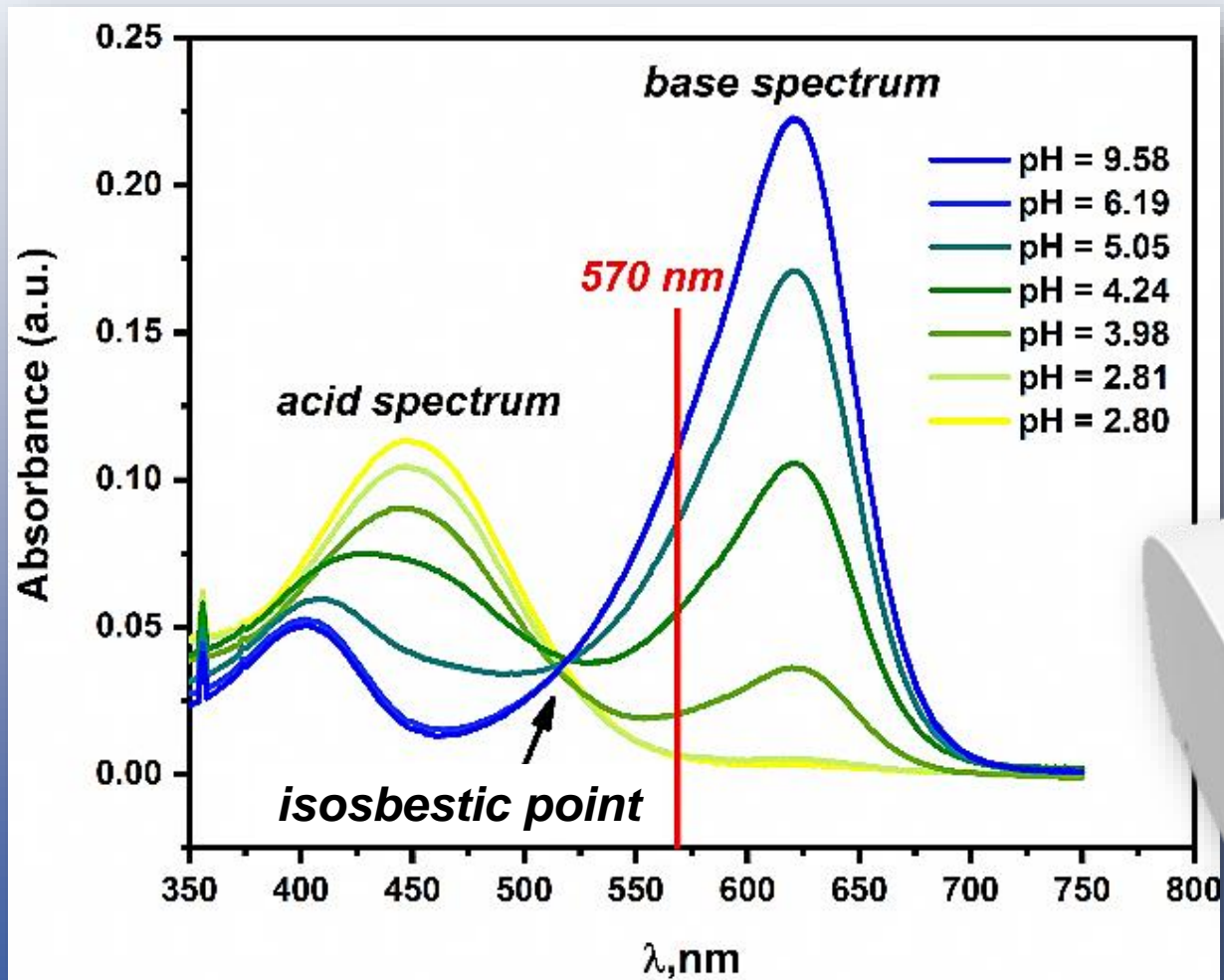


Визначення концентрації аніонів у водних розчинах (методичні вказівки)



Назарій ДАНИЛЮК
Олександр ШИЙЧУК



УДК 543.3

Рекомендовано до друку Вченою радою факультету природничих наук «Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника»

Рецензенти:

Миронюк Іван Федорович, завідувач кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, доктор хімічних наук, професор

Татарчук Тетяна Романівна, доцент кафедри хімії, директор навчально-наукового центру хімічного матеріалознавства та нанотехнологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, кандидат хімічних наук, доцент

Данилюк Н.В., Шийчук О.В. Практикум спектрофотометричного аналізу: [Електронний ресурс] / *Назарій Володимирович Данилюк, Олександр Васильович Шийчук. Визначення концентрації аніонів у водних розчинах: Методичні вказівки.* / Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2024. – 29 с.

Навчальний посібник містить методичні вказівки до навчальної компоненти «Практикум спектрофотометричного аналізу». Детально описано методики визначення кольоровості природньої води, концентрацій нітритів, фосфатів, сульфатів, а також пероксиду водню. Навчальний посібник призначений для студентів та аспірантів, які навчаються за спеціальністю 102 Хімія.

© Данилюк Н.В., Шийчук О.В., 2024

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2024



Зміст

1. Визначення кольоровості води.
2. Визначення концентрації нітритів
3. Визначення концентрації фосфатів.
4. Визначення концентрації сульфатів.
5. Визначення пероксиду водню.
6. Список використаних джерел.



Визначення кольоровості води

1

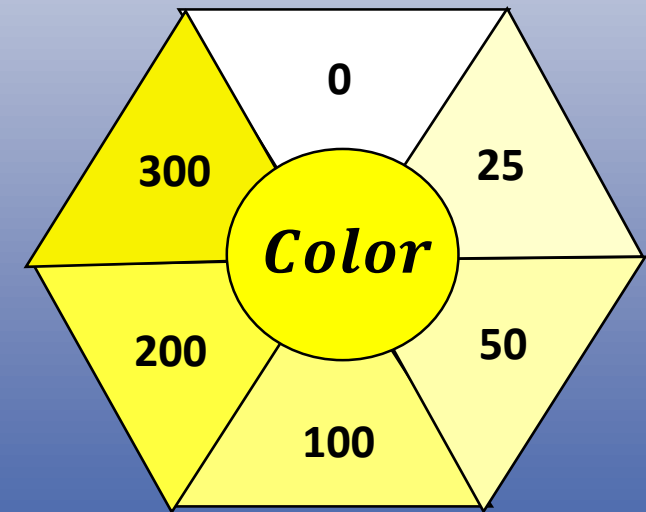
Природня вода стає забарвленою внаслідок присутності розчинених гумінових кислот. Найчастіше для визначення кольоровості природньої води використовують хром-кобальтову шкалу.

Оптичну густину вимірюють на довжині хвилі 450 нм в кюветі з оптичним шляхом 10 мм.

Реактив I. (основний градувальний розчин кольоровості 500°):

- Кобальт (II) сульфат ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): 2 г;
- Калій дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 0,0875 г;
- Концентрована сульфатна кислота (H_2SO_4): 1 см³
- Вода дистильована

Реактив II. Розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 (1:1000)





Приготування шкали кольоровості:

Хром-кобальтову шкалу кольоровості готують шляхом змішування реактивів I і II у співвідношеннях, зазначених в таблиці. Розчин в кожній колбі відповідає певному градусу кольоровості. Шкалу кольоровості води можна використовувати протягом 2 - 3 місяців, при збереженні в посуді з темного скла.

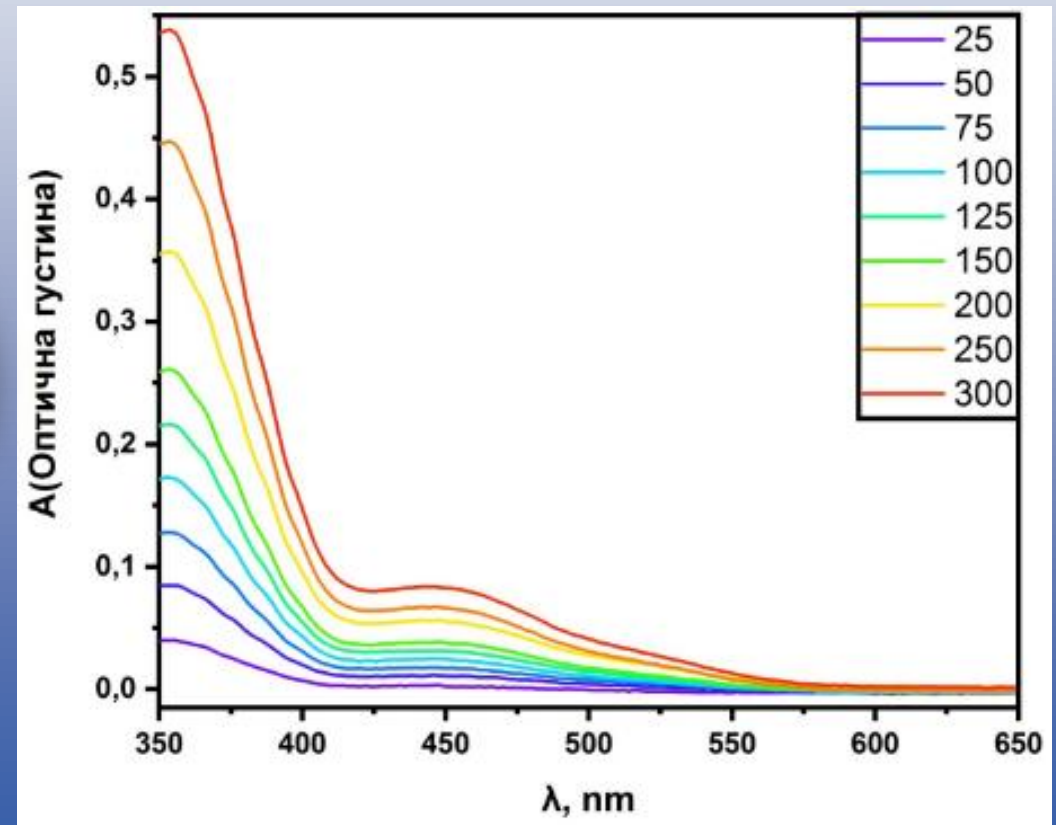
Градуси кольоровості (°)	0	25	50	75	100	125	150	200	250	300
Реактив I, см ³	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	20	25	30
Реактив II, см ³	50	47,5	45	42,5	40	37,5	35	30	25	20





Методика проведення вимірів на спектрофотометрі:

1. Додають 20 см³ проби (розчини в діапазоні концентрацій 0 – 300°) у мірну колбу на 50 см³.
2. Доводять до мітки дистильованою водою.
3. Вимірюють оптичну густину одержаних розчинів на довжині хвилі 450 нм в кюветі товщиною 10 мм, відносно розчину порівняння (реактив II).





Методика проведення вимірів LED-колориметром:

1. Додають 20 см³ проби (розчини в діапазоні концентрацій 0 – 300°) у мірну колбу на 50 см³.
2. Доводять до мітки дистильованою водою.
3. Вимірюють оптичну густину одержаних розчинів в кюветі товщиною 10 мм, відносно розчину порівняння (реактив II).

4





ПРАКТИКУМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ



Калібрувальну криву представляють, як лінійну залежність в діапазоні концентрацій 0,0 – 300,0° у вигляді:

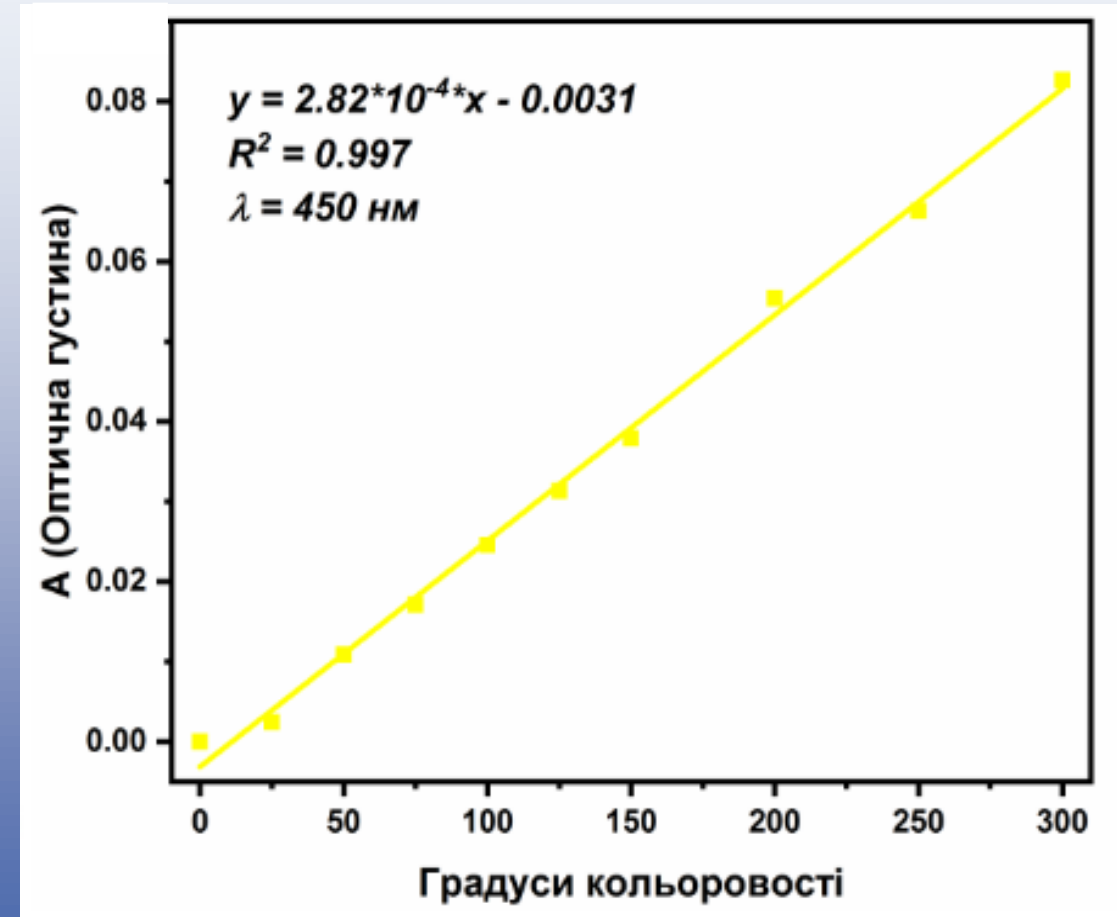
$$A = 2,82 * 10^{-4} * c - 0,0031 \quad (R^2 = 0.997)$$

де A – оптична густина, а c – кольоровість води в градусах (°).

Для n мілілітрів, взятих для проведення аналізу, кольоровість води можна обчислити за рівнянням:

$$c = \frac{50}{n} * \frac{A + 0,0031}{2,82 * 10^{-4}}$$

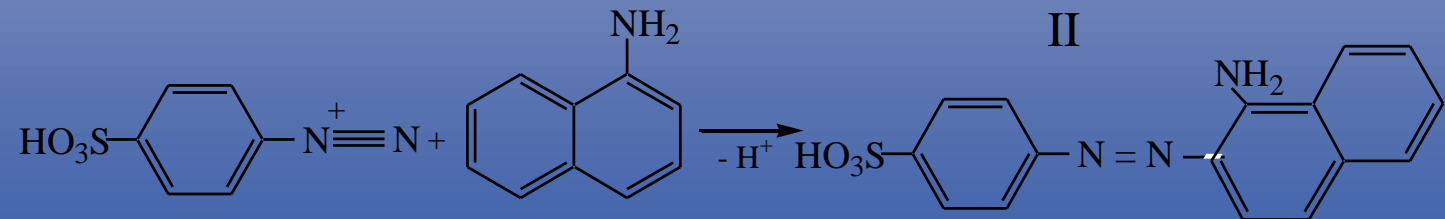
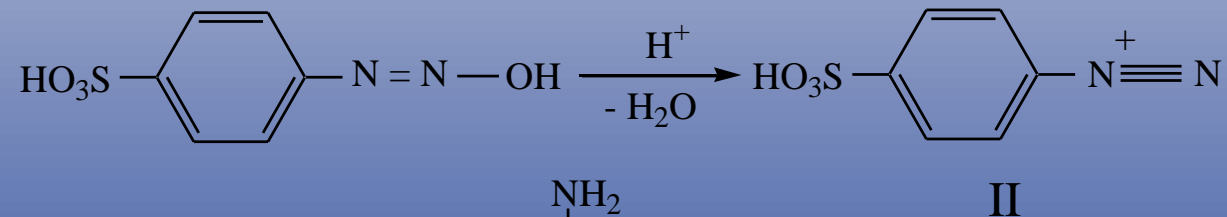
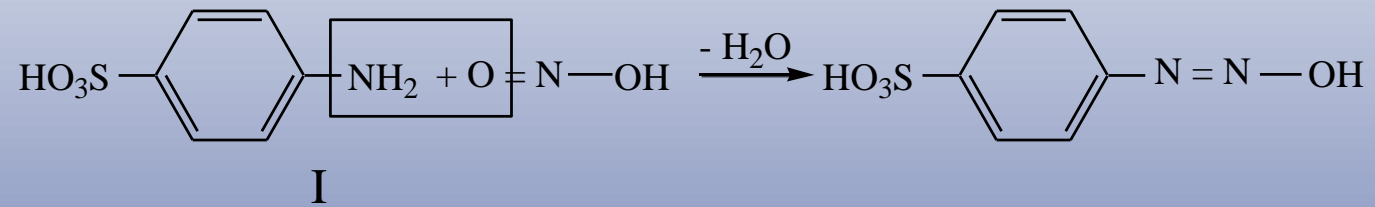
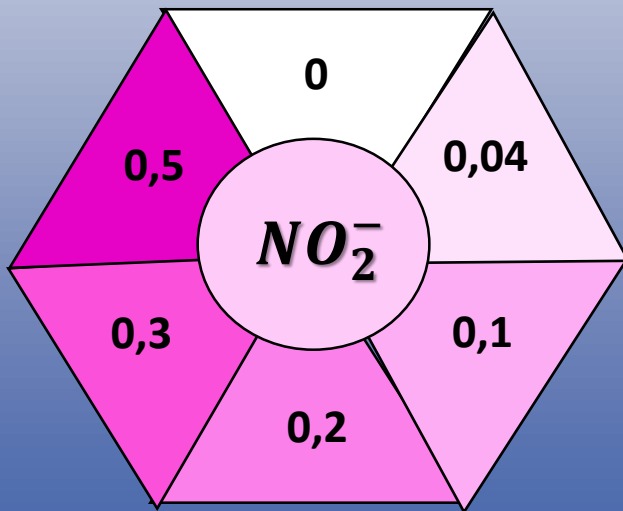
5





Визначення концентрації нітритів

Колориметричний метод визначення концентрації іонів NO_2^- базується на реакції між нітрит-іонами, сульфаніловою кислотою та α -нафтиламином в кислому середовищі (реактив Грісса–Ілосвая [1]). Утворюється стійкий з рожевим забарвленням, спричиненим наявністю азогрупи $-N=N-$. Максимальне світлопоглинання спостерігається на довжині хвилі ($\lambda=526$ нм). Хімізм процесу описується наступними рівняннями:





Реактиви:

- розчин оцтової кислоти: CH_3COOH (12 %);
- розчин сульфанілової кислоти (1 %) в розчині 12 % CH_3COOH ;
- розчин α -нафтиламіну (0,1 %) в розчині 12 % CH_3COOH ;
- розчин натрій нітриту:
 - стандартний розчин: $\text{C}(\text{NO}_2^-) = 1 \text{ мг/см}^3$;
 - робочий розчин: $\text{C}(\text{NO}_2^-) = 0,001 \text{ мг/см}^3$.

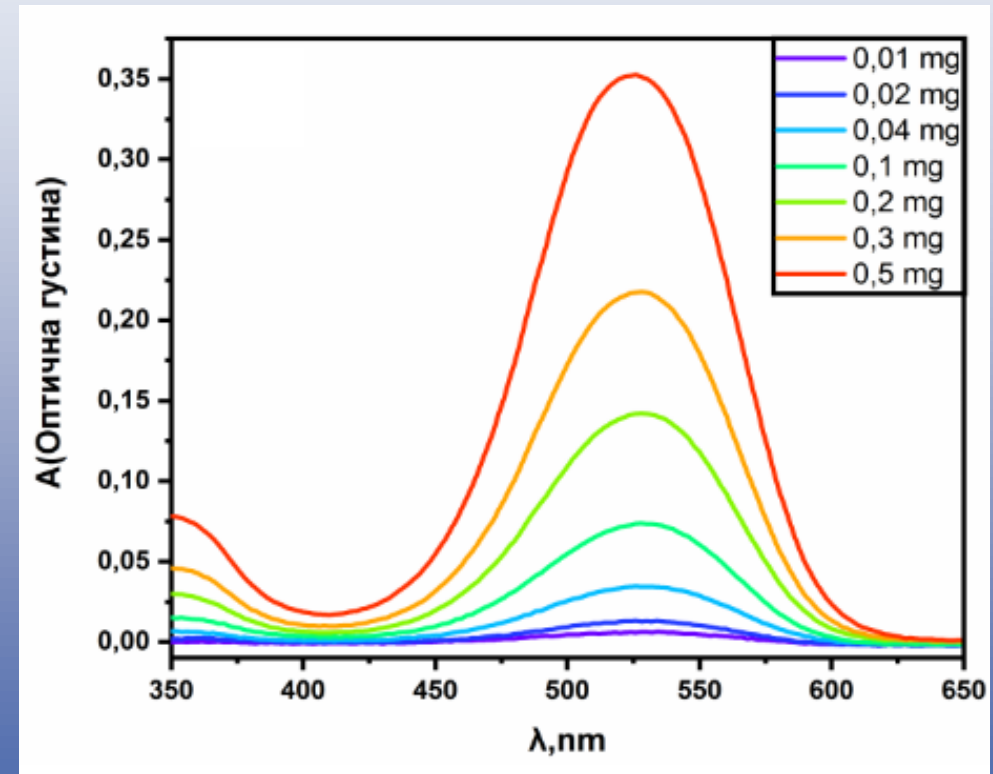




3

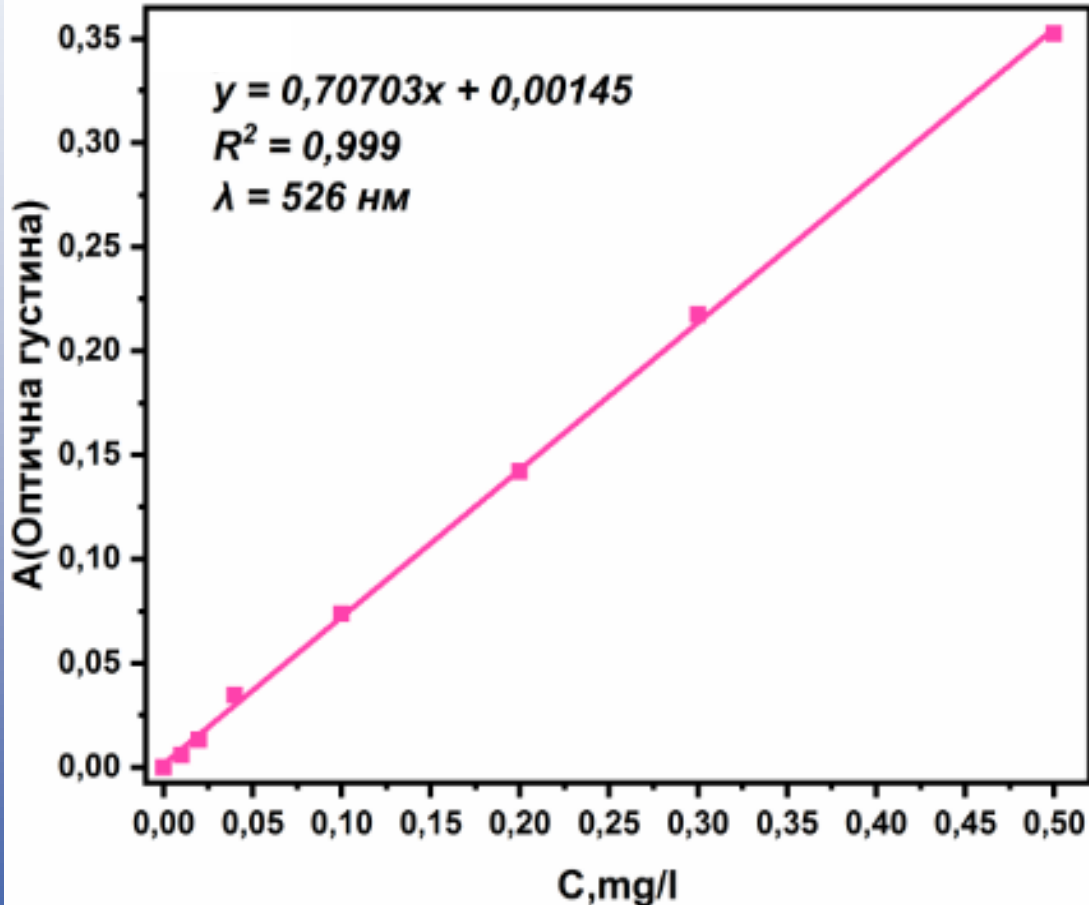
Методика проведення аналізу:

1. Додають 20 см³ проби (розчини в діапазоні концентрацій 0,0-0,5 мг NO₂⁻/л) у мірну колбу на 50 см³.
2. Додають 2 см³ реактиву Грісса, для приготування якого змішують рівні частини розчинів сульфанілової кислоти та α-нафтиламіну.
3. Доводять до мітки дистильованою водою.
4. Через 30 хвилин утворюється комплекс рожевого кольору, світлопоглинання якого вимірюють на довжині хвилі 526 нм в кюветі з товщиною 10 мм, відносно розчину порівняння.





ПРАКТИКУМ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО
АНАЛІЗУ



Калібрувальну залежність в діапазоні концентрацій 0,0 – 0,5 мг NO_2^- /л представляють у вигляді:

$$A = 0,70703 * c + 0,00145 \quad (R^2 = 0.999)$$

де A – оптична густина, а c - концентрація NO_2^- в мг/л.

Для n мілілітрів, взятих для проведення аналізу, концентрацію NO_2^- можна обчислити за співвідношенням:

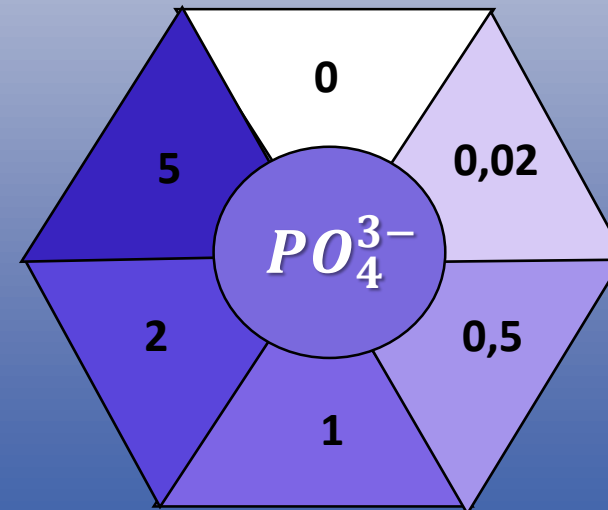
$$c = \frac{50}{n} * \left(\frac{A - 0,00145}{0,70703} \right)$$





Визначення концентрації фосфатів

Для визначення концентрації іонів PO_4^{3-} широко застосовують колориметричний метод з молібдатом амонію. В результаті взаємодії фосфат іонів з амоній молібдатом та калій антимоїлтаратом у кислому середовищі ($pH = 0,80-0,95$), утворюється гетерополікіслота, яка відновлюється аскорбіною кислотою з утворенням інтенсивного синього забарвлення [2]. Максимальне світлопоглинання спостерігається на довжині хвилі $\lambda = 714$ нм.





2

Реактиви:

1. Молібденова суміш:

- розчин сульфатної кислоти H_2SO_4 (96 %): 144 см^3 ;
- сульфанілова кислота (10 %): 100 см^3 ;
- амоній молібдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$: 12,5 г;
- калій антимоніл тартрат $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$: 0,345 г;
- вода 1 дм^3

2. Розчин аскорбінової кислоти (10 %);

3. Розчин калій дигідрогенфосфату:

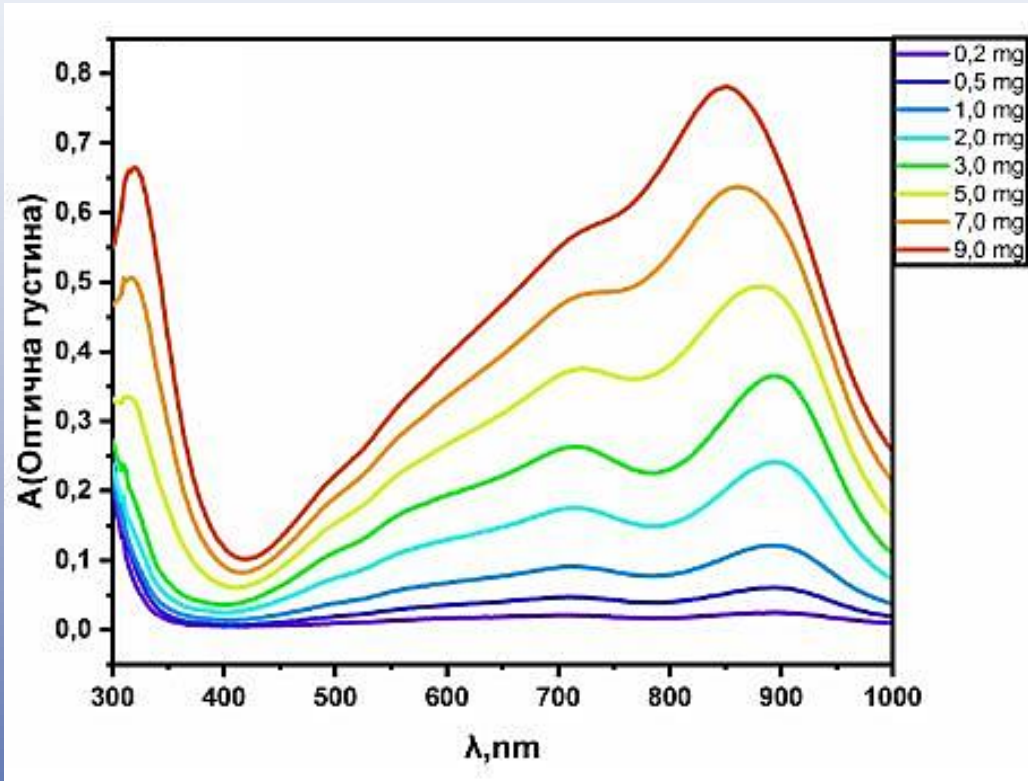
- стандартний розчин: $\text{C}(\text{PO}_4^{3-}) = 0,5 \text{ мг/см}^3$;
- робочий розчин: $\text{C}(\text{PO}_4^{3-}) = 0,01 \text{ мг/см}^3$.





ПРАКТИКУМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В. СТЕФАНИКА



Методика проведення аналізу:

1. Додають 20 cm^3 проби (розчини в діапазоні концентрацій $0,0-9,0 \text{ PO}_4^{3-} \text{ мг/л}$) у мірну колбу на 50 cm^3 .
2. Додають 2 cm^3 розчину молібденової суміші та через декілька хвилин $0,5 \text{ cm}^3$ 10%-ного розчину аскорбінової кислоти.
3. Доводять до мітки дистильованою водою.
4. Через 10-15 хвилин утворюється комплекс синього кольору, світлопоглинання якого вимірюють на довжині хвилі 714 nm в кюветі із товщиною поглинаючого світлошару 5 mm , відносно розчину порівняння.

3



ПРАКТИКУМ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО
АНАЛІЗУ



Калібрувальну криву представляють як нелінійну залежність в діапазоні концентрацій 0,0 – 9,0 мг PO_4^{3-} /л у вигляді:

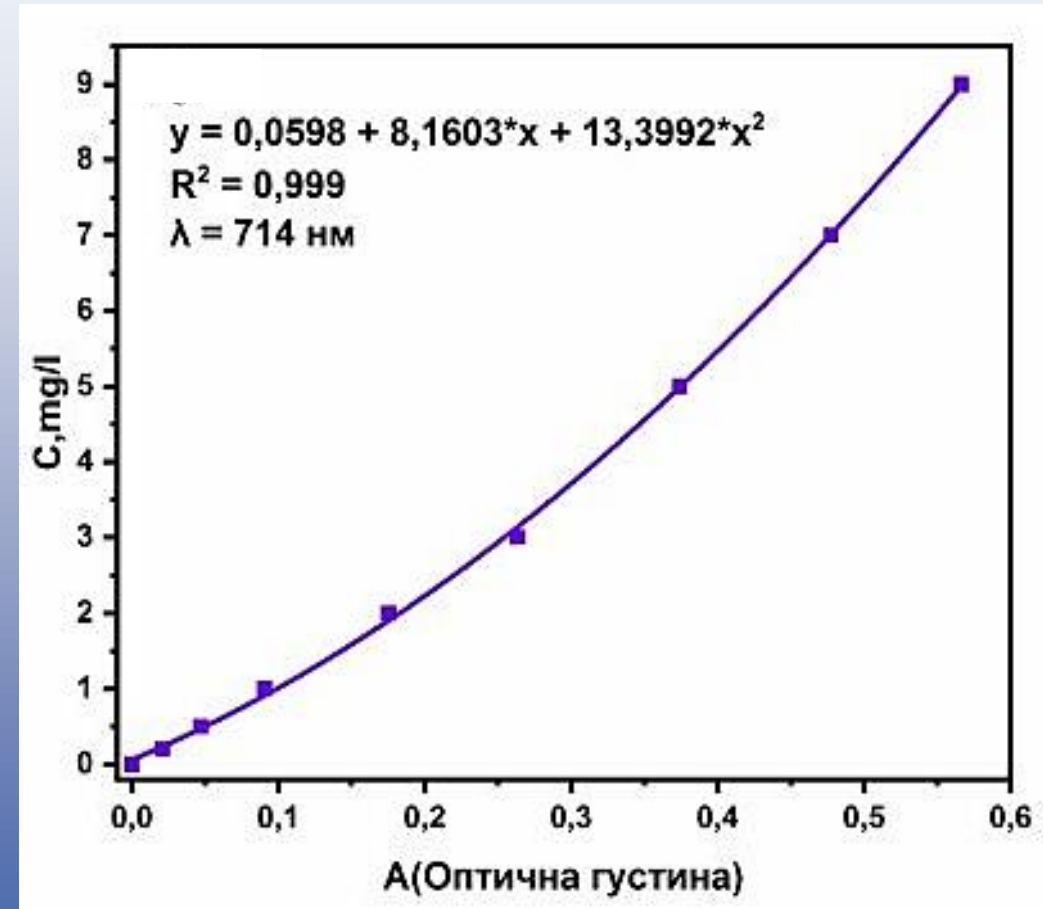
$$C = 0,0598 + 8,1603 * A + 13,3992 * A^2 \quad (R^2 = 0.999)$$

де A – оптична густина, а C - концентрація PO_4^{3-} в мг/л.

Для n мілілітрів, взятих для проведення аналізу, концентрацію PO_4^{3-} можна обчислити за співвідношенням:

$$C = \frac{50}{n} * (0,0598 + 8,1603 * A + 13,3992 * A^2)$$

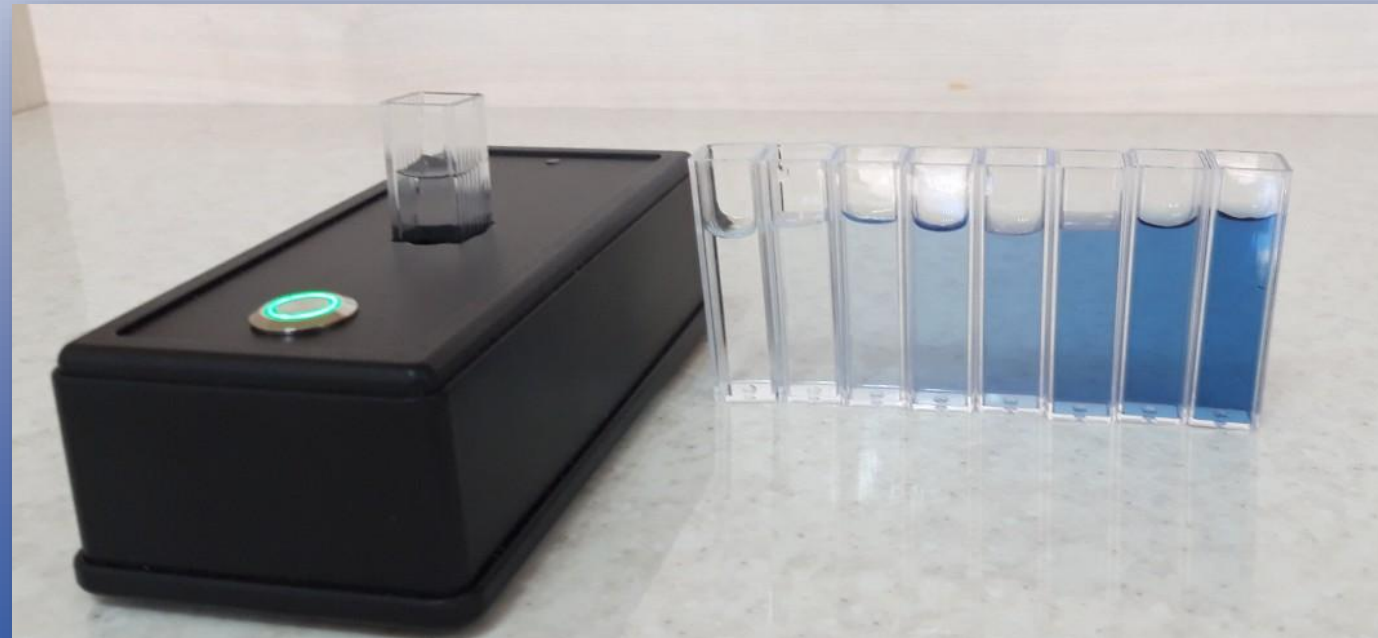
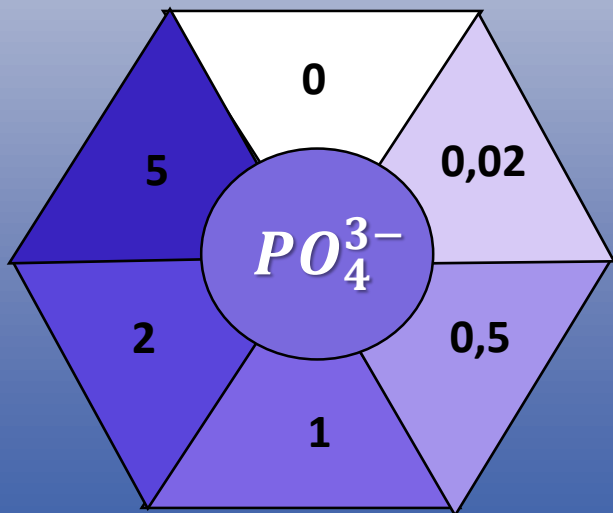
4





Визначення концентрації фосфатів

Визначенню фосфатів перешкоджають арсенати, які реагують з молібдатним реагентом, з утворенням синього кольору, як і фосфати. Дихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) і нітрит (NO_2^-) іони призводять до похибки експерименту приблизно на 3% при концентрації 1 мг/л та 10 - 15% при 10 мг/л. Сульфіди (Na_2S) і силікати (Na_2SiO_3) не впливають на визначення з концентраціями до 1,0 і 10 мг/л відповідно.

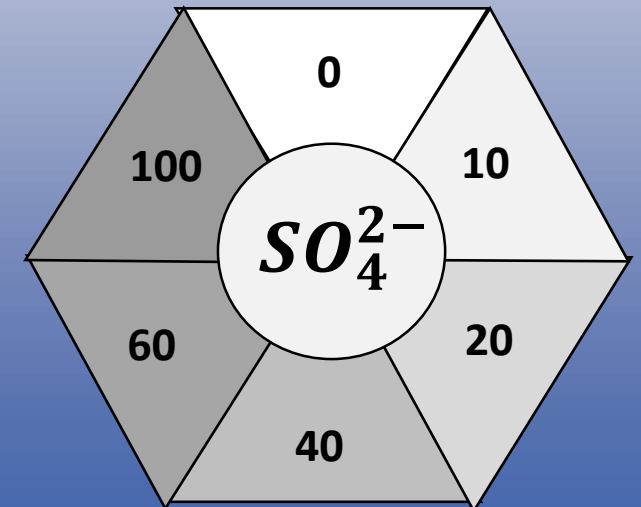




Визначення концентрації сульфатів

Сульфат іони поширені у природі; їх концентрація у природних водах коливається від нуля до декількох тисяч міліграмів на літр. Простим методом визначення сульфат іонів в природній воді в межах від 5 до 400 мг на літр є турбідиметрія. Аналітичним сигналом служить ступінь мутності розчину $BaSO_4$, яка пропорційна кількості присутнього сульфату [3].

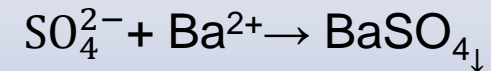
1





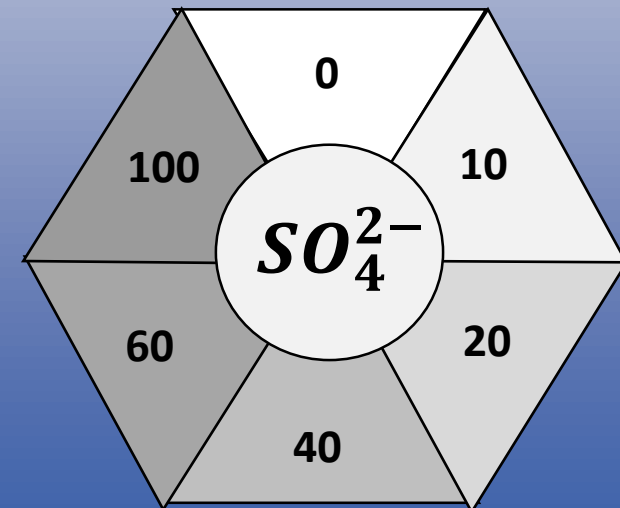
Визначення концентрації сульфатів

Реакцію утворення дисперсної системи розчину барій сульфату представляють наступним чином:



Реакцію проводять у кислому середовищі, щоб усунути перешкоджаючий вплив карбонатів, фосфатів та хроматів. Для забезпечення стійкості суспензії BaSO_4 , використовують стабілізуючий розчин, що містить гліцерин у якості захисного колоїду.

2





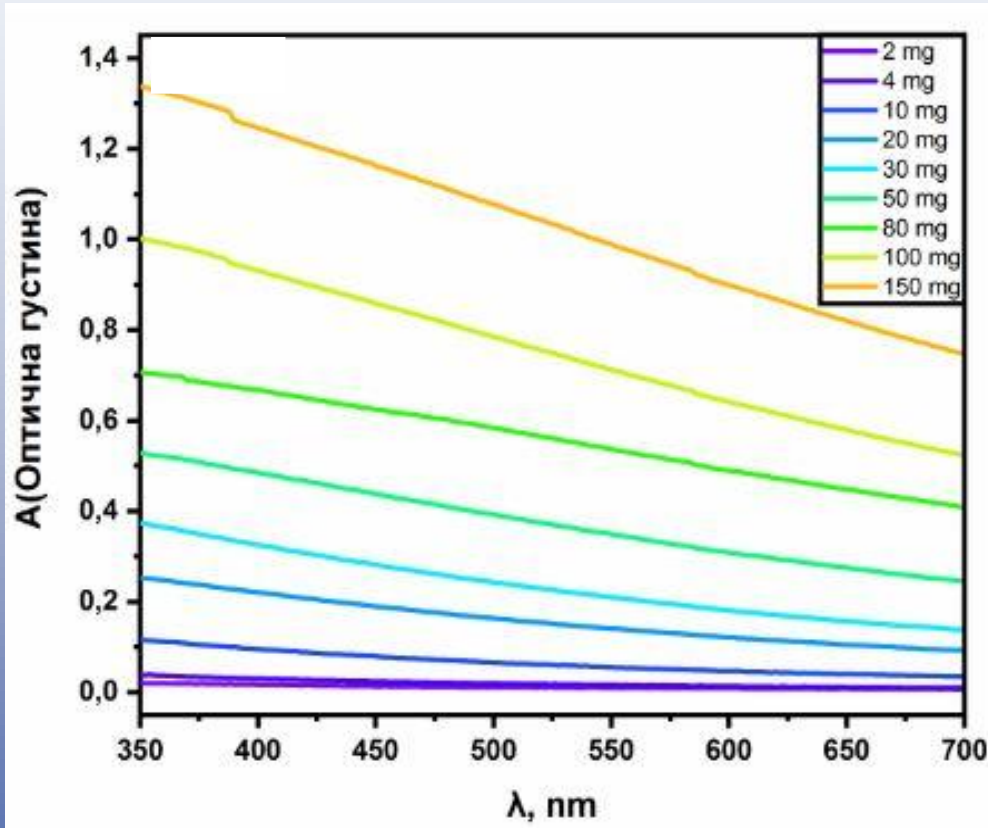
Реактиви:

Стабілізуючий розчин:

- розчин хлоридної кислоти HCl (конц.): 5 см³;
 - гліцерин: 250 см³;
 - натрій хлорид NaCl: 60 г;
 - дистильована вода до 500 см³.
1. Барій хлорид - BaCl₂*2H₂O.
 2. Розчин калій сульфату:
 - стандартний розчин: C(SO₄²⁻) = 1,0 мг/см³;
 - робочий розчин: C(SO₄²⁻) = 0,1 мг/см³.

3





Методика проведення аналізу:

1. Додають 20 см³ проби (розчини в діапазоні концентрацій 0,0-150,0 мг SO_4^{2-} /л) у мірну колбу на 50 см³.
2. Додають 10 см³ кондиціонуючого розчину та через декілька хвилин 0,35 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Доводять до мітки дистильованою водою.
4. Інтенсивно перемішують протягом 1 хв, через 5 хв перемішування повторюють протягом 30 секунд.
5. Через 10-15 хвилин утворюється суспензія BaSO_4 , світлопоглинання якої вимірюють на довжині хвилі 450 нм в кюветі із товщиною поглинаючого світлошару 10 мм, відносно розчину порівняння.



ПРАКТИКУМ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО
АНАЛІЗУ

5

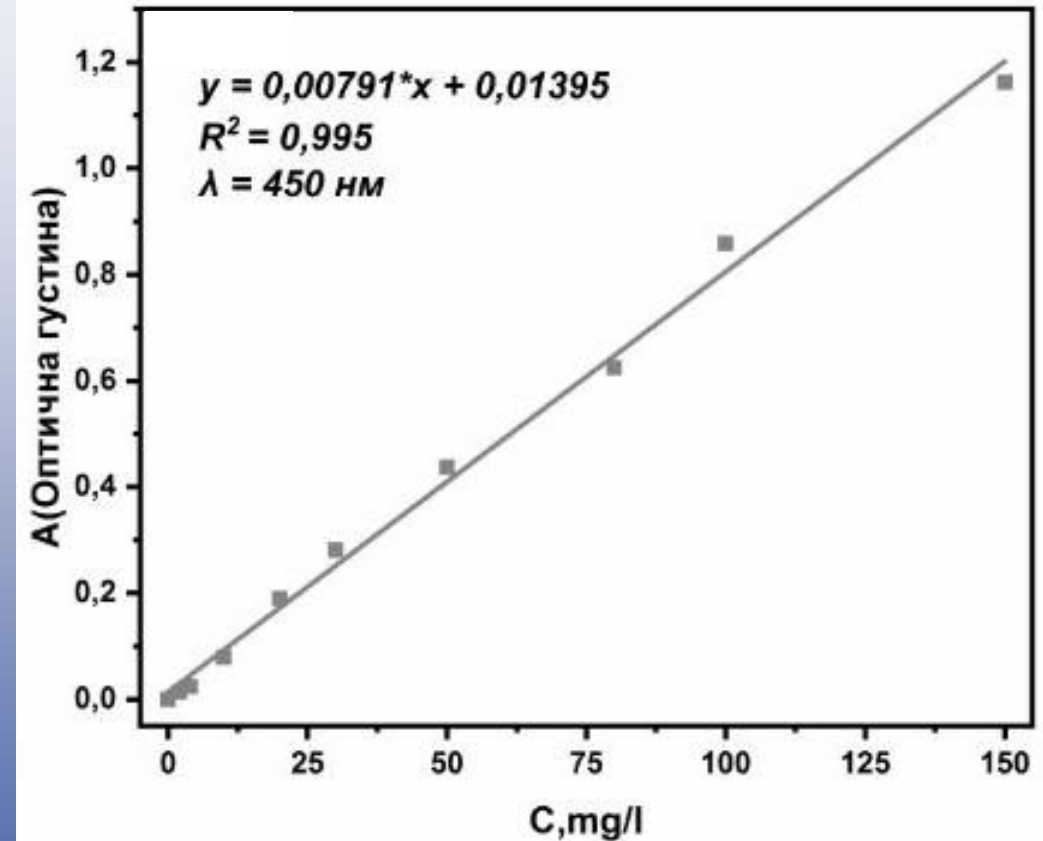
Калібрувальну криву представляють, як лінійну залежність в діапазоні концентрацій 0,0 – 150,0 мг SO_4^{2-} /л у вигляді:

$$A = 0,00791 * c + 0,01395 \quad (R^2 = 0.995)$$

де A – оптична густина, а c - концентрація SO_4^{2-} в мг/л.

Для n мілілітрів, взятих для проведення аналізу, концентрацію SO_4^{2-} можна обчислити за співвідношенням:

$$c = \frac{50}{n} * \frac{A - 0,01395}{0.00791}$$

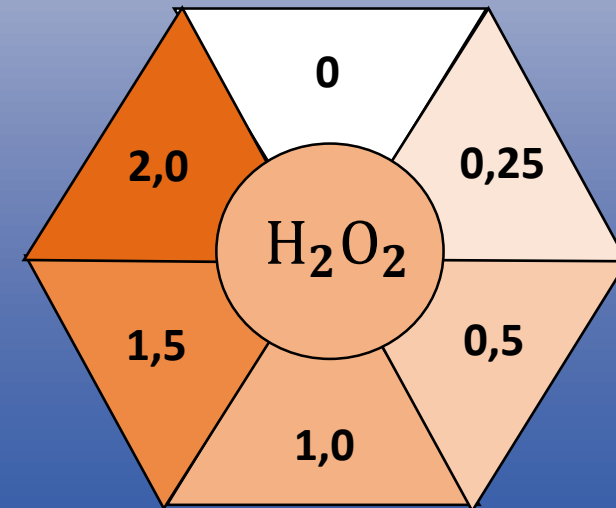
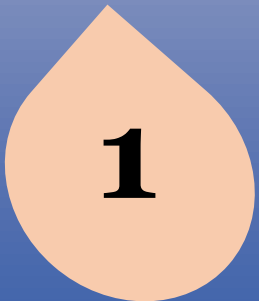
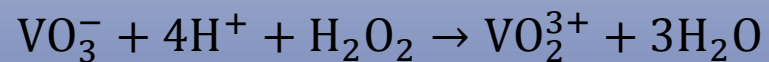




Визначення концентрації H_2O_2 в каталітичних реакціях

Пероксид водню використовується в технології очищення стічних вод в якості окисника (метод Фентона). H_2O_2 є слабкою кислотою.

Метод визначення H_2O_2 ґрунтується на його реакції з амоній метаванадатом у кислому середовищі, що призводить до утворення пероксиванадат катіону червоно-помаранчевого кольору, з максимальним світлопоглинанням при $\lambda = 470$ нм. Продукт реакції є стабільним для концентрацій менших 3 ммоль/л, при кімнатній температурі протягом декількох годин.





2

Приготування 0.1 моль/л розчину NH_4VO_3 .

Наважку 0.117 г метаванадату амонію (NH_4VO_3) розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, з перемішуванням, при нагріванні до 50 °С для повного розчинення. Потім кількісно переносять в мірну колбу на 100 см³, і після охолодження доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою.

Приготування робочого стандартного розчину H_2O_2 .

Розчин пероксиду водню (31.5%) об'ємом 5 см³ переносять в мірну колбу на 50 см³ і розводять дистильованою водою до мітки. Контроль отриманого розчину проводять методом УФ-спектрофотометрії при 240 нм (у кварцовій кюветі).

Приготування 2 М H_2SO_4 .

Розчин 2 М H_2SO_4 отримують шляхом розведення концентрованої сульфатної кислоти (1,98 г/см³) дистильованою водою.

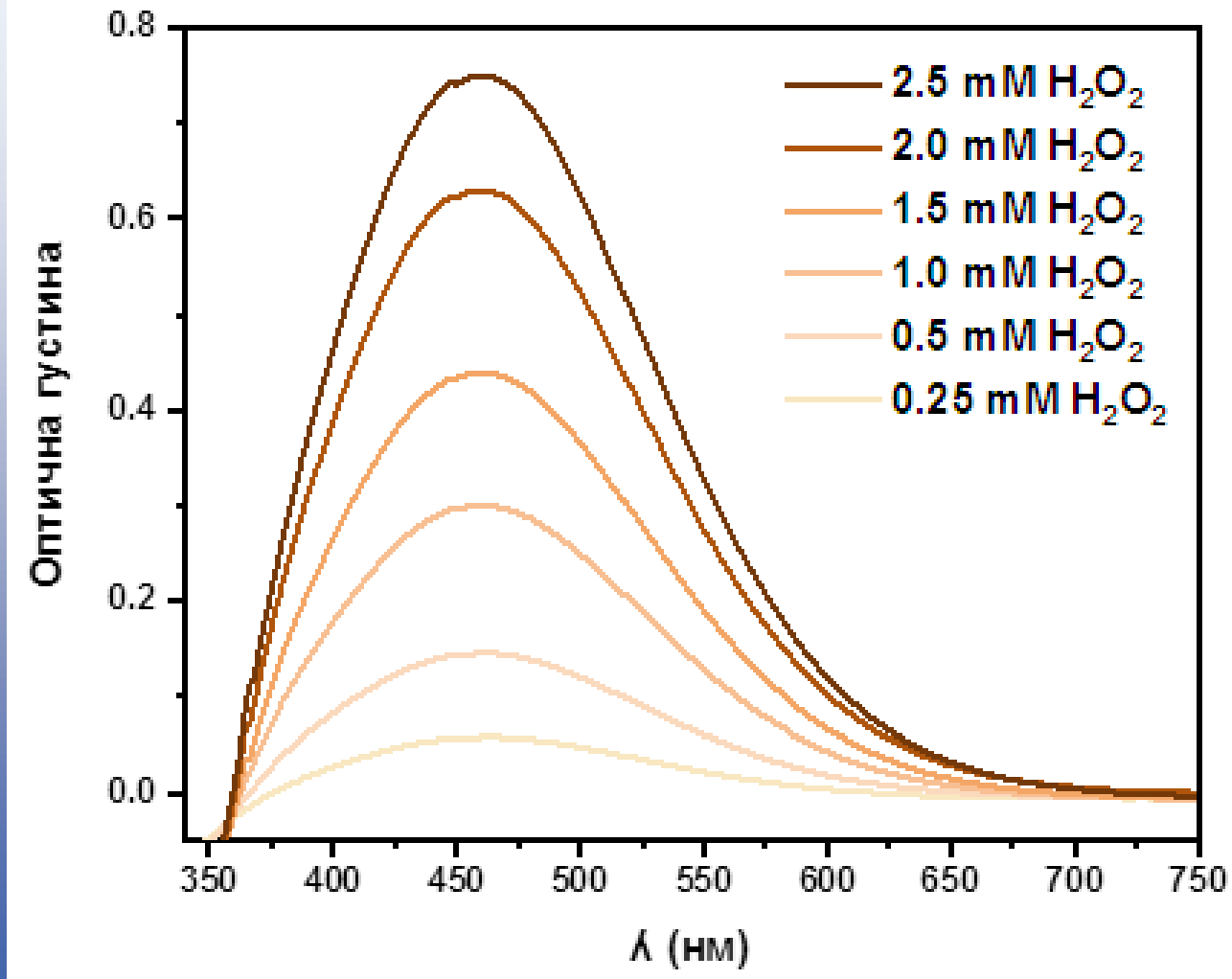


Побудова калібрувальної кривої.

Для побудови калібрувальної кривої у мірні колби місткістю 25 см³ послідовно додають розраховану кількість робочого стандартного розчину H₂O₂ (~3%), до кожної проби додають 7.5 см³ 2 М розчину H₂SO₄ і 7.5 см³ 0.1 моль/л розчину NH₄VO₃ і доводять водою до мітки, ретельно перемішують. В отриманих розчинах концентрація H₂O₂ у перерахунку на досліджувану пробу становить 0.0; 0.25; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 та 2.5 мМ.

3

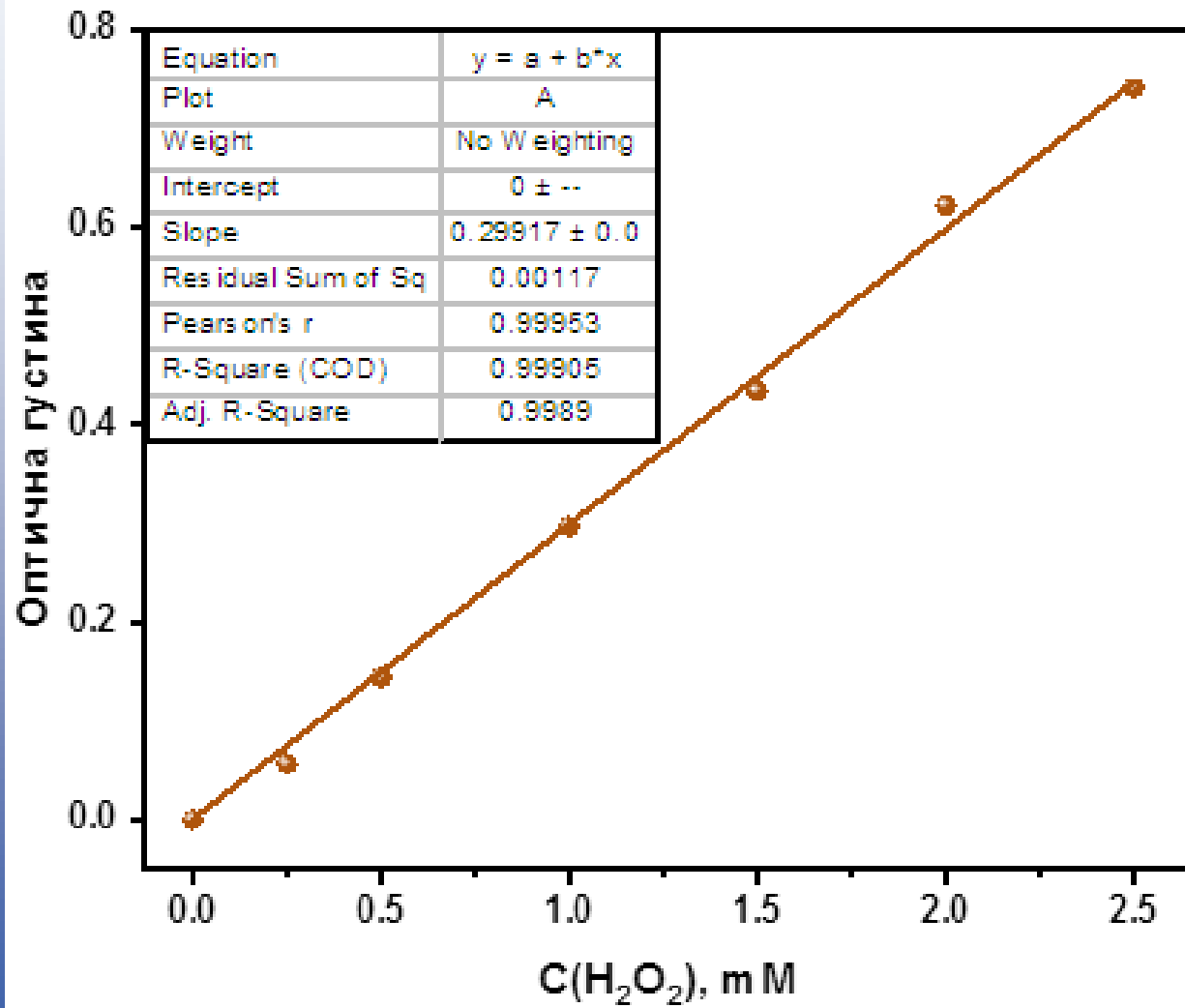




Оптичну густину приготовлених розчинів вимірюють на спектрофотометрі, використовуючи довжину хвилі $\lambda = 470$ нм; у кюветах з оптичним шляхом 10 мм. У якості розчину порівняння використовують холостий розчин.



ПРАКТИКУМ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО
АНАЛІЗУ



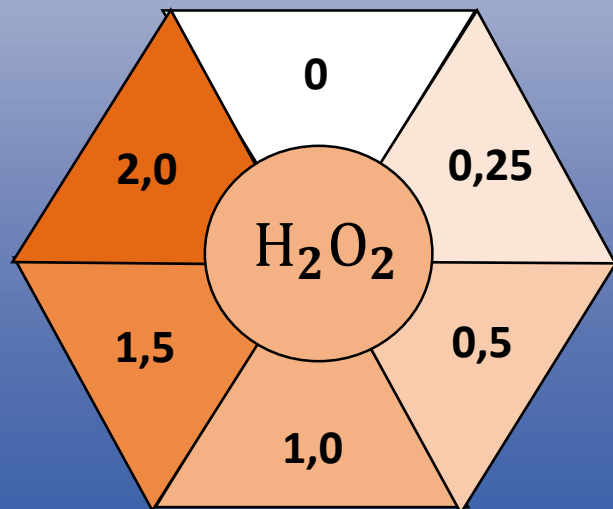
За отриманими даними будують калібрувальний графік – залежність оптичної густини від концентрації розчину ($c_0, \text{mM } H_2O_2$).

5

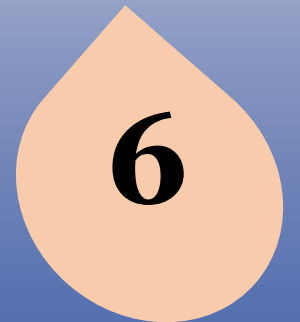


Методика визначення

У мірну колбу на 25 см³ відбирають аліквоту з проби (розчини в діапазоні концентрацій 0.0 – 2.5 ммоль/л), додають 7.5 см³ 2 М розчину H₂SO₄ і 7.5 см³ 0.1 моль/л розчину NH₄VO₃ і доводять водою до мітки. Через 10 хвилин вимірюють оптичну густину при 470 нм в кюветі на 10 мм (розчин порівняння – холостий розчин). За даними оптичної густини розчину розраховують концентрацію H₂O₂, враховуючи розведення ($K_p = V_k / V_a$):



$$C = \frac{A_x}{0,29917} \cdot K_p$$





Список використаних джерел

- [1] M. Sargazi, M. Kaykhaili, Application of a smartphone based spectrophotometer for rapid in-field determination of nitrite and chlorine in environmental water samples, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 227 (2020) 117672. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117672>.
- [2] Laboratory Research in Environmental Engineering, Phosphorus Determination using the Colorimetric Ascorbic Acid Technique, *Spring*. (2001) 64–69.
- [3] M.E. Gales, W.H. Kaylor, J.E. Longbottom, Determination of sulphate by automatic colorimetric analysis, *Analyst*. 93 (1968) 97. <https://doi.org/10.1039/AN9689300097>.
- [4] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, W. C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, 66, 2005, 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.10.001>.