-550°C. Після охолодження додають у платинову чашку 5 мл соляної кислоти (1:1) і розтирають суміш паличкою з гумовим наконечником до однорідної маси. Суміш переносять у центрифужну пробірку і центрифугують. Відбирають 2 мл прозорого розчину і далі продовжують визначення BO_2^- за варіантом А.

Для побудови градуовального графіка в мірні колби на 50 мл наливають 0; 4; 10; 20; 30; 40 мл стандартного розчину борної кислоти: з концентрацією 0.025 мг $\text{BO}_2^-/\text{л}$. Розчини доводять до мітки. Вони містять від 0 до 20 мг $\text{BO}_2^-/\text{л}$. Далі діють відповідно до варіанта А.

Концентрацію борат-іонів у мг/л (C_x — варіант А або C_y — варіант Б) визначають за формулами:

$$C_x = 2 \cdot C/V \qquad C_y = 5 \cdot C/V$$

де C — концентрація боратів, знайдена за градуовальним графіком, мг/л;

V — об'єм проби води, мл;

2 і 5 — об'єми, до яких доводять пробу на початку визначення, мл.

Титриметричне визначення з манітом

Борати в нейтральному середовищі утворюють з манітом стійку

комплексну кислоту, яку можна титрувати розчином гідроксиду натрію. Вміст боратів пропорційний кількості лугу, витраченого на титрування. Метод використовують для аналізу вод з відносно високою концентрацією боратів і для визначення комплексних сполук бору. Метод трудомісткий через те, що потрібно усувати багато сполук, що заважають аналізу.

Фосфати при концентрації понад 30 мг/л частково також реагують з манітом. Їх осаджують 5% розчином нітрату свинцю, надлишок якого видаляють 5% розчином гідрокарбонату натрію.

Сполуки, які мають властивості буферних розчинів (карбонати, іони амонію або фосфати), впливають на чіткість переходу забарвлення індикатора у точці еквівалентності. При високому вмісті органічних речовин, а також при наявності бору в комплексних сполуках навіть у незначних кількостях визначення проводять таким способом.

До 3-5 л проби води, яка містить не менше 0.5 мг BO_2^- , додають карбонат натрію до створення лужного середовища. Розчин випаровують до невеликого об'єму і фільтрують, а осад промивають дистильованою водою. Фільтрат переносять у фарфорову чашку, підкислюють соляною кислотою і знову випаровують до невеликого об'єму. Доводять об'єм розчину у чашці до 50 мл 96% етанолом, перемішують і відфільтровують осад, промиваючи спиртом стінки чашки і осад на фільтрі. До фільтрату додають розчин лугу для створення лужного середовища і відганяють спирт. Залишок кількісно переносять у платинову чашку, випаровують і прожарюють для видалення органічних речовин. До залишку додають невелику кількість розчину карбонату амонію. Осад, що утворюється, відфільтровують і промивають дистильованою водою. До фільтрату приливають розчин оксиду цинку у розчині аміаку і випарюють досуха. Висушений залишок прожарюють до видалення амонійних солей, додають до нього дистильовану воду і через розчин пропускають діоксид вуглецю. При цьому утворюються силікат і карбонат цинку. Осад відфільтровують, промивають дистильованою водою і доводять об'єм фільтрату до 200 мл.

Усі катіони, які можуть заважати визначенню боратів, наприклад, Al^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} та інші, можна маскувати розчином комплексону III.

Методика визначення. До 200 мл первісної або одержаної після видалення речовин, що заважають аналізу проби, додають кілька крапель 1% розчину бромтимолового синього і титрують 1 моль/л розчином соляної кислоти до жовто-зеленого кольору. При електрометричному визначенні точки еквівалентності титрують до рН 7. Приливають ще 0.5 або 1 мл 1 моль/л HCl, нагрівають до кипіння, перемішують для видалення діоксиду вуглецю і швидко охолоджують. Надлишок кислоти обережно нейтралізують 1 моль/л розчином NaOH і закінчують нейтралізацію приливанням 0.1 моль/л NaOH до переходу забарвлення індикатора або до рН 7.0. Після цього всипають у розчин 10 г маніту і титрують 0.1 моль/л NaOH до одержання первісного забарвлення індикатора або до рН 7.0. Аналогічно проводять холосте визначення з дистильованою водою.

Концентрацію борат-іонів (C_x) у мг/л обчислюють за формулою:

$$C_x = (V_1 - V_2) \cdot C \cdot M \cdot 1000/V$$

де V_1 —об'єм робочого розчину NaOH, який витрачено на титрування проби після додавання маніту, мл;

V_2 — об'єм робочого розчину NaOH, який витрачено на визначення у холостому досліді після додавання маніту, мл;

C — концентрація розчину NaOH (0.1 моль/л або інша);

V — об'єм проби води, мл;

M — молярна маса еквіваленту іону BO_2^- , $M(BO_2^-) = 42.81$.

2.2. Йодиди

Йод міститься в природних водах в основному у формі йодид-іонів. Для визначення малих кількостей йоду (0.001-0.01 мг/л) використовують каталітичний метод. При вмісті понад 0.01 мг/л йодидів застосовують титриметричний йодометричний метод. Проби води не консервують.

Результати визначення виражають у мг J/л.

Каталітичний метод

Йодиди каталізують реакцію окиснення іонами церію (IV) арсенітної кислоти. Каталітична дія йодид-іонів пропорційна їхній концентрації при умові, якщо підтримувати постійними кислотність розчину, його температуру, довготривалість реакції і концентрацію реагуючих речовин. Через визначений час встановлюють зниження концентрації іонів церію (IV), для чого застосовують три варіанти (А, Б, В).

У першому варіанті (А) надлишок церію (IV) відновлюють додаванням солі заліза (II), а концентрацію утворених іонів заліза (III) визначають фотометрично з тіоціанатом. У другому варіанті (Б) надлишок церію (IV) визначають за допомогою бруцину. У третьому випадку (В) надлишок іонів церію (IV) безпосередньо визначають фотометричним методом за їх поглинанням світла — солі церію (IV) забарвлені в жовтий колір.

Користуючись варіантом А, можна без розбавлення проби води визначати 0.02-0.08 мг І/л, за варіантом Б визначають 0.0025-0.025 мг І/л. Межа визначуваних концентрацій йодидів за варіантом В залежить від умов проведення реакції. Якщо проба містить йодиди в малих концентраціях, то її можна сконцентрувати випарюванням при $\text{pH} > 7$; при високих концентраціях йодидів пробу розбавляють дистильованою водою.

Визначенню йодидів заважають речовини, які мають таку ж каталітичну дію, що і йодиди. До них належать солі осмію, ренію, частково броміди і хлориди. Заважають іони, які утворюють з йодидом малорозчинні сполуки, а також ціаніди та інші сполуки, що відновлюють церій (IV).

Вплив хлоридів стабілізують додаванням надлишку хлориду натрію. Залізо (III) заважає при концентрації понад 10 мг/л. Його видаляють пропусканням проби води через катіоніт Na^+ -формі або осадженням у вигляді гідроксиду.

Визначенню за варіантом Б не заважають наявні у пробі для аналізу 0.04 мг NaF , 1 мг KH_2PO_4 , 40 мг KCl і 65 мг ZnSO_4 . Нітрати заважають реакції з бруцином тільки тоді, коли їх концентрація більша за 300 мг/л. У таких випадках пробу води необхідно розбавляти.

Методика визначення.

Варіант А. У реакційну пробірку наливають з піпетки 10 мл досліджуваної води і, якщо необхідно, попередньо розбавленої або сконцентрованої випарюванням таким чином, щоб вміст йодиду становив 0.2-0.6 мкг. Паралельно обробляють холосту пробу — дистильовану воду. Додають 1 мл 20% розчину хлориду натрію, 0.5 мл арсенітної кислоти з концентрацією 0.1 моль екв/л і 0.5 мл концентрованої сірчаної кислоти. Перемішують і пробірки занурюють у водяну баню з температурою $30.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Одночасно в цю ж баню вміщують пробірку з розчином сульфату церію і амонію (0.005 моль/л розчин $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у 6 моль/л сірчаної кислоти). Після встановлення температури до досліджуваного розчину додають 1 мл сульфату церію і амонію. Через 15.0 ± 0.1 хв пробірку виймають з бані і негайно приливають 1 мл 1.5% розчину солі Мора. Після перемішування і зникнення жовтого забарвлення іонів церію (IV) додають 1 мл 4% розчину тіоціанату калію. Розчин знову перемішують, вміщують у баню і через 30 хв після введення тіоціанату вимірюють оптичну густину проби і холостого розчину при 510-520 нм і за градувальним графіком знаходять вміст йодид-іонів.

Для побудови графіка у мірні колби на 100 мл наливають такі кількості стандартного розчину з концентрацією 0.00010 мг І/мл, щоб після розведення до 100 мл концентрація йодиду в колбах була в межах 0-0.30 мг І/л. Відбирають по 10 мл виготовлених таким чином розчинів, переносять у реакційну пробірку і далі діють так, як описано вище. Графік будують в координатах "оптична густина — концентрація йодид-іонів".

Концентрацію йодидів, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = 10 \cdot C/V$$

де C — концентрація йодид-іонів, знайдена за графіком, мг/л;

V — об'єм проби, мл;

10 — об'єм, до якого розведена проба, мл.

Варіант Б. У пробірку піпеткою вносять 2 мл прозорої проби, яка

містить 0.005-0.050 мкг йодидів. Потім приливають 2 мл розчину хлориду натрію і арсенітної кислоти, перемішують і охолоджують протягом 10 хв на водяній бані з льодом. Додають 2 мл розчину сульфату церію і амонію і суміш ретельно перемішують. Пробірку вміщують на водяну баню з температурою 40.0 ± 0.1 °С і одразу вимірюють секундоміром час. Через 20 хв реакцію зупиняють, розміщуючи пробірки у водяній бані з льодом, де залишають їх на 10 хв. Потім приливають 0.5 мл розчину бруцину (0.1% розчин у 0.1 моль/л оцтовій кислоті) і добре перемішують. Щоб побачити забарвлення пробу нагрівають у сушильній шафі при 100°С протягом 15 хв. Після охолодження об'єм розчину доводять до 6.5 мл і вимірюють оптичну густину при 420-430 нм. Паралельно проводять холостий дослід з дистильованою водою і за градувальним графіком знаходять вміст йодидів.

Для побудови градувального графіка у мірні колби на 100 мл вносять 30 мл 4 моль/л розчину карбонату натрію і відповідну кількість стандартного розчину йодиду натрію (0.0005 мг І/мл), щоб після доведення розчинів до мітки концентрація йодиду була у межах 0-0.025 мг І/л. Відбирають по 2 мл кожного розчину і далі роблять так, як описано вище.

Концентрацію йодиду, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = 2 \cdot C/V$$

де C і V мають ті ж самі значення, що і в попередньому варіанті;

2 — об'єм, до якого була розведена проба, мл.

Варіант В. Пробу води обробляють за варіантом А або Б. Після того, як мине необхідний час для проходження реакції, пробірки вміщують у льодову баню, де їх залишають протягом 10 хв.

Потім вимірюють оптичну густину при 420-430 нм.

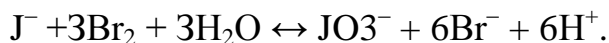
Для побудови градувального графіка стандартні розчини готують за варіантом А або Б. Їх обробка проводиться першим або другим способом, після чого в них визначають йодиди за варіантом В.

Залежно від того, яким способом оброблялися проби, ведуть розрахунки

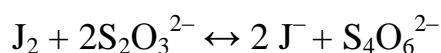
концентрації йодид-іонів.

Йодометричне визначення

Йодометричним методом йодиди визначають після окиснення їх до йодатів за допомогою бромної води:



Надлишок бромну видаляють додаванням мурашиної кислоти, а йодати відновлюють йодидом калію. При цьому виділяється йод, який відтитровують тіосульфатом:



Чутливість методу становить 0.02 мг I/л. Проби з меншим вмістом йодидів попередньо концентрують.

Визначенню заважають органічні речовини, що передбачено в методиці аналізу,

Методика визначення. Відбирають такий об'єм проби, щоб вміст його йодидів у ній був в межах 0.02-2 мг. Для створення лужного середовища додають твердий карбонат натрію і поступово випаровують у платиновій чашці до малого об'єму. Приливають 1 мл 10% розчину сульфату цинку, перемішують і випаровують досуха, а залишок прожарюють при 600°C. Після охолодження залишок у чашці кілька разів обробляють етанолом. Розчинення прискорюють перемішуванням скляною паличкою. Об'єднані спиртові екстракти фільтрують через маленький фільтр у другу платинову чашку і фільтр промивають етанолом. Одержаний розчин випаровують досуха на водяній бані і залишок кількісно змивають 30 мл дистильованої води у колбу для титрування з притертою пробкою. Приливають 1 мл фосфатного буферного розчину з рН 6.8 (розчиняють 20 г NaH_2PO_4 , 20 г Na_2HPO_4 і 20 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ у 250 мл дистильованої води) і 5 мл бромної води (насичений водний розчин), перемішують і одразу ж додають 2 мл 2 моль/л розчину мурашиної кислоти. Розчин перемішують протягом 2 хв,

приливають 1 мл 1 моль/л розчину йодиду калію, знову перемішують і через хвилину титрують йод, що виділився, робочим розчином 0.01 моль/л тіосульфату у присутності крохмалю. На забарвлення, яке з'являється через деякий час після закінчення титрування, не звертають уваги. Одночасно проводять холостий дослід з 30 мл дистильованої води та усіма реактивами. Концентрацію йодид-іонів, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = (V_1 - V_2) \cdot C \cdot M \cdot 1000/V$$

де V_1 — об'єм робочого розчину тіосульфату, що був витрачений на титрування проби, мл;

V_2 — об'єм робочого розчину тіосульфату, який витрачений на титрування холостого дослід, мл;

C — концентрація тіосульфату, моль/л;

V — об'єм проби води, мл;

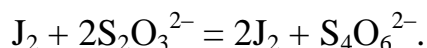
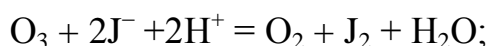
M — молярна маса еквіваленту йоду, $M(1/6 I) = 21.15$.

2.3. Озон

Завдяки сильній окиснювальній здатності озон використовують для дезинфекції води і для усунення деяких її небажаних властивостей, зокрема таких, як запах, смак і колір води. Для визначення озону застосовують в основному йодометричний метод.

Озон визначають одразу після відбору проби, яку не можна консервувати. Результати аналізу виражають у мг O_3 /л.

Титриметричний метод визначення озону ґрунтується на окисненні озоном йодиду калію до молекулярного йоду, який титрують розчином тіосульфату натрію:



Робочим розчином тіосульфату з концентрацією 0.01 моль/л можна

визначити озон при його вмісті 0.05 мг/л і більше.

Озонована вода може містити також іони заліза (III) або мангану (IV), нітриту, пероксиди та інші речовини, які заважають визначенню. Через те озон витискують із проби повітрям або азотом і поглинають його розчином йодиду калію. Стабільність озону у воді зменшується з підвищенням температури і рН.

Методика визначення. У промивалку ємністю 1 л відбирають 800 мл проби води. Витискують озон азотом або повітрям, пропускаючи його через скляний фільтр із швидкістю 0.2-1.0 л/хв протягом 5 хв. Озон разом із газом-витискувачем пропускають через дві промивалки ємністю 400 мл. У першу наливають 200 мл 2.5% розчину йодиду калію, а у другу — 10 мл 0.01 моль/л робочого розчину тіосульфату натрію і 40 мл дистильованої води. Після закінчення поглинання озону скляний фільтр обмивають промивалкою з КJ і кількісно переносять з другої промивалки розчин тіосульфату натрію в першу. Додають 25 мл 10% розчину сірчаної кислоти, кілька краплин 0.5% розчину крохмалю і титрують розчином йоду з молярною концентрацією еквіваленту 0.01 моль/л до появи синього забарвлення.

Паралельно проводять холостий дослід з дистильованою водою.

Концентрацію озону, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = (10 \cdot K_1 - V_1 \cdot K_2) \cdot 0.0100 \cdot M \cdot 1000/V$$

де 10 — об'єм розчину тіосульфату натрію, мл;

V_1 — об'єм розчину йоду, який витрачено на титрування, мл;

K_1 — поправочний коефіцієнт для приведення концентрації тіосульфату натрію до 0.01 моль/л;

K_2 — поправочний коефіцієнт для приведення молярної концентрації еквівалента йоду до 0.01 моль/л;

V — об'єм проби води, мл;

0.01 — молярна концентрація еквівалента титруючих розчинів, моль/л;

M — молярна маса еквівалента озону, $M(1/2 O_3) = 24.00$.

2.4. Фториди

Для визначення фторидів у природних водах застосовують фотометричний метод з цирконій-алізариновим лаком або потенціометричний метод з фторидселективним електродом.

Проби відбирають у бутлі зі спеціального скла або у поліетиленові ємкості і воду не консервують. Результати аналізу виражають у мг F/л.

Фотометричний метод з цирконій-алізариновим лаком

Визначенню фторидів заважає хлор, який видаляють додаванням 0.05 мл 0.5% розчину арсеніту натрію на кожні 0.1 мг хлору. Якщо проби каламутні або забарвлені і містять велику кількість органічних сполук, то фторид-іони спочатку виділяють перегонкою у вигляді HF.

При визначенні 1 мг фторидів в 1 л проби виникає похибка, яка становить ± 0.1 мг/л при наявності в цій пробі 1800 мг хлоридів, 0.20 мг алюмінію, 400 мг сульфатів, 5 мг фосфатів, 1.1 мг гексамета-фосфатів або 2 мг заліза (III). Для внесення поправок в одержані результати необхідно врахувати вплив відповідного інгредієнта, що досягається його введенням до стандартного розчину при побудові градуювального графіка.

Методика визначення. До 100 мл проби води або меншого об'єму, розбавленого дистильованою водою до 100 мл, в якій міститься до 2.5 мг фторид-іонів, додають 5 мл 0.075% розчину алізаринового червоного С і 5 мл розчину хлориду цирконілу, перемішують розчин і залишають на 1 годину. Вимірюють оптичну густину розчину в інтервалі 520-550 нм і по градуювальному графіку визначають вміст фторидів.

Для побудови градуювального графіка у мірні колби на 100 мл вносять різні об'єми стандартного розчину фториду натрію (0.005 мг F⁻/мл), які відповідають межі вмісту фторид-іону 0-2.5 мг. Далі діють, як описано вище.

Концентрацію фторид-іонів, мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = \alpha \cdot 1000/V$$

де α — кількість фторидів, знайдена за градувальним графіком, мг;

V — об'єм проби води, мл.

Визначення за допомогою фторидселективного електрода

Визначення іонів фтору дуже важливе при аналізі питної води. Оптимальний вміст фторид-іонів у питній воді становить ~ 1 мг/л. Аналіз на фториди можна здійснювати за допомогою фторидселективного електрода.

Електрод виявляє селективну електродну функцію по відношенню до фторид-іонів в широких межах зміни їх активності (від $1 \cdot 10^{-7}$ до 1 моль/л).

Фторидний електрод має форму циліндра і складається з корпусу, іоноселективної мембрани і внутрішнього хлорсрібного електрода порівняння. Мембраною у фторидселективному електроді служить тонка дискова пластина (завтовшки 2 мм) монокристалу фториду лантану з добавкою солей європію для збільшення електропровідності. Внутрішній простір електрода заповнений розчином по 0.1 моль/л NaF та NaCl, в який занурено електролітичний ключ контактного хлорсрібного електрода, що закінчується штекером для приєднання до вимірювального приладу.

Селективність по відношенню до фториду у мембрани з фториду лантану така, що навіть 1000-кратний надлишок іонів галогенів, а також сульфат-, нітрат-, фосфат-, борат-, гідрокарбонат-іонів не впливає на електродну функцію електрода. Однак деякі іони можуть впливати на величину електродного потенціалу внаслідок зміни рН, іонної сили розчину або внаслідок утворення фторидних комплексів з іонами алюмінію, заліза, хрому, берилію та інших металів і малорозчинних фторидів, наприклад CaF_2 .

У кислому середовищі проводити визначення також неможливо внаслідок утворення часток HF та HF^{2-} .

Коефіцієнт селективності по відношенню до іонів OH^- становить 0.1.

Визначення фториду можливе в присутності обмежених кількостей силікат-іонів (до 5 мг/л).

Методика визначення. Концентрацію фторид-іонів можна визначити за градувальним графіком. Для цього штекер фторидселективного електрода

підключають до гнізда "Всп.", а хлорсрібний електрод — до гнізда "Всп." будь-якого іономіра або рН-метра-мільвольтметра. Перед початком роботи електрод витримують в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчині NaF протягом 20-30 хв.

Вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) електродної пари в стандартних розчинах NaF $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ та $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л розпочинають з найменшої концентрації. Необхідно також, щоб умови, в яких визначають ЕРС цих розчинів, максимально були наближеними до умов аналізу проб (температура, освітленість, час встановлення рівноваги).

У поліетиленовий стакан на 100 мл мірною піпеткою вносять 25 мл ацетатно-цитратного буферного розчину з рН 5.0 ± 0.5 та 25 мл стандартного розчину NaF і проводять вимірювання. Після кожного вимірювання електроди промивають дистильованою водою. За одержаними даними будують градувальний графік залежності ЕРС від молярної концентрації іонів фтору. Для одержання прямолінійної залежності замість концентрації слід відкладати величину логарифма концентрації стандартних розчинів (pC_{F^-}).

Аналогічно вимірюють концентрацію фторид-іонів у досліджуваній воді. Для цього в стакан на 50 мл вносять 27 мл досліджуваної води та 3 мл буферного розчину (у 5 разів більш концентрованого, ніж для побудови градувального графіка).

Концентрацію фториду в мг F^- на 1 л води (C_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = 2.11 \cdot 10^{4-pC_{F^-}}$$

де pC_{F^-} знаходять за градувальним графіком.

2.5. Хлор

Вміст "активного хлору" визначають у питній воді після її дезинфекції і в стічних водах, що підлягають хлоруванню, а також у деяких стічних водах, які забруднені хлором. У поверхневих водах хлор визначають у місцях, які розташовані нижче від місця скидання стічних вод.

Поняття "активний хлор" включає не тільки розчинені у воді молекули

хлору, але й також діоксид хлору, хлораміни, органічні хлораміни, гіпохлорити, тобто багато хлорвмісних речовин, які можна визначати йодометричним методом. У практиці аналізу хлораміни та інші сполуки хлору позначають терміном "активний зв'язаний хлор", а молекулярний хлор і гіпохлорити як "активний вільний хлор".

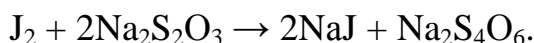
Для аналізу вод, у яких міститься 0.1 мг і більше "активного хлору" в 1 л води, застосовують титриметричний йодометричний метод.

Проби води для визначення "активного хлору" не консервують і аналіз проводять одразу після відбору проби. Результати аналізу виражають у міліграмах Cl_2 в 1 л води;

Хлор виділяє йод з розчину йодиду:



Йод, який виділяється, титрують розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю як індикатора:



З використанням 0.01 моль/л робочого розчину тіосульфату натрію можна визначити 0.05 мг і більше "активного хлору" у пробі води об'ємом 500 мл.

Методика визначення. Відбирають 1000 мл проби води при концентрації "активного хлору" 1 мг/л і менше і 500 мл при концентрації від 1 до 10 мг/л так, щоб витрата тіосульфату натрію на титрування не перевищувала 20 мл. До проби води додають 5 мл льодяної оцтової кислоти і приблизно 1 г твердого йодиду калію. Титрування проводять на білому фоні робочим розчином тіосульфату натрію з концентрацією 0.01 моль екв/л до появи світло-жовтого кольору розчину. Потім приливають 1 мл 0.5% розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення.

Концентрацію "активного хлору", мг/л (C_x), обчислюють за формулою:

$$C_x = (V_1 - V_2) \cdot C \cdot M \cdot 1000/V$$

де V_1 — об'єм робочого розчину тіосульфату натрію, який витрачено на титрування проби води, мл;

V_2 — об'єм тіосульфату натрію, який витрачено на титрування холостого розчину, мл;

V — об'єм проби води, мл;

C — концентрація тіосульфату натрію, моль екв/л;

M — молекулярна маса еквівалента хлору, $M(1/2 Cl_2) = 35.45$.

2.6. Радіонукліди

Наявність радіоактивних ізотопів (радіонуклідів) у природних водах надає їм певну природну радіоактивність, яку виражають у беккерелях на літр (Бк/л). Один беккерель дорівнює 1 розпаду (імпульсу) за секунду.

При аналізі природних вод визначають об'ємну радіоактивність, яка зумовлена β -випромінюванням присутніх у воді радіонуклідів, або радіоактивність, зумовлену наявністю радіоактивних ізотопів певного елемента, наприклад стронцію-90, цезію-137 та інших. Природний радіоактивний фон поверхневих вод, який зумовлений в основному радіонуклідами калію-40, перебуває в межах (0.02–1) Бк/л.

Об'ємна радіоактивність

Об'ємну радіоактивність природних вод (q) вимірюють за допомогою спеціальних приладів-радіометрів різної чутливості. Радіометри реєструють інтенсивність γ -випромінювання в імпульсах за секунду (N, c^{-1}). Для вимірювання відбирають певний об'єм проби води, який залежить від конструкції радіометра. Об'ємну радіоактивність, Бк/л, обчислюють за формулою:

$$Qq = (N - N_{\phi})/p$$

де N — кількість імпульсів за секунду при вимірюванні радіоактивності проби води, яка міститься в кюветі для вимірювання;

N_{ϕ} — те ж саме при вимірюванні з порожньою кюветою ("чистий" фон);

p — чутливість радіометра, яка вказана в інструкції до приладу.

Величину N_{ϕ} вимірюють 5-7 разів протягом дня і для розрахунків використовують середнє арифметичне значення. Величину N вимірюють 4-5 разів і теж використовують середнє арифметичне значення.

2.7. Стронцій-90

Один з поширених методів радіохімічного визначення стронцію-90 у природних водах ґрунтується на його концентруванні співосадженням з карбонатами кальцію та стабільного ізотопу стронцію і виділенні радіонуклідів інших елементів. Кількість стронцію-90 визначають за інтенсивністю β -випромінювання продукту його розкладу — дочірнього ітрію-90 після нагромадження і виділення останнього з носієм, яким є малорозчинний оксалат стабільного ізотопу ітрію. Повноту осадження стабільного ізотопу стронцію, яка дорівнює повноті виділення з води радіонукліду стронцію-90, визначають методами фотометрії полум'я або атомної абсорбції.

Методика визначення. В термостійкий стакан вносять 1 л або більший об'єм проби води, додають по 2 мл розчинів азотнокислого стронцію і азотнокислого кальцію з концентрацією металів по 25 мг/мл, нагрівають до температури 80-90°C і при перемішуванні приливають 50 мл 20% розчину карбонату натрію, продовжуючи перемішувати при нагріванні ще протягом 15-20 хв. Склянку знімають з електроплитки і залишають відстоюватись для коагуляції осаду карбонатів на 6-8 год або до наступного дня. Осад відфільтровують крізь фільтр "біла смужка" або відділяють від розчину центрифугуванням.

Осад карбонатів на фільтрі або в центрифужній пробірці, а також і стакані, в якому проводилось осадження, розчиняють у мінімальній кількості 6 моль/л соляної кислоти. Фільтр або центрифужну пробірку промивають 30-40 мл дистильованої води і переносять у склянку. Загальний об'єм розчину не повинен перевищувати 50-60 мл. Додають 1 мл розчину хлориду заліза (III) з концентрацією 10 мг/мл заліза та 0.5 мл 30% розчину пероксиду водню і кип'ятять 10-15 хв для видалення CO_2 . До гарячого

розчину приливають невеликими порціями розчин безкарбонатного аміаку до рН 7.5-8.0 для осадження гідроксиду заліза і інших радіонуклідів, що заважають аналізу. Осад відфільтровують крізь фільтр "біла смужка" і промивають двічі гарячою дистильованою водою порціями по 10-15 мл, збираючи фільтрат у стакан. Осад відкидають.

До розчину, в якому містяться іони стронцію та кальцію, додають аміак до досягнення рН 9-10 і насичений розчин карбонату амонію у кількості, рівній об'єму проби. Нагрівають при температурі 80-90°C протягом години, охолоджують, фільтрують крізь фільтр "біла смужка" і осад карбонатів на фільтрі промивають дистильованою водою двічі порціями по 10-15 мл. Фільтрат відкидають.

Осад на фільтрі розчиняють у 6 моль/л соляній кислоті, знову додають розчин FeCl_3 і повторюють обробку розчину, як вказано вище, для більш повного видалення радіонуклідів, що заважають аналізу. Відзначають час виділення другого осаду гідроксиду заліза і цей час приймають за початок нагромадження ітрію-90. Осад гідроксиду заліза та інших радіонуклідів відкидають.

Фільтрат, у якому містяться стронцій та кальцій, підкислюють додаванням 1-2 мл 6 моль/л соляної кислоти, вносять 2 мл розчину хлориду ітрію з концентрацією 7.5 мг ітрію в 1 мл і залишають розчин відстоюватись для нагромадження дочірнього ітрію-90. Через 14 діб або в інший час, вказаний в табл. 1, розчин нагрівають до кипіння, кип'ятять 15-20 хв для видалення CO_2 і осаджують гідроксид ітрію розчином безкарбонатного аміаку при рН 7.5-8.0. Гарячий розчин з осадом фільтрують крізь фільтр "біла смужка" або центрифугують, осад промивають двічі гарячою дистильованою водою порціями по 8-9 мл з добавкою 2-3 краплин аміаку. Відмічають час виділення гідроксиду ітрію від розчину, в якому залишився стронцій, і цей час приймають за початок розкладу ітрію-90. Фільтрат з промивними водами об'єднують і методами полуменевої фотометрії або атомно-абсорбційної спектроскопії визначають в ньому кількість стронцію x

(мг). Вихід носія стронцію в частках одиниці розраховують за формулою:

$$\alpha = x/50 \text{ (формула виходу носія стронцій)}$$

де 50 — кількість носія стронцію (мг), введеного в пробу води.

Осад гідроксиду ітрію на фільтрі або в центрифужній пробірці розчиняють у мінімальній кількості 6 моль/л соляної кислоти, фільтр або пробірку промивають двічі підкисленою дистильованою водою порціями по 3 мл і до одержаного розчину додають 1 мл розчину хлориду або нітрату стронцію з концентрацією 5-10 мг стронцію в мл. Розчин нагрівають на водяній бані і повторюють осадження гідроксиду ітрію безкарбонатним аміаком при рН 7.5-8.0.

Розчин з осадом гідроксиду ітрію центрифугують, відкидають, а осад гідроксиду ітрію промивають 2-3 рази гарячою дистильованою водою без CO_2 з добавкою 1-3 крапель розчину аміаку на 10-15 мл води. Центрифугують і промивні води відкидають.

Осад у центрифужній пробірці розчиняють в 1 моль/л соляної кислоти, додаючи її краплинами до повного розчинення осаду. Для цього потрібно витратити 1-2.5 мл кислоти.

До розчину додають 7-8 мл насиченого розчину щавлевої кислоти і розміщують на водяну баню на 10 хв для коагуляції оксалату ітрію. Осад відділяють центрифугуванням і промивають гарячою дистильованою водою двічі порціями по 8-9 мл, а потім двічі по 4-5 мл етанолу. Промивні води відкидають.

До осаду в центрифужній пробірці приливають кілька разів по 0.5 мл етанолу, з допомогою капіляра кількісно переносять на попередньо зважену алюмінієву підставку діаметром 2 см і висушують під лампою при температурі 40-50°C до сталої маси. Осад з підставкою зважують і знаходять масу оксалату ітрію, яку перераховують на ітрій (x, мг). Вихід носія ітрію в частках одиниці розраховують за формулою $b = x/15$, де 15 — кількість носія ітрію (мг), який додали в розчин після повторного осадження і відділення гідроксиду заліза.

Підкладку з осадом оксалату ітрію заклеюють тонким папірцем або калькою і вимірюють інтенсивність β -випромінювання осаду.

Вміст стронцію-90, Бк/л, обчислюють за формулою:

$$A = (N - N_{\phi}) \cdot K/\alpha \cdot b \cdot V \cdot f_1 \cdot f_2$$

де N — кількість імп/с при вимірюванні радіоактивності оксалату ітрію;

N_{ϕ} — те саме для "чистого фону";

K — коефіцієнт переходу до абсолютної активності, який враховує ефективність реєстрації апаратури і самопоглинання випромінювання зразка оксалату ітрію;

V — об'єм проби води, л;

α — вихід носія стронцію в частках одиниці;

b — те саме для ітрію;

f_1 — поправочний коефіцієнт на нагромадження ітрію-90 за час від моменту відділення другого осаду гідроксиду заліза до моменту виділення гідроксиду ітрію;

f_2 — поправочний коефіцієнт на розпад ітрію-90 за час від моменту виділення гідроксиду ітрію до моменту вимірювання β -випромінювання оксалату ітрію.

Поправочні коефіцієнти f_1 і f_2 наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Поправочні коефіцієнти на нагромадження (f_1) і розпад (f_2) ітрію-90.

Час	Години	3	6	9	12	24	48	72	120	168	240	360
	Доби	—	—	—	—	1	2	3	5	7	10	15
f_1		0.03	0.07	0.09	0.12	0.23	0.41	0.53	0.73	0.84	0.93	0.98
f_2		0.97	0.93	0.91	0.88	0.77	0.59	0.47	0.27	0.16	0.07	0.02

2.8. Цезій-137

Радіонукліди цезію-137 можна виділити із води їх співосадженням з

носієм стабільного ізотопу цезію у вигляді малорозчинної сполуки $\text{Cs}_2\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Після цього вимірюють інтенсивність γ -випромінювання отриманого препарату. Вихід цезію становить близько 99.5%.

Методика визначення. До проби води об'ємом 1 л додають розчин хлориду заліза з концентрацією 10 мг Fe/мл у кількості, яка відповідає 5 мг Fe на 1 л проби, і з гарячого розчину осаджують гідроксид заліза безкарбонатним аміаком. Осад відфільтровують, фільтрат випарюють до об'єму близько 20 мл і нейтралізують до рН ~ 7 декількома краплями розведеної сірчаної кислоти. Додають 1 мл розчину хлориду цезію з концентрацією 10 мг 10 мл Cs/мл, 10 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і 10 мл розчину сульфату нікелю такої ж концентрації, підкисленого 5-7 краплями 2.5 моль/л H_2SO_4 на 250 мл. При цьому утворюється осад $\text{Cs}_2\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Після центрифугування переносять осад на алюмінієву підкладку діаметром 2 см мінімальною кількістю 10% розчину аміаку, висушують під інфрачервоною лампою і вимірюють інтенсивність γ -випромінювання.

Вміст цезію-137, Бк/л, обчислюють за формулою:

$$A = N/V$$

де N — кількість імпульсів за секунду при вимірюванні радіоактивності препарату з урахуванням "чистого" фону;

V — об'єм проби води, л.

ВИСНОВКИ

В ході роботи було зроблено ряд висновків:

1. Отже, вперше підготовлено методичний посібник для засвоєння курсу аналітичної хімії навколишнього середовища для спеціальності "Хімія".
2. Охарактеризовано інтегральні показники хімічного вмісту водних ресурсів та наведено методики їх визначення.
3. Узагальнено і спрощено деякі розділи. Розглянуто: визначення токсичних елементів в природних водах, фотометричне визначення з алюміноном, екстракційно-фотометричне визначення з 8-оксихіноліном, фотометричне визначення з берилоном III, екстракційно-фотометричне визначення з дитизоном, полярографічне визначення; неорганічних сполук, фотометричне визначення з карбаміновою кислотою, титраметричне визначення з манітом, каталітичний метод, йодометричне визначення, фотометричне визначення з цирконій-алізариновим лаком, визначення за допомогою фторидселективного електрода, об'ємна радіоактивність.
4. Робота містить розгляд таких важливих хімічних інгредієнтів, як: алюміній, арсен, берилій, ванадій, вісмут, кадмій, нікель, ртуть, свинець, силен, титан, хром, неорганічних сполук, таких як борати, йодиди, озон, фториди, хлор, радіонукліди, стронцій-90, цезій-137.
5. Крім цього даний посібник містить предметний покажчик.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. "Аналітична хімія навколишнього середовища". – Набиванець, Сухан. 1997 р.
2. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Ниничина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющихся веществ в окружающей среде // Справочник. М., Химия, 1989 г., 368 с.
3. Линник И.Н., Набиванець Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., Гидрометеизд., 1986 г., 370 с.
4. Набиванець Б.И., Линник Н.И., Калабина Л.В. Химические методы анализа природных вод. К., Наукова думка, 1981 р., 139 с.
5. Перпуд Е.А., Гернет Е.В., Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л., Химия, 1973, 440 с.
6. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под редакцией проф. Семенова А.Д. Л., Гидрометеизд, 1977, 541 с.
7. Унифицированные методы анализа вод / под общей редакцией проф. Луры Ю.Ю. М., Химия, 1971, 375 с.
8. Билак С.П. Минеральні води Закарпаття. Львів, Вища школа, 1986, 165 с.
9. Филатов В.А. Шкідливі речовини в оточуючому середовищі. Вид. Знання, 1992.
10. Бокріс Дж., Хімія оточуючого середовища. Москва, вид. Хімія, 1982 р.
11. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды // Под редакцией Арановича Г.Н. Л., Судоспующие, 1979, 647 с.
12. Горсь Л.М., Нелешенко В.І., Хільгевський В.К. Радіоактивність природних вод. К., Вища школа, 1993, 174 с.
13. Алекин О.А., Лехин Ю.И. Химия океана. Л., Гидрометиздат, 1984, 344 с.
14. Куоріз Уиільям. Про охорону оточуючого середовища. Мир, 1978р.
15. Дмитриев М.Т., Казнина И.И., Пинигина И.А. Санитарно химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде // Справочник. М.,

Химия, 1989. 368 с.

16. Линник И.И., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., Гидрометеиздат, 1986. 370 с.
17. Набиванец Б.И., Линник И.И., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. К., Наукова думка, 1981. 139 с.
18. Перегуд Е.А., Гернет Е.В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л., Химия, 1973. 440 с.
19. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под редакцией проф. Семенова А.Д. Л., Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
20. Унифицированные методы анализа вод / Под редакцией проф. Лурье Ю.Ю. М., Химия, 1971. 375 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗЧИК

А

Алюміній, визначення у водах 5

Алюмініон 5, 11

Амонійна сіль 5

Арсен 8

Б

Берилій визначення 10

Берилон 10

Борати, визначення у водах 28

Буферна суміш

В

Ванадій, визначення 12

Вісмут, визначення у водах 13

Е

Екстракційно-фотометричне визначення 7, 14, 19, 20

Й

Йодиди, визначення у водах 31

Йодометричне визначення 34

К

Кадмій, визначення у водах 14

Концентрація

Каталітичний метод 31

Н

Неорганічні сполуки, визначення 28

Нікель, визначення 16, 17

О

Озон, визначення 36

Об'ємна радіоактивність 41

П

Полярнографічне визначення 15

Р

Радіонукліди, визначення 41

Ртуть, визначення у водах 18

С

Свинець, визначення 20

Селен, визначення 21

Стронцій, визначення у водах 42

Т

Титан, визначення 22

Титриметричне визначення 29

Ф

Фториди, визначення у водах 37

Фотометричне визначення 22-28

Х

Хлор, визначення у водах 40

Хром, визначення 24

Ц

Цезій, визначення у водах 46