

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДЛЯ
ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ЗІ СПЕЦКУРСУ
«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА»**

Зуй М.Ф.



КИЇВ – 2024

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ЗІ СПЕЦКУРСУ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА»

Зуй М.Ф.

Рецензенти:

Зайцева Г. М. – завідувача кафедри аналітичної, фізичної та колоїдної хімії Національного медичного університету імені О.О. Богомольця к.х.н., доцент.

Лелюшок С.О. – доцент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, к.х.н., доцент.

Затверджено вченою радою хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, протокол № 9 від 20 березня 2024 року.

М.Ф. ЗУЙ. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ЗІ СПЕЦКУРСУ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА».

Частина 1. Для студентів ОС «магістр» хімічного факультету. Київ. 2024. 38 с.

Методичні вказівки написані для виконання лабораторних робіт з аналізу об'єктів довкілля, а саме природних вод. В розробці наведені методики кількісного визначення деяких інтегральних показників, життєво необхідних компонентів і токсикантів в природних і інших типах вод. Запропоновані методики базуються на використанні надійних і високоточних стандартних методик США і Європейського Союзу. В методичних вказівках представлені спектрофотометричні методики для визначення амонію, нітратів, нітритів, хімічного споживання кисню, феруму, хрому, різних форм фосфатів, каламутності, інших сполук. Кожна лабораторна робота містить опис реактивів, приготування розчинів, хід роботи, типовий калібрувальний графік, типовий спектр поглинання продуктів взаємодії, діапазон концентрацій і чутливість метода, можливий заважаючий вплив різних сполук і його усунення.

Методичні вказівки до лабораторних робіт з аналізу природних і питних вод допоможуть студентам закріпити теоретичні основи і практичні навички при вивченні курсу «Аналітична хімія навколишнього середовища». Також Методичні вказівки будуть корисними для фахівців аналітичних лабораторій з аналізу об'єктів довкілля.

ЗМІСТ

Передмова					2	
Зміст					3	
Лабораторна робота № 1						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	АМОНІЮ	3			
РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА					4	
Лабораторна робота № 2						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	ХРОМУ (VI)	3			
ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ					7	
Лабораторна робота № 3						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	ХІМІЧНОГО				
СПОЖИВАННЯ КИСНЮ					10	
Лабораторна робота № 4						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	ФЕРУМУ	3	1,10-		
ФЕНАНТРОЛІНОМ					12	
Лабораторна робота № 5						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	СУМАРНОГО	ВМІСТУ			
НІТРАТУ І НІТРИТУ ТА	ОКРЕМО	ВМІСТУ	НІТРИТУ	В ПРИРОДНІЙ		
ВОДІ					15	
Лабораторна робота № 6						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	РІЗНИХ	ФОРМ			
ФОСФОРУ	З	ВИКОРИСТАННЯМ	ОДНОГО	(ЗМІШАНОГО)		
РЕАГЕНТУ					21	
Лабораторна робота № 7						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	РІЗНИХ	ФОРМ			
ФОСФОРУ	ЗА	ДОПОМОГОЮ	МОЛБДОСТИБАТНО	ФОСФАТНОЇ		
ГЕТЕРОПОЛКІСЛОТИ	З	ОКРЕМИМ	РОЗЧИНОМ			
АСКОРБІНОВОЇ	КИСЛОТИ				25	
Лабораторна робота № 8						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	СУЛЬФАТ-ІОНІВ	ЗА			
ДОПОМОГОЮ	БАРІЙ	ХЛОРИДУ			29	
Лабораторна робота № 9						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	КАЛАМУТНОСТІ				
ВОДИ					31	
З	ФОРМАЗИНОМ					
Лабораторна робота № 10						
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ	ВИЗНАЧЕННЯ	ФЕНОЛЬНОГО				
ІНДЕКСУ	ПРИРОДНИХ	ВОД	З	4 –	АМІНОАНТИПІРИНОМ	34
Питання до лабораторних робіт						38

Частина 1

Лабораторна робота № 1

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АМОНІЮ З РЕАКТИВОМ НЕССЕРА

Вступ: Аміак може міститися у всіх видах поверхневих вод, у деяких підземних водах і в стічних водах промисловості та домашніх господарств. В якій формі присутній амоній у природних водах – іонній як іон NH_4^+ або молекулярній як NH_4OH залежить від значення рН води.

Застосування: Цей метод придатний для визначення сумарного вмісту різних форм амоніаку в питних, поверхневих і мінералізованих водах, побутових і промислових відходах в межах від 0,05 мг N/л до 1,0 мг N/л.

Принцип методу: До зразка додають буферний боратний розчин з рН 9,5, щоб зменшити гідроліз ціанатів і органічних сполук азоту, а потім проводять дистиляцію аміаку у розчин борної кислоти. Таким чином, дистиляцію аміаку з природної води проводять при рН 9,5 і збирають аміак у розчин борної кислоти. Аміак у дистиляті визначають спектрофотометрично з реактивом Несслера. Аміак утворює з реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) малорозчинну сполуку $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$ жовто-коричневого кольору. Оптична густина розчину є функцією концентрації амонійного азоту. В роботі використовують свіже приготовлену дистильовану воду, що не містить аміаку.

Зважаючий вплив: Ряд ароматичних та аліфатичних амінів, а також інші органічні та неорганічні сполуки спричинятимуть помутніння після додавання реактиву Несслера, тому пряму реакцію з реактивом Несслера не можна застосовувати.

Ціанат, який можна зустріти в деяких промислових стоках, певною мірою гідролізує навіть при рН 9,5, при якому відбувається дистиляція. Леткі лужні сполуки, такі як певні кетони, альдегіди та спирти, можуть спричинити появу кольору під час реакції з реактивом Несслера в методі дистиляції. Деякі з них, такі як формальдегід, можна видалити шляхом випарювання при низькому рН (приблизно 2-3) перед дистиляцією та реакцією з реактивом Несслера.

Залишки хлору також необхідно видалити попередньою обробкою зразка натрій тіосульфатом перед дистиляцією.

Реактиви, посуд

1. Мірні колби місткістю 50 мл; 100 мл.
2. Колби конічні плоскодонні місткістю 100 мл.
3. Електроплитка.

4. Пристрій для перегонки аміаку з води, кипілки.
5. Боратний буферний розчин з рН 9,5.
6. Реагент Несслера.
7. Стандартний розчин амоній хлориду з концентрацією 1 г N /л.
8. Робочий розчин амоній хлориду з концентрацією 0,01 г N /л.
9. 1,35 моль/л розчин натрій тіосульфату.
- 10.1 моль/л розчин натрій гідроксиду.
11. Свіже приготовлена дистильована вода, що не містить амонію.

Приготування розчинів

Розчин борної кислоти: розчиніть 20 г борної кислоти, H_3BO_3 , у дистильованій воді та доведіть дистильованою водою до мітки в мірній колбі місткістю 1000 мл.

Розчин натрій гідроксиду, 0,1 моль/л: розчиніть 4 г гідроксиду натрію, NaOH, у дистильованій воді в мірній колбі на 1000 мл і доведіть дистильованою водою до мітки.

Розчин натрій гідроксиду, 1 моль/л: розчиніть 40 г натрій гідроксиду, NaOH, у воді без аміаку в мірній колбі місткістю 1000 мл і доведіть дистильованою водою до мітки.

Розчин натрій тетраборату, 0,025 моль/л: розчиніть 5 г безводного тетраборату натрію $Na_2B_4O_7$ (або $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) у дистильованій воді та доведіть дистильованою водою до мітки в мірній колбі місткістю 1000 мл.

Боратний буферний розчин, рН 9,5: Додайте 88 мл 0,1 моль/л розчину натрій гідроксиду до 500 мл 0,025 моль/л розчину натрій тетраборату та розведіть до мітки дистильованою водою в мірній колбі місткістю 1000 мл.

Реактив Несслера: 100 г гідраргірум йодиду HgI_2 та 70 г калій йодиду KI розчиніть у невеликій кількості води. Додайте цю суміш до охолодженого розчину 160 г NaOH у 500 мл дистильованої води та розбавте дистильованою водою в мірній колбі місткістю 1000 мл.

Стандартний розчин амонію з концентрацією 1 г N /л: розчиніть 3,819 г амоній хлориду NH_4Cl у дистильованій воді та розведіть дистильованою водою до мітки в мірній колбі місткістю 1000 мл. Концентрація розчину - 0,0714 моль/л.

Робочий розчин амонію з концентрацією 0,01 г N /л: розведіть 10 мл стандартного розчину амоніаку з концентрацією 1 г N /л до 1000 мл за допомогою дистильованої води в мірній колбі місткістю 1000 мл.

Дехлоруючий реагент: Розчин натрій тіосульфату (1/35 моль/л): розчиняють 7,1 г тіосульфату натрію кристалогідрату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в дистильованій воді та розводять до мітки дистильованою водою в мірній колбі місткістю 1000 мл. Зберігають розчин в пляшці з темного скла в темноті.

Хід роботи

1. Готують серію калібрувальних розчинів, як показано в таблиці 1, шляхом відбору відповідних об'ємів робочого розчину амоній хлориду з концентрацією 0,01 г N /л в мірні колби місткістю 50 мл, доводять до риски дистильованою водою і перемішують розчини.
2. Додають по 2 мл реактиву Несслера в кожен з колб і ретельно перемішують.
3. Дають розчинам постояти 20 хвилин до появи кольору.
4. Вимірюють абсорбцію розчинів при 425 нм за допомогою 10-мм скляної кювети. Також вимірюють спектр найбільш концентрованого розчину (№8) амоній хлориду.

Таблиця 1. Дані вимірювання абсорбції розчинів. $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01 \text{ г N/л}$;

$V_{\text{заг}} = 50,0 \text{ мл}$.

№	V (NH ₄ Cl), мл	Концентрація, мг N/л	Абсорбція
1.	0,0	0	
2.	0,5	0,1	
3.	1,0	0,2	
4.	2,0	0,4	
5.	3,0	0,5	
6.	4,0	0,8	
7.	5,0	1,0	
8.	8,0	1,6	
9.	10,0	2,0	

Пробопідготовка і аналіз зразка:

1. Підготовка дистильованої води без NH_3 . Додають 400 мл дистильованої води до 500-мл колби К'ельдаля з попередньо обробленими кипілками, щоб уникнути викидів і проводять дистиляцію до тих пір, поки проба дистилляту не буде давати позитивну реакцію з реактивом Несслера.
2. Додають дехлоруючий агент (1/35 моль/л розчин натрій тіосульфату), еквівалентний кількості залишкового хлору у зразку. Доводять рН зразку до 9,5, використовуючи 1 моль/л розчин натрій гідроксиду.
3. Беруть 500 мл зразку (питної, річкової або мінеральної води або стічної води) у колбу К'ельдаля та додають 25 мл боратного буферного розчину. Відганяють 150 мл зразка в 25 мл розчину борної кислоти, що міститься в конічній плоскодонній колбі місткістю 250 мл. Кінець трубки холодильника повинен бути занурений нижче рівня розчину борної кислоти.
4. Розводять отриманий дистилат до 250 мл дистильованою водою.
5. До 50 мл розведеного дистилляту додають 2 мл реактиву Несслера і добре перемішують. Дають розчинам постояти 20 хвилин для прояву кольору.
6. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину з подальшим аналізом зразка.

Результати і обговорення:

На рис.1 представлені калібрувальна крива для визначення амонію з реактивом Несслера.

Використовують 2 діапазони лінійності для концентрацій амонію: від 0,005 мг N/50 мл (0,1 мг/л) до 0,1 мг N/50 мл (2,0 мг/л), включаючи холосту пробу. Межа виявлення MDL (minimum detection limit) становить 0,030 мг/л.

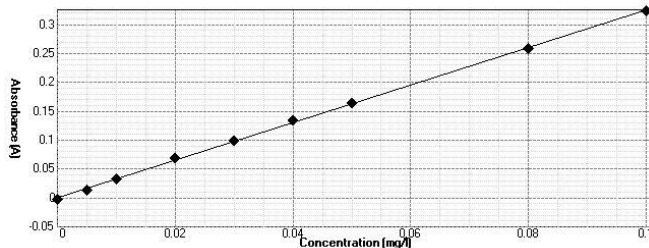


Рис.1. Калібрувальна крива для визначення іонів амонію з реактивом Несслера.

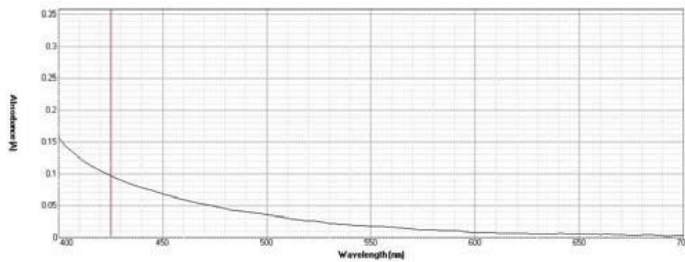


Рис.2. Спектр поглинання продукту взаємодії іонів амонію з реактивом Несслера. На рис. 2 представлений спектр поглинання продукту взаємодії іонів амонію з реактивом Несслера.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Waste, EPA Method 350.1. DETERMINATION OF AMMONIA NITROGEN BY SEMI-AUTOMATED COLORIMETRY. 1993. 15 p.

Лабораторна робота № 2

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ (VI) З ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ

Вступ: Хром може зустрічатися у формі Cr(III) або Cr(VI) у розчиненій формі в різних концентраціях у всіх типах вод. Cr(VI) є більш токсичним, ніж Cr(III), і тому важливо визначати сполуки Cr(VI) і Cr(III) у природних і питних водах.

Застосування: Цей метод придатний для визначення шестивалентного хрому в питних і поверхневих водах, побутових і промислових відходах в діапазоні від 0,1 мг/л до 1,0 мг/л Cr.

Принцип методу: Даний метод дозволяє визначати шестивалентний хром. Для визначення загального хрому необхідне попереднє окислення перманганатом

калію хрому (III) до хрому (VI). Хромати утворюють з дифенілкарбазидом у сильноокислому середовищі комплекс червоно-фіалкового забарвлення.

Для визначення загального вмісту хрому зразок води кип'ятять з сумішшю сульфатної і нітратної кислот, а потім окислюють сполуки хрому (III) калій перманганатом перед реакцією з дифенілкарбазидом.

Заважаючий вплив: Заважають такі важкі метали, як молібден, ванадій і ртуть.

Ферум (III) в концентраціях понад 1 мг/л може давати жовтий колір, але колір тривалентного заліза не є сильним і зазвичай не заважає, якщо поглинання вимірюється фотометрично на відповідній довжині хвилі.

Заважаючі кількості молібдену, ванадію, заліза та міді можна вилучити екстракцією комплексів цих металів з купференом у хлороформ. Але це не використовують без необхідності, оскільки залишковий купферон і хлороформ у водному розчині ускладнюють подальше окислення. Тому після екстракції слід провести додаткову обробку водного зразку парами кислоти для розкладання цих сполук.

Нітрит заважає в концентраціях вище 20 мг/л. Хром (III) та інші метали, що заважають, осаджують з фосфатного буферного розчину при додаванні сульфату алюмінію перед визначенням. Осад відфільтровують і отриманий розчин зберігають для аналізу.

Реактиви, посуд

1. Мірні колби місткістю 50, 100 мл.
2. Мікродозатори 10 – 1000 мкл.
3. Плоскодонна конічна колба місткістю 250 мл.
4. рН метр.
5. 0,1 моль/л сульфатна кислота.
6. 500 мг/л розчин дифенілкарбазиду.
7. Розчин калій дихромату.
8. Фосфатна кислота (конц.).
9. Бюкси.

Приготування розчинів

1. *Стандартний розчин калій дихромату (500 мг/л):* розчиніть 141,4 мг сухого біхромату калію в дистильованій воді і розведіть до мітки дистильованою водою в мірній колбі місткістю 100 мл.
2. *Розчин дифенілкарбазиду:* розчиніть 250 мг 1,5 дифенілкарбазиду в 50 мл ацетону в мірній пляшці темно-коричневого кольору.

Хід роботи

1. Готують серію калібрувальних розчинів, як показано в таблиці 2, шляхом додавання відповідних об'ємів стандартного розчину хрому в мірні колби місткістю 100 мл.
2. Доводять об'єм розчинів приблизно до 90 мл дистильованою водою.
3. Доводять рН розчину до $2,0 \pm 0,5$ за допомогою 0,25 мл концентрованої фосфатної кислоти та 0,1 моль/л розчину сульфатної кислоти, добре перемішують та розбавляють до позначки дистильованою водою.
4. Додають 2,0 мл розчину дифенілкарбазиду до отриманих розчинів, добре перемішують та дають розчинам постояти 10 хвилин для прояву кольору.
5. Виконують корекцію фону з холостим розчином і вимірюють абсорбцію розчинів при 540 нм за допомогою 10-мм скляної кювети.

Таблиця 2. Дані приготування калібрувальних розчинів для визначення хрому (VI). $V_{\text{заг}} = 100,0$ мл.

№	V ($K_2Cr_2O_7$), мл	Концентрація, мг/л	Абсорбція
1.	0,0	0,00	
2.	0,02	0,10	
3.	0,04	0,20	
4.	0,08	0,40	
5.	0,10	0,50	
6.	0,12	0,60	
7.	0,16	0,80	
8.	0,20	1,00	

На рис. 3 представлена калібрувальна крива, а на рис. 4 показаний типовий спектр поглинання утвореного продукту.

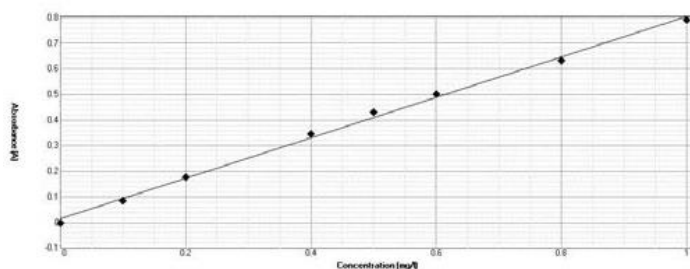


Рис. 3. Калібрувальна крива для визначення дихромат-іону за допомогою дифенілкарбазиду.

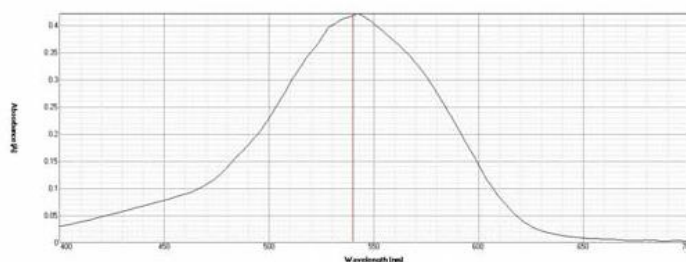


Рис. 4. Спектр поглинання комплексу дихромату з дифенілкарбазидом. Інтервал визначення дихромату становить від 0,1 мг/л до 1,0 мг/л.

Межа виявлення методу MDL становить 0,003 мг/л.

Джерела літератури:

1. Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. EPA Method 7196A. CHROMIUM, HEXAVALENT COLORIMETRIC DETERMINATION. 1992. 6 p.

Лабораторна робота № 3

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО СПОЖИВАННЯ КИСНЮ

Вступ: Хімічна потреба в кисні є аналітичним параметром, що дає оцінку загального забруднення природних і стічних вод. За допомогою цього методу можна визначити суму всіх речовин, які можна окиснити, у природній воді.

Застосування: Цей метод підходить для визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в питних, поверхневих і солоних водах, побутових і промислових відходах в діапазоні від 3 мг/л до 900 мг О/л.

Принцип методу: Визначається сума всіх окиснюваних речовин у воді. Це в основному органічні компоненти, які окислюються під час стадії нагрівання протягом 2 годин при 150 °С з сумішшю калій дихромату і сульфатної кислоти з сульфатом срібла як каталізатором. Дихромат, присутній в реакційній суміші, є окисником. Під час реакції утворюється зелений розчин хрому (III) з жовтого дихромату.

Збільшення поглинання при 600 нм пов'язане з кількістю речовин, що можуть окиснюватися, у зразку. Також можна вимірювати оптичну густину розчину при 446 нм, де можна спостерігати зменшення поглинання біхромату. Тоді отримана калібрувальна крива має негативний нахил.

Заважаючий вплив: Хлориди кількісно окиснюються дихроматом і заважають визначенню. Тому додають меркурій сульфат для утворення недисоційованого комплексу меркурій хлориду $HgCl_2$.

Реактиви, посуд

1. Мірні колби місткістю 50, 100, 250 і 1000 мл.
2. Мікродозатори місткістю 1 – 1000 мкл.
3. Плоскодонна конічна колба місткістю 250 мл.
4. Розчин для розкладання $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$.
5. Розчин каталізатора Ag_2SO_4 .
6. Розчин концентрованої (96%) сульфатної кислоти.
7. Розчин 20% H_2SO_4 .
8. Стандартний розчин калій гідрофталату, 0,85 г/л.

9. Пічка, 150 °С.

10. Термостійкі пробірки з гвинтовими кришками місткістю 25 – 30 мл – мають витримувати температуру 150 °С.

Приготування розчинів

Розчин для розкладання: додають 10,2 г калій дихромату $K_2Cr_2O_7$, 167 мл конц. сульфатної кислоти, H_2SO_4 і 33,3 г меркурій сульфату $HgSO_4$ до 500 мл дистильованої води, охолоджують і розводять до 1000 мл дистильованою водою в мірній колбі місткістю 1000 мл.

Розчин каталізатора аргентум сульфату Ag_2SO_4 : додають 11 г Ag_2SO_4 до 220 мл концентрованої сульфатної кислоти і дають постояти 2 дні, поки розчиниться.

Основний розчин калій гідрофталату: розчиняють 0,850 г калій гідрофталату в 800 мл дистильованої води в мірній колбі місткістю 1000 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

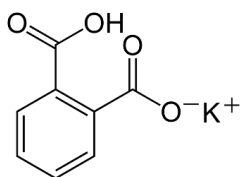
Хід роботи

1. *Калібрування.* Перед першим використанням термостійкі пробірки (25 × 100 мм) з гвинтовими кришками слід промити 20% H_2SO_4 , щоб запобігти забрудненню.
2. Готують серію калібрувальних розчинів, як показано в таблиці 3, шляхом відбору відповідних об'ємів вихідного розчину калій гідрофталату в мірні колби місткістю 50 мл. Розчини доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.
3. Переносять по 10 мл калібрувальних розчинів в термостійкі пробірки.
4. Додають по 6 мл розчину для розкладання і ретельно перемішують.
5. Додають 14 мл розчину каталізатора Ag_2SO_4 до кожного зі зразків. Щільно закривають кришкою кожен пробірку та струшують, щоб перемішати розчини (суміш стає гарячою).
6. Ставлять пробірки з розчином в пічку при 150 °С на 2 години.
7. Охолоджують розчини і дають відстоятися осаду.
8. Виконують корекцію фону з холостим розчином і вимірюють абсорбцію розчинів при 600 нм за допомогою 10-мм скляної кювети.

Таблиця 3. Дані вимірювання абсорбції розчинів калій гідрофталату при визначенні ХСК. $C_{\text{гідрофталату}} = 0,85 \text{ г/л}$; $V_{\text{заг}} = 50,0 \text{ мл}$.

№	V калій гідрофталату, мл	Концентрація, мг О/л, ХСК	Абсорбція
холостий	0,0	0,0	
1.	1,0	20,0	
2.	2,5	50,0	
3.	5,0	100,0	
4.	10,0	200,0	

5.	20,0	400,0	
6.	30,0	600,0	
7.	45,0	900,0	



калій гідрофталат, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$

На рис. 5 показана калібрувальна крива визначення ХСК, а на рис. 6 – типовий спектр поглинання продукту окиснення калій гідрофталату калій дихроматом в сульфатнокислому середовищі.

Лінійний інтервал концентрацій ХСК становить від 20 до 900 мг О/л.

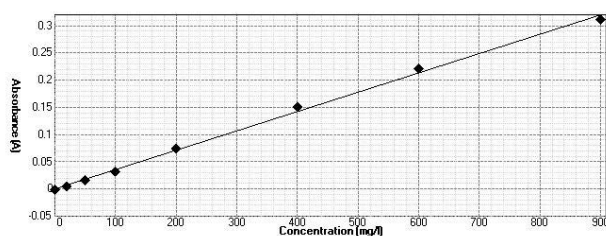


Рис. 5. Калібрувальна крива визначення ХСК

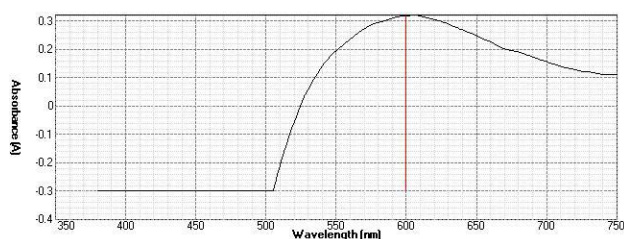


Рис. 6. Спектр поглинання продукту окиснення калій гідрофталату калій дихроматом в сульфатнокислому середовищі.

Джерела літератури:

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Waste. EPA Method 410.4, Revision 2.0: The Determination of Chemical Oxygen Demand by SemiAutomated Colorimetry. 1993. 13 p. Environmental Monitoring Systems Laboratory.
2. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition p.5-6. Method 5220 A+B+D. American Public Health Association.

Лабораторна робота № 4

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

Вступ: Ферум може зустрічатися як Fe(II) або як Fe(III) у різних концентраціях у всіх видах вод. Сполуки феруму можуть бути як у розчинному, так і в колоїдному стані, у формі комплексів з неорганічними і органічними сполуками.

Застосування: Цей метод підходить для визначення феруму в питних та поверхневих водах, побутових та промислових відходах в діапазоні від 0,5 мг/л до 5 мг/л Fe.

Принцип методу: 1,10-фенантролін взаємодіє у водному розчині з іонами феруму(II), утворюючи червоний комплекс: три-о-фенантролінагу феруму (II). Інтенсивність забарвлення не залежить від рН в межах 3-9. Величина рН між 2,9 і 3,5 забезпечує швидкий розвиток кольору в присутності надлишку фенантроліну. Тому застосовують відповідний буферний розчин.

Заважаючий вплив: Заважають визначенню сильні окисники, ціанід-, нітрит- і фосфат-іони (поліфосфати більше, ніж ортофосфати). Пробопідготовка включає кип'ятіння проби води з мінеральною кислотою, це допомагає перетворити поліфосфат в ортофосфат і видалити ціанід- і нітрит-іони, які інакше заважали б. Додавання надлишку гідроксиламіну усуває вплив надмірних концентрацій сильних окисників.

Заважають хром і цинк у концентраціях, що перевищують у 10 разів вміст феруму, кобальт та купрум - у концентрації 5 мг/л, нікель - при концентрації 2 мг/л.

У присутності іонів металів, що заважають, використовують більший надлишок о-фенантроліну, щоб було достатньо реагенту для утворення як комплексу феруму (II), так і комплексів металів, що заважають. Якщо присутні надмірні концентрації заважаючих іонів металів, екстракція за допомогою ізо-пропілового етеру може усунути такий вплив.

В присутності забарвлення води або органічних речовин у воді, бажано випарити зразок, і повторно розчинити його в кислоті. Озолення може здійснюватися в кварцовому, порцеляновому або платиновому тиглі, в якому кип'ятять розчин кілька годин у розчині HCl (1:1).

При великій кількості органічних речовин необхідно обробити зразок сумішшю нітратної/сульфатної кислот або нітратної/хлорної кислот перед екстракцією.

Реактиви, посуд, приготування розчинів

1. Конічні плоскодонні колби місткістю 100 мл.
2. Мірні колби місткістю 25, 50, 100 мл.
3. Хлоридна кислота концентрована (36 – 38%)..
4. Сульфатна кислота концентрована (96%).
5. Розчин гідроксиламіну: розчиняють 10 г гідроксиламіну гідрохлориду, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ у 100 мл дистильованої води.

6. *Буферний розчин ацетату амонію*: розчиняють 250 г ацетату амонію в 150 мл дистильованої води та додають 700 мл концентрованої (льодяної) оцтової кислоти.
7. *Розчин 1,10-фенантроліну*: розчиняють 100 мг 1,10-фенантроліну моногідрату в 100 мл дистильованої води, перемішуючи та нагріваючи до 80 °С на водяній бані.
8. *Стандартний розчин феруму*: повільно додають 20 мл концентрованої сульфатної кислоти до 50 мл води та розчиняють 1,404 г ферум (II) амоній сульфату. Додають 0,02 мл/л розчину калій перманганату по краплях до рожевого кольору, який є консервантом. Розводять дистильованою водою до 1000 мл і перемішують.

Хід роботи

1. Готують серію калібрувальних розчинів шляхом додавання відповідних об'ємів стандартного розчину феруму, як показано в таблиці 4, у мірні колби на 50 мл. Доведіть до мітки дистильованою водою.
2. Загальний об'єм зразка становить 50 мл і концентрація феруму становить між 0,5 і 5,0 мг/л Fe.
3. Переносять розчини в конічні плоскодонні колби місткістю 125 мл.
4. Додають 2 мл концентрованої хлоридної кислоти та 1 мл розчину гідроксиламіну. Додають кілька скляних кульок і нагрівають колби до кипіння. Продовжують кип'ятіння, поки об'єм не зменшиться до 15-20 мл.
5. Охолоджують розчини до кімнатної температури та переносять у мірні колби місткістю 50 мл.
6. Додають 10 мл буферного розчину ацетату амонію та 4 мл розчину 1,10-фенантроліну. Розводять до риски, ретельно перемішують та дають постояти 10-15 хвилин для появи кольору.
7. Вимірюють абсорбцію калібрувальних розчинів при 510 нм з врахуванням холостого розчину.
8. Таблиця 4. Приготування калібрувальних розчинів для визначення феруму з 1,10-фенантроліном

№	Об'єм стандартного розчину феруму (III), мл	Концентрація феруму, мг/л	Абсорбція
1.	0	0,0	
2.	0,125	0,5	
3.	0,250	1,0	
4.	0,500	2,0	
5.	0,750	3,0	
6.	1,000	4,0	
7.	1,125	5,0	

На рис. 7 показана типова калібрувальна крива визначення феруму (III), а на рис. 8 – типовий спектр поглинання комплексу феруму з 1,10-фенантроліном.

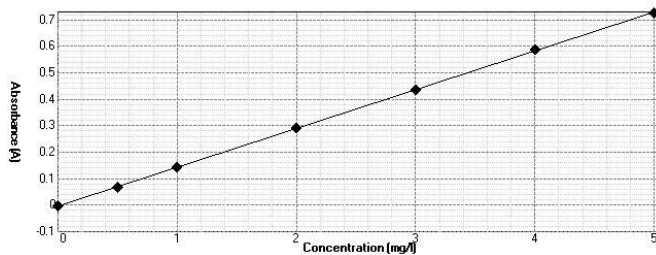


Рис.7. Калібрувальна крива для визначення феруму (III).

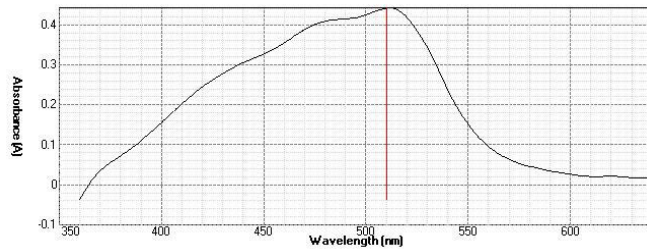


Рис.8. Спектр поглинання комплексу феруму (II) з 1,10-фенантроліном.

Результати і обговорення:

Діапазон лінійності відповідає величинам від 0,5 мг/л до 5,0 мг/л, Коефіцієнт кореляції становить 0,9999. Межа виявлення методу, MDL становить 0,015 мг/л.

Джерела літератури:

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. EPA Method 3500-Fe A. 1999. 8 p.

Лабораторна робота № 5

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУМАРНОГО ВМІСТУ НІТРАТУ І НІТРИТУ ТА ОКРЕМО ВМІСТУ НІТРИТУ В ПРИРОДНІЙ ВОДІ

Вступ: Нітрити знаходяться в низьких концентраціях у поверхневих і ґрунтових водах. Нітрати зустрічаються в поверхневих і ґрунтових водах у значно вищих концентраціях, ніж нітрити. Нітрит утворюється в процесі біологічної нітрифікації, більш високі концентрації нітритів вказують на забруднення внаслідок інтенсивного внесення добрив у сільському господарстві або промислових стічних вод.

Застосування: Цей метод підходить для визначення суми нітратів і нітритів, а також окремо нітратів і нітритів у питних, поверхневих і солоних водах,

побутових і промислових відходах в діапазоні від 0,01 мг/л до 1,0 мг/л нітратів/нітритів.

Принцип методу: Відфільтрований зразок пропускають через колонку, що містить гранульовану суміш мідь-кадмій, щоб відновити нітрат до нітриту. Нітрит (який спочатку був присутній плюс відновлений нітрат) визначається діазотуванням сульфаніламідом і наступною взаємодією з N-(1-нафтил)-етилендіамін дигідрохлоридом з утворенням інтенсивно забарвленого азобарвника, поглинання якого вимірюють спектрофотометрично. Окремий, а не сумарний вміст нітратів і нітритів можна отримати, виконавши процедуру спочатку з, а потім без етапу відновлення нітратів до нітритів за допомогою колонки з гранульованим кадмієм з мідним покриттям. При цьому при аналізі без етапу відновлення нітратів до нітритів визначають лише нітрити. Якщо попередньо проводять відновлення нітратів до нітритів, визначають суму нітратів і нітритів у зразку.

Заважаючий вплив: Завислі та колоїдні часточки речовин, які містяться у воді, при пропусканні проби через колонку з Cd-Cu ускладнюють потік проби. Тому зразок води попередньо відфільтровують через фільтр зі скловолокна або мембранний фільтр. Сильно каламутні зразки можна попередньо обробити сульфатом цинку перед фільтрацією, щоб видалити основну масу частинок, які присутні у зразку.

Занижені результати при відновленні нітратів до нітритів можуть бути отримані для зразків, які містять високі концентрації феруму, купруму або інших металів. Для усунення заважаючого впливу іонів металів до зразків додають EDTA. Зразки, які містять велику концентрацію олії та жиру, покриватимуть поверхню кадмію і заважатимуть відновленню нітратів. Цей заважаючий вплив усувають шляхом попереднього вилучення жирів і олій з органічним розчинником, наприклад, гексаном.

Дана методика підходить для визначення як нітратів, так і нітритів. Якщо потрібно визначати лише нітрат, необхідно провести окреме визначення нітриту, після чого визначають сумарний вміст нітрату і нітриту і за різницею визначають вміст нітрату. Нітрит можна визначити за допомогою описаної нижче процедури без етапу відновлення.

Спектрофотометричному визначенню нітритів заважають сильні окисники або відновники. Висока лужність (> 600 мг/л) дає занижені результати через зміну рН.

Реактиви, посуд

1. Мірні колби місткістю 100 мл, 500, 1000 мл.
2. Конічні плоскодонні колби місткістю 100, 250 мл.
3. Мікродозатори місткістю 1 – 1000 мкл.

4. Піпетки Мора місткістю 50,0 мл.

5. Хлороформ.

Приготування розчинів

1. *6 моль/л розчин хлоридної кислоти:* розводять 50 мл концентрованої хлоридної кислоти до 100 мл за допомогою дистильованої води в мірній колбі місткістю 100 мл.
2. *2% розчин мідного купоросу:* розчиняють 20 г мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл дистильованої води та доводять до мітки в мірній колбі місткістю 1000 мл.
3. *Стандартний розчин нітрату 1 г N/л:* розчиняють 7,218 г калій нітрату в дистильованій воді та розбавляють до 1000 мл в мірній колбі, консервують 2 мл хлороформу.
4. *Робочий розчин нітрату 10 мг N/л:* розводять 10 мл 1 г N/л розчину нітрату в мірній колбі місткістю 1000 мл до риски дистильованою водою.
5. *Стандартний розчин нітриту 100 мг N/л:* розчиняють 0,1493 г сухого безводного натрій нітриту в 500 мл дистильованої води і доводять дистильованою водою до мітки в мірній колбі місткістю 1000 мл. Консервують розчин 2 мл хлороформу та зберігають в холодильнику.
6. *Робочий розчин нітриту 1 мг N/л:* розводять 10 мл стандартного розчину нітриту 100 мг N/л до 1000 мл за допомогою дистильованої води.
7. *Розчин 1 суміші сульфаніламідру і N-(1-нафтил)-етилендіамін дигідрохлориду – для визначення нітрату:* 10 г сульфаніламідру та 1 г N-(1-нафтил)-етилендіаміну дигідрохлориду розчиняють у суміші 100 мл концентрованої фосфорної кислоти та 800 мл дистильованої води та доводять до мітки в мірній колбі на 1000 мл.
8. *Розчин 2 суміші сульфаніламідру і N-(1-нафтил)-етилендіамін дигідрохлориду – для визначення нітриту:* в мірну колбу місткістю 500 мл додати 105 мл концентрованої соляної кислоти (HCl), 5,0 г сульфаніламідру та 0,5 г N-(1-нафтил)-етилендіамін дигідрохлориду і доводять до 250 мл дистильованою водою, перемішують розчин до розчинення та додають 136 г ацетату натрію та знову перемішати до розчинення. Розводять розчин дистильованою водою до 500 мл і зберігають в коричневій пляшці в темряві. Цей розчин стабільний впродовж кількох місяців.
8. *Відновлювальна колонка з гранулами Cd з мідним покриттям.*
Підготовка колонки для відновлення нітрату:
Гранули кадмію розміром 40 – 60 меш очищають, для цього їх промивають розведеною хлоридною кислотою (1 моль/л), потім дистильованою водою. Колір кадмію, обробленого таким чином, повинен бути сріблястим.

Перемішують 10 г кадмію в порціях зі 100 мл 2% розчину мідного купоросу впродовж п'яти хвилин або до тих пір, поки синє забарвлення частково не зникне, декантують та повторюють процедуру зі свіжим мідним купоросом, поки не утвориться коричневий колоїдний осад. Промивають гранули 2% розчином мідного купоросу (принаймні 10 разів), щоб видалити весь осад міді. Потім промивають гранули кадмію з мідним покриттям дистильованою водою, щоб видалити всю мідь, що випала в осад. Колір обробленого кадмію має бути чорним.

Приготування відновлювальної колонки. Готують скляну U-подібна трубку довжиною 35 см, внутрішній діаметр 0,5 – 1,0 см. Заповнюють відновлювальну колонку дистильованою водою, щоб запобігти захопленню бульбашок повітря під час операцій наповнення. Переносять підготовлені мідно-кадмієві гранули у колонку та помістять пробку зі скловати на кожному кінці. Щоб запобігти захопленню повітряних бульбашок у відновній колонці, переконайтеся, що трубки насоса, підключені до редуційної колонки, заповнені реагентами перед початком роботи.

Пробку зі скловати вставляють в нижню частину колони, і колонку заповнюють дистильованою водою. Оброблені мідно-кадмієві гранули засипають в колонку до отримання 18,5 см висоти. Рівень дистильованої води підтримують над мідно-кадмієвими гранулами, щоб усунути потрапляння повітря. Колонку промивають 200 мл розведеного розчину амоній-EDTA хлориду. Колонку активують, пропускаючи через колонку 100 мл розчину, що складається з 25 мл 1,0 мг N/л розчину порівняння NO_3^- і 75 мл розчину хлориду амонію - EDTA зі швидкістю потоку між 7 і 10 мл за хвилину.

9. *Промивний розчин:* Додають 2 мл H_2SO_4 (конц.) на літр дистильованої води.
10. *Розчин амоній-EDTA хлориду:* розчиняють 85 г хлориду амонію і 0,1 г динатрій етилендіаміну тетраацетату кристалогідрату у 900 мл води. Відрегулюють рН до 9,1 для консервованих або 8,5 для неконсервованих зразків за допомогою конц. гідроксиду амонію і розводять до 1 л. Додають 0,5 мл неіонного ПАВ - Brij35.

Хід роботи

1. Готують серію калібрувальних розчинів нітрату шляхом піпетування відповідних об'ємів робочого розчину нітриту та нітрату з концентрацією 10 мг N /л (див. Табл. 5 і 6) в мірних колбах місткістю 100 мл.
2. Додають 75 мл розчину амоній хлориду - EDTA і перемішують.
3. Доводять до риски дистильованою водою. (Процедура супроводжувалася припущенням, що об'єм зразка для кольорової реакції становить 50 мл, а концентрація нітратів/нітритів становить від 0,01 мг N/л до 1,0 мг N/л).

4. Розчини зразків пропускають крізь колонку для відновлення нітратів до нітритів. Перші 25 мл відкидають, а решту зразків збирають в конічні плоскодонні колби.
5. В конічні плоскодонні колби місткістю 100 мл відбирають по 50 мл зразка води, додають по 2 мл розчину 1 суміші сульфаніламідів і N-(1-нафтил)-етилендіаміну і ретельно перемішують. Дають розчинам постояти 10 хвилин для прояву забарвлення.
6. Виконують корекцію фону з холостим розчином і вимірюють абсорбцію розчинів при 540 нм. На рис. 1 показана типова калібрувальна крива, а на рис. 2 показаний типовий спектр поглинання утвореного барвника.
7. Готують серію стандартних розчинів нітриту, додаючи відповідні об'єми робочого розчину нітриту, як показано в таблиці 2, у мірні колби місткістю 50 мл. Доводять розчини до мітки дистильованою водою.
8. Додають 2,0 мл розчину 2 суміші сульфаніламідів і N-(1-нафтил)-етилендіаміну до калібрувальних зразків, ретельно перемішують та перевіряють рН, яке має становити від 1,5 до 2.
9. Дають розчинам постояти 15 хвилин для прояву кольору.
10. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину та вимірюють абсорбцію розчинів при 540 нм.

Пробопідготовка зразка:

1. Рівень рН зразка води слід регулювати в межах від 5 до 9 за допомогою 0,01 - 1,0 моль/л розчину хлоридної кислоти або 0,01 – 1,0 моль/л розчину амоній гідроксиду.
2. Відбирають 50 мл зразка в конічну плоскодонну колбу місткістю 100 мл. Перевіряють рН розчину. якщо рН зразка перевищує 10, то доводять рН до 6 за допомогою 1:3 HCl.
3. Відфільтровують зразок через фільтрувальний папір 0,45 мкм і виконують ту саму процедуру, що і при визначенні калібрувальних розчинів.

Таблиця 5. Приготування калібрувальних розчинів для визначення нітрату при загальному об'ємі 100 мл.

№	Об'єм 1 мг N/л розчину NO ₃ ⁻ , мл	Концентрація NO ₃ ⁻ , мг N/л	Абсорбція
1.	0	0,0	
2.	0,5	0,05	
3.	1,0	0,1	
4.	2,0	0,2	
5.	5,0	0,5	
6.	10,0	1,0	

Таблиця 6. Приготування калібрувальних розчинів нітриту при загальному об'ємі 50 мл.

№	Об'єм 1 мг N/л розчину NO ₂ ⁻ , мл	Концентрація NO ₂ ⁻ , мг N/л	Абсорбція
1.	0	0	
2.	0,5	0,01	
3.	1,0	0,02	
4.	1,5	0,03	
5.	2,0	0,04	
6.	3,0	0,06	
7.	4,0	0,08	
8.	5,0	0,1	
9.	10,0	0,2	

Діапазон лінійності для калібрувальної кривої при визначенні нітрату і нітриту знаходиться в межах від 0,01 мг N /л до 1,0 мг N /л.

Межа виявлення методу, MDL становить 0,007 мг N/л для нітрату і 0,0017 мг N/л.

На рис. 9 і 11 показані калібрувальні криві для визначення нітрату і нітриту, а на рис. 10 і 12 показані типові спектри поглинання утвореного азобарвника.

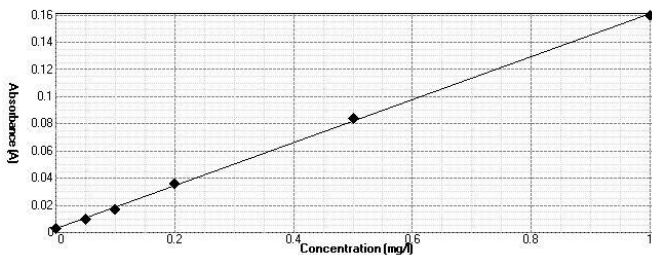


Рис.9. Калібрувальна крива для визначення нітрату за допомогою суміші сульфаніламідів і нафтилетилендіаміну.

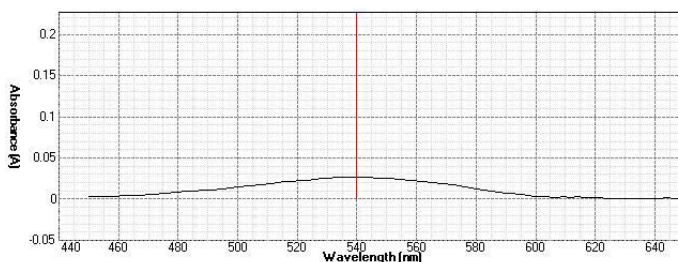


Рис. 10. Типовий спектр поглинання азобарвника.

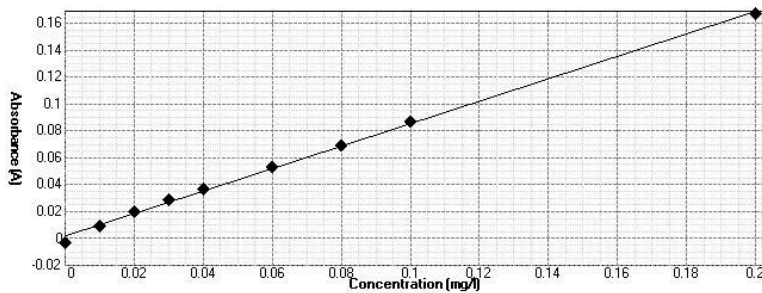


Рис.11. Калібрувальна крива для визначення нітриту за допомогою суміші сульфаніламідів і нафтилетилендіаміну при низьких концентраціях.

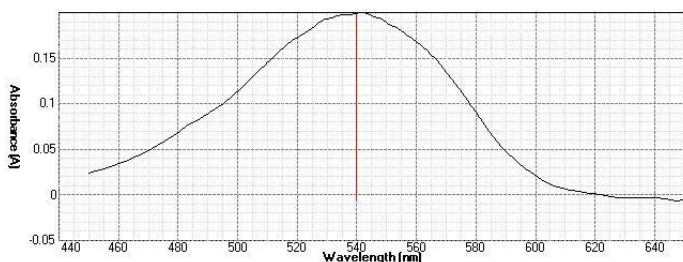


Рис. 12. Типовий спектр поглинання азобарвника.

Джерела літератури:

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Waste. EPA Method 353.3: Determination of Nitrate-Nitrite Nitrogen by Automated Colorimetry. 1993. 15 p.
2. Methods for Chemical Analysis of Water and Waste. EPA Method 354.1. Nitrogen, Nitrite, Spectrophotometric Determination. 1993. 3 p.

Лабораторна робота № 6

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНИХ ФОРМ ФОСФОРУ З ВИКОРИСТАННЯМ ОДНОГО (ЗМІШАНОГО) РЕАГЕНТУ

Вступ: Фосфор може зустрічатися в різних концентраціях у всіх видах вод. Сполуки фосфору можуть бути присутніми в водах в розчиненій і нерозчиненій формі. Виділяють наступні форми фосфору, які можна визначати:

- Ортофосфат;
- Гідролізовані форми фосфору + ортофосфат
- Загальний фосфор;
- Розчинні фосфати.

Застосування: Даний метод придатний для визначення вмісту різних форм фосфору в питних, поверхневих і солоних водах, побутових і промислових стічних водах в межах від 0,01 мг Р/л до 0,5 мг Р/л.

Принцип методу: Амоній молібдат і калій антимоніл-тарtrat реагують у кислому середовищі з розведеним розчином фосфату з утворенням

молібдостибатнофосфатної гетерополікислоти (ГПК). Дана ГПК утворюється в присутності аскорбінової кислоти і має інтенсивно синє забарвлення.

Тільки ортофосфат взаємодіє з утворенням відповідної ГПК. Поліфосфати і деякі органічні сполуки фосфору можуть бути перетворені в ортофосфатну форму при гідролізі в присутності сульфатної кислоти. Органічні сполуки фосфору можуть бути перетворені в ортофосфатну форму в присутності амоній персульфату і сульфатної кислоти при нагріванні.

Заважаючий вплив: Іони купруму, феруму(III) або силікату у концентраціях, які значно перевищують їхню концентрацію в морській воді, не заважають визначенню. Однак високі концентрації феруму можуть спричинити осадження та подальшу втрату фосфатів. Виявлено, що похибка визначення даним методом для зразків із загальним вмістом солі у воді від 5 до 20% становить менше 1%.

Арсенат визначається подібно до фосфору, і його слід враховувати, якщо він присутній у концентраціях, вищих за фосфор. Однак у концентраціях, виявлених у природній воді, вміст фосфатів значно переважає вміст арсенатів, тому вмістом арсенатів можна нехтувати.

Реактиви, посуд, приготування розчинів

1. Мірні колби місткістю 100, 250, 500, 1000 мл.
2. Мікродозатори 1 – 1000 мкл.
3. Конічні плоскодонні колби місткістю 100 мл.
4. *Розчин сульфатної кислоти 2,5 моль/л:* розводять 70 мл концентрованої сульфатної кислоти (96%), H_2SO_4 , до 500 мл дистильованою водою.
5. *Розчин калій антимонілтартрату:* розчиняють 1,3715 г калій антимонілтартрату $KSbOC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$ в 400 мл дистильованої води в мірній колбі на 500 мл, доводять дистильованою водою до мітки та зберігають при 40 °С у темній скляній пляшці з притертою пробкою.
6. *Розчин амоній молібдату:* розчиняють 20 г амоній молібдату $(NH_4)_2MoO_4$ в 500 мл дистильованої води та зберігають в пластиковій пляшці при 4 °С.
7. *Розчин аскорбінової кислоти, 0,1 моль/л:* розчиняють 1,76 г аскорбінової кислоти $C_6H_8O_6$ у 100 мл дистильованої води.
8. *Комбінований реагент:* вищезазначені реагенти змішують у наступних пропорціях: 50 мл 2,5 моль/л розчину сульфатної кислоти + 5 мл розчину калій антимонілтартрату + 15 мл розчину амоній молібдату + 30 мл 0,1 моль/л розчину аскорбінової кислоти. Перед змішуванням усім реагентам давали нагрітися до кімнатної температури. Загальний об'єм розчину має бути 100 мл.
9. *Розчин сульфатної кислоти, 5,5 моль/л:* повільно додають 310 мл концентрованої сульфатної кислоти (96%) до 600 мл дистильованої води та

розводять до 1 літра при охолодженні. Виконують приготування розчину лише під витяжкою! Будьте дуже обережні, можливе сильне нагрівання і розбризкування!

10. *Стандартний розчин фосфату, 50 мг Р/л:* розчиняють 0,2197 г калій дигідрофосфату $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в мірній колбі на 1000 мл і доводять дистильованою водою до риски.
11. *Робочий розчин фосфату, 0,5 мг Р/л:* розводять 10 мл *стандартного розчину фосфору, 50 мг Р/л* до 1000 мл за допомогою дистильованої води.
12. *Розчин натрій гідроксиду, 1 моль/л:* розчиняють 40 г NaOH у 600 мл дистильованої води, охолоджують і розводять до 1 літра дистильованою водою.

Хід роботи

1. Готують серію калібрувальних розчинів шляхом відбору відповідних об'ємів робочого розчину фосфату, 0,5 мг Р/л, як показано в табл. 7 у мірні колби місткістю 50 мл.
2. Доводять розчини до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішують розчини. Для досліджуваного зразка аліквотна частина становить 50 мл.
3. Отримані розчини переносять у конічні плоскодонні колби місткістю 100 мл.
4. Додають 8 мл комбінованого реагенту в кожену з колб і ретельно перемішують.
5. Дають розчинам постояти 10-15 хвилин для прояву кольору.
6. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину, який містить всі реагенти крім фосфату та вимірюють абсорбцію при 880 нм в 10-мм скляній кюветі.

Таблиця 7. Приготування калібрувальних розчинів для визначення фосфору.

№	Об'єм розчину фосфору (0,5 мг Р/л), мл	Концентрація фосфору, мг Р/л	Абсорбція
1.	0	0,0	
2.	1	0,01	
3.	3	0,03	
4.	5	0,05	
5.	10	0,10	
6.	20	0,2	
7.	30	0,3	
8.	40	0,4	
9.	50	0,5	

Пробопідготовка досліджуваного зразка для визначення загального фосфору

1. 50 мл зразка переносять в плоскодонну конічну колбу місткістю 125-150 мл.
2. Додають 1 мл 5,5 моль/л розчину сульфатної кислоти та перемішують.
3. Додають 0,4 г амоній персульфату, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
4. Обережно кип'ятять отриманий розчин на електроплиті приблизно 30-40 хвилин, поки не буде досягнуто кінцевий об'єм приблизно 10 мл.
5. Охолоджують зразок, кількісно переносять розчин в мірну колбу місткістю 50 мл, доводять рН зразка до $7,0 \pm 0,5$ за допомогою 1 моль/л NaOH, контролюючи рН за допомогою рН-метра або індикаторного папірця, розводять зразок до 50 мл.
6. Переносять зразок в конічну плоскодонну колбу місткістю 100 мл, додають 8 мл комбінованого реагенту та ретельно перемішують.
7. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину та проводять вимірювання абсорбції зразка при 880 нм в 10-мм скляній кюветі.

Пробопідготовка зразків для визначення гідролізованих форм фосфору:

1. Переносять 50 мл зразка в плоскодонну конічну колбу місткістю 125-150 мл.
2. Додають 1 мл 5,5 моль/л розчину сульфатної кислоти та перемішують.
3. Обережно кип'ятять розчин на електроплиті приблизно 30-40 хвилин, доки кінцевий об'єм не досягне приблизно 10 мл.
4. Охолоджують зразок переносять в мірну колбу місткістю 50 мл, регулюють рН зразка до $7,0 \pm 0,5$ за допомогою 1 моль/л NaOH, контролюючи рН за допомогою рН-метра або індикаторного папірця. Розводять зразок до 50 мл.
5. Переносять розчин в конічну плоскодонну колбу місткістю 100 мл, додають 8 мл комбінованого реагенту до зразка та ретельно перемішують.
6. Дають постояти 5 хвилин для прояву кольору.
7. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину та вимірюють абсорбцію зразка при 880 нм в 10-мм скляній кюветі.

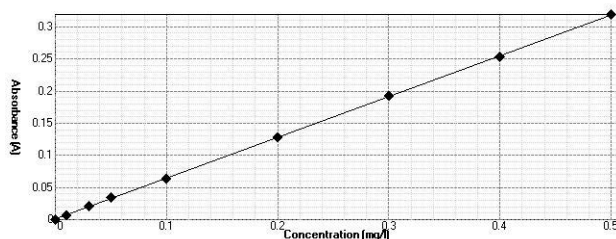


Рис. 13. Калібрувальний графік для визначення фосфору.

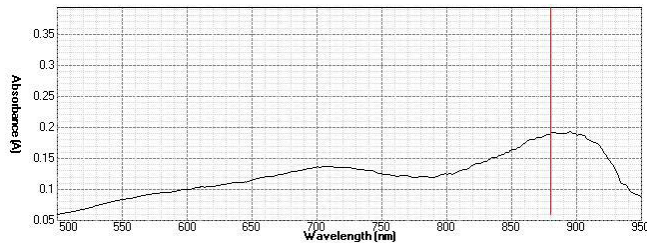


Рис.14. Спектр абсорбції синьої фосфорно-антимоніл-молібденової ГПК.

На рис. 13 наведений калібрувальний графік для визначення фосфатів у формі синьої молібдостибатнофосфатної ГПК, а на рис. 14 наведений типовий спектр синьої молібдостибатнофосфатної ГПК. Діапазон лінійності калібрувальної прямої становить від 0,01 мг/л до 0,5 мг/л. Межа виявлення методу, MDL становить 0,005 мг/л.

Джерела літератури:

1. EPA Method 365.2, Phosphorus, All forms, (EMSL). Methods for Chemical Analysis of Water and Waste. 1971, 5 p.
2. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th edition, p.476 - 481.

Лабораторна робота № 7

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНИХ ФОРМ ФОСФОРУ ЗА ДОПОМОГОЮ МОЛІБДОСТИБАТНОФОСФАТНОЇ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТИ З ОКРЕМИМ РОЗЧИНОМ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ

Вступ: Сполуки фосфору можуть зустрічатися в різних концентраціях у всіх типах вод. Вони можуть бути присутніми в розчиненій і в нерозчинній формі. Залежно від попередньої обробки зразка виділяють наступні форми фосфору, які можна визначити даним методом:

- Ортофосфат
- Гідролізовані форми фосфору + ортофосфат
- Загальний фосфор
- Розчинні форми фосфатів.

Застосування: Даний метод придатний для визначення вмісту сполук фосфору в питних, поверхневих і солоних водах, побутових і промислових стічних водах в межах від 0,01 мг Р/л до 1,2 мг Р/л.

Принцип методу: Амоній молібдат і калій антимоїлтарtrat реагують у кислому середовищі з розведеними розчинами фосфату з утворенням

молібдостибатнофосфатної гетерополікислоти (ГПК). В присутності аскорбінової кислоти утворюється відповідна ГПК синього кольору.

Тільки ортофосфат взаємодіє з вищеназваними реагентами з утворенням синьої ГПК. Поліфосфати і деякі органічні сполуки фосфору можуть бути перетворені в ортофосфатну форму при гідролізі в присутності сульфатної кислоти. Більшість органічних сполук фосфору можуть бути перетворені в ортофосфатну форму персульфатним розщепленням в сульфатнокислому розчині при нагріванні.

Заважаючий вплив: Арсенат може заважати при визначенні фосфату, оскільки реагує так само, як і фосфат. Заважаючий вплив арсенату можна усунути додаванням натрій гідросульфіту. Однак у концентраціях, виявлених у природній воді, вміст фосфатів значно переважає вміст арсенатів, тому вмістом арсенатів можна нехтувати.

Також можуть заважати сполуки феруму, які взаємодіють з відновником аскорбіновою кислотою. Обробка натрій гідросульфітом усуне цю перешкоду.

Реактиви, посуд, приготування розчинів

1. Мірні колби місткістю 50, 100, 250, 500, 1000 мл.
2. Мікродозатори 1 – 1000 мкл.
3. Конічні плоскодонні колби місткістю 100 мл.
4. *Розчин сульфатної кислоти 5,5 моль/л:* повільно додають 310 мл концентрованої (96%) сульфатної кислоти H_2SO_4 до 600 мл дистильованої води і розводять до 1 л.
5. *Розчин суміші амоній молібдату та калій антимонілтартрату:* розчиняють 8 г амоній молібдату та 0,2 г калій антимонілтартрату в 800 мл дистильованої води в мірній колбі місткістю 1000 мл і розводять до мітки дистильованою водою.
6. *Розчин аскорбінової кислоти:* 60 г аскорбінової кислоти розчиняють в 1000 мл дистильованої води та додають 2 мл ацетону.
7. *Розчин натрій гідросульфіту:* розчиняють 5,2 г натрій гідросульфіту в 100 мл 0,5 моль/л сульфатної кислоти.
8. *Стандартний розчин фосфату, 100 мг P/л:* розчиняють 4,393 г калій дигідрофосфату KH_2PO_4 в мірній колбі місткістю 1000 мл і розбавляють дистильованою водою до позначки.
9. *Робочий розчин фосфату, 10 мг P/л:* розводять 100 мл стандартного розчину фосфату, 100 мг P/л до 1000 мл дистильованою водою.

Хід роботи

1. Готують серію калібрувальних розчинів шляхом відбору відповідних об'ємів робочого розчину фосфату, 10 мг Р/л, як показано в табл. 8 у мірні колби місткістю 50 мл.
2. Доводять розчини до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішують розчини. Для досліджуваного зразка аліквотна частина становить 50 мл.
3. Отримані розчини переносять у конічні плоскодонні колби місткістю 100 мл.
4. Додають 1 мл 5,5 моль/л сірчаної кислоти та перемішують.

Таблиця 8. Приготування калібрувальних розчинів для визначення фосфату.

№	Об'єм робочого розчину фосфату (10 мг Р/л), мл	Концентрація фосфату, мг Р/л	Абсорбція
1.	0	0,0	
2.	0,25	0,05	
3.	0,5	0,1	
4.	1,5	0,3	
5.	2,5	0,5	
6.	3,5	0,7	
7.	4	0,8	
8.	5	1,0	
9.	6	1,2	

5. Додають 4 мл розчину суміші амоній молібдату і калій антимонілтартрату і перемішують.
6. Додають 2 мл розчину аскорбінової кислоти і перемішують.
7. Дають розчинам постояти 5 хвилин для прояву кольору.
8. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину та вимірюють абсорбцію при 650 нм в 10-мм скляних кюветах.

Пробопідготовка зразка для визначення загального фосфору:

1. Переносять 50 мл зразка в конічну плоскодонну колбу місткістю 100-200 мл.
2. Додають 1 мл розчину сульфатної кислоти з концентрацією 5,5 моль/л і перемішують.
3. Додають 0,4 г амоній персульфату і перемішують.
4. Повільно кип'ятять на попередньо розігрітій плиті приблизно 30-40 хвилин, поки досягнеться кінцевий об'єм приблизно 10 мл.
5. Охолоджують і розводять зразок приблизно до 40 мл і відфільтровують, якщо потрібно.
6. Додають 5 мл натрій гідросульфату, перемішують і витримують 30 хв на водяній бані при 95 °С. Охолоджують і розводять до 50 мл.

7. Додають 4 мл розчину суміші амоній молібдату і калій антимонолтартрату і перемішують.
8. Додають 2 мл розчину аскорбінової кислоти та перемішують.
9. Дають розчинам постояти 5 хвилин для прояву кольору.
10. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину з наступним вимірюванням абсорбції зразка при 650 нм.

Пробопідготовка зразка для визначення сполук фосфору, що гідролізують:

1. Переносять 50 мл зразка в конічну плоскодонну колбу місткістю 100-200 мл.
2. Додають 1 мл розчину сульфатної кислоти з концентрацією 5,5 моль/л і перемішують.
3. Розчин обережно кип'ячать на попередньо розігрітій плиті приблизно 30-40 хвилин, доки кінцевий об'єм не досягне приблизно 10 мл.
4. Охолоджують і розводять зразок приблизно до 40 мл і відфільтровують, якщо потрібно.
5. Додають 5 мл розчину натрій гідросульфїту, перемішують і ставлять на водяну баню при 95 °С на 30 хвилин. Охолоджують і розводять до 50 мл.
6. Додають 4 мл розчину суміші амоній молібдату і калій антимонолтартрату і перемішують.
7. Додають 2 мл розчину аскорбінової кислоти та перемішують.
8. Дають розчинам постояти 5 хвилин для прояву кольору.
9. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину з наступним вимірюванням абсорбції зразка при 650 нм в 10-мм скляних кюветах.

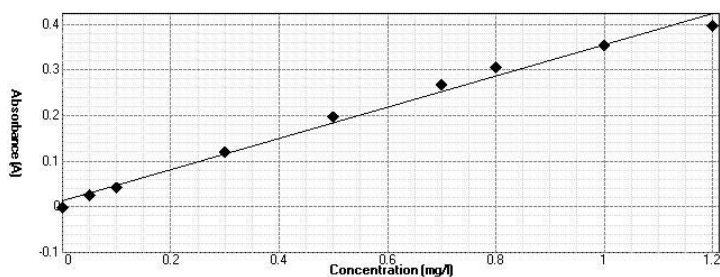


Рис. 15. Калібрувальний графік для визначення фосфору.

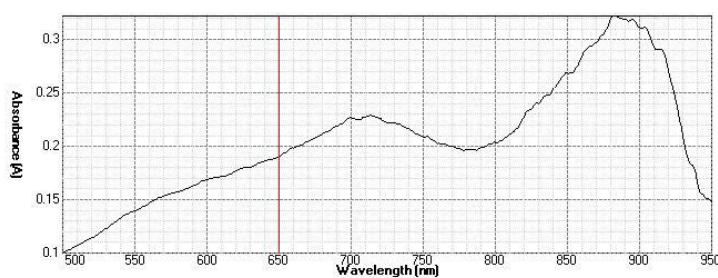


Рис. 16. Спектр абсорбції синьої фосфорно-антимонол-молібденової ГПК.

На рис. 15 наведений калібрувальний графік для визначення фосфатів у формі синьої фосфатно-антимоніл-молібденової ГПК, а на рис. 16 наведений типовий спектр синьої фосфатно-антимоніл-молібденової ГПК з використанням двох реагентів. Діапазон лінійності калібрувальної прямої становить від 0,05 мг Р/л до 1,2 мг Р/л. Межа виявлення методу MDL становить 0,008 мг Р/л.

Джерела літератури:

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Waste, EPA Method 365.3: Phosphorous, All Forms (Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent). Environmental Monitoring Systems Laboratory (EMSL). 1978. 5 p.

Лабораторна робота № 8

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАТ-ІОНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ БАРІЙ ХЛОРИДУ

Вступ: Сульфати можуть міститися в поверхневих, ґрунтових і стічних водах у різних концентраціях. Вони можуть зустрічатися в розчиненій і нерозчиненій формах.

Застосування: Цей метод придатний для визначення сульфату в питних, поверхневих і солоних водах, побутових і промислових відходах в діапазоні від 5 мг/л до 40 мг/л SO_4^{2-} .

Принцип методу: При взаємодії хлориду барію з сульфат-іонами утворюється малорозчинний барій сульфат, який формує суспензію при певних умовах. Каламутність розчину барій сульфату визначають спектрофотометрично при 420 нм, використовуючи кювету з товщиною 4 см.

Посуд, реактиви, приготування розчинів

1. Мірні колби місткістю 100, 500, 1000 мл.
2. Мікродозатори 1 – 1000 мкл.
3. Конічні плоскодонні колби місткістю 250 мл.
4. Магнітна мішалка.
5. *Концентрована хлоридна кислота (37-40%).*
6. *Кондиціонуючий реагент:* додають 30 мл концентрованої хлоридної кислоти, HCl, 300 мл дистильованої води, 100 мл ізо-пропанолу та 75 г натрій хлориду в пластикову пляшку, і далі додають 50 г гліцерину та добре перемішують.
7. *Кристалічний барій хлорид* – використовують кристали розміром від 20 до 30 меш.

8. *Стандартний розчин натрій сульфату 100 мг/л*: розчиняють 147,9 мг натрій сульфату, Na_2SO_4 у 800 мл дистильованої води в мірній колбі на 1000 мл і розводять до мітки дистильованою водою.

Хід роботи

1. Готують серію калібрувальних розчинів шляхом відбору відповідних об'ємів стандартного розчину натрій сульфату, 100 мг/л, як показано в таблиці 9, у 100-мл мірні колби.
2. Доводять розчини до мітки дистильованою водою. Аліквотна частина зразка становить 100 мл, концентрація сульфату в зразку має бути 5 мг/л до 40 мг/л SO_4^{2-} .
3. Переносять аліквотну частину стандартного розчину сульфату (табл. 9) або зразка 100 мл у конічну плоскодонну колбу місткістю 250 мл.
4. Додають 5 мл кондиціонуючого реагенту до кожного з розчинів і перемішують, використовуючи магнітну мішалку.
5. Поки розчин перемішується, додають до нього 0,1 г кристалів барій хлориду та перемішують при постійній швидкості рівно 1 хвилину.
6. Проводять фонову корекцію, вимірюючи холостий розчин і відразу після перемішування наливають калібрувальний розчин в кювету та вимірюють абсорбцію при 420 нм з інтервалом 30 секунд впродовж 4 хвилин. Записують максимальне значення абсорбції, отримане за 4 хвилини.
7. Будуєть калібрувальну криву і визначають рівняння калібрувального графіка.

Таблиця 9. Приготування калібрувальних розчинів для визначення сульфату.

№	Об'єм стандартного розчину сульфату, мл	Концентрація сульфату, мг/л	Абсорбція
1.	-	0,0	
2.	5,0	5,0	
3.	10,0	10,0	
4.	15,0	15,0	
5.	20,0	20,0	
6.	25,0	25,0	
7.	30,0	30,0	
8.	35,0	35,0	
9.	40,0	40,0	

На рис. 17 показано типову калібрувальну криву для визначення сульфату, а на рис. 18 - типовий спектр поглинання продукту взаємодії - розчину суспензії барій сульфату.

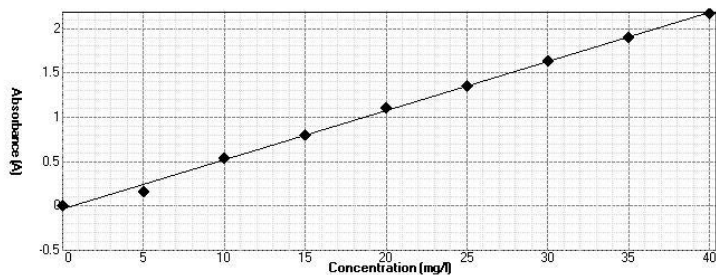


Рис. 17. Типова калібрувальна крива для визначення SO_4^{2-}

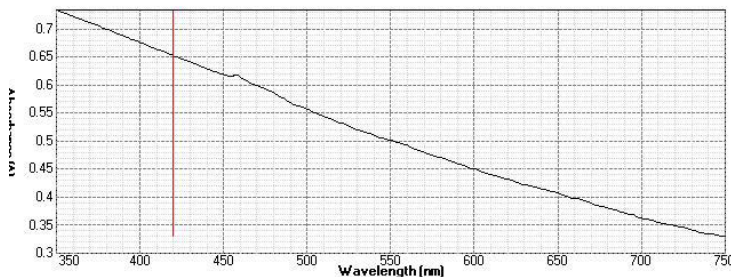


Рис. 18. Спектр поглинання колоїдного розчину барій сульфату.

Визначення сульфату з утворенням барій сульфату проводять у діапазоні від 5 мг/л до 40 мг/л. Межа виявлення становить 1,0 мг/л.

Джерела літератури:

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Waste, EPA Method 375.2, Revision 2.0: Determination of Sulfate by Automated Colorimetry. Environmental Monitoring Systems Laboratory. 1993. 14 p.
2. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” 14th edition p.496. Method 427C.

Лабораторна робота № 9

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАЛАМУТНОСТІ ВОДИ З ФОРМАЗИНОМ

Вступ: Каламутність утворюється через наявність у розчині нерозчинених речовин. Каламутність можна виміряти за зменшенням інтенсивності випромінювання, що проходить через розчин. Для визначення каламутності можна використовувати нефелометр або спектрофотометр. Збільшення поглинання при 860 нм можна прийняти як міру для помутніння.

Застосування: даний метод підходить для визначення каламутності у питних, поверхневих і солоних водах, побутових і промислових стічних водах в межах від 0,0 до 40 нефелометричних одиниць каламутності (NTU).

Принцип методу: Для калібрування використовують еталонну суспензію формазину, приготувану в точно визначених умовах. Каламутність зразка

вимірюють спектрофотометрично за допомогою калібрувальної кривої. Довжина хвилі вимірювання 860 нм.

Заважаючий вплив: при наявності плаваючого сміття та грубих часточок, які швидко осідають, отримують занижені значення. Малі бульбашки повітря позитивно впливають на результати. Кольорові розчини знижують рівень каламутності. Справжній колір води - це колір води, який зумовлений розчиненими речовинами, які поглинають світло.

Посуд, реактиви, приготування розчинів

1. Мірні колби місткістю 50, 100 мл.
2. *Розчин гідразинсульфату:* розчиняють 1 г гідразинсульфату $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ у дистильованій воді та доводять дистильованою водою до мітки в мірній колбі місткістю 100 мл.
3. *Розчин гексаметилентетраміну (уротропіну):* розчиняють 10 г гексаметилентетраміну, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, у дистильованій воді та розводять дистильованою водою до мітки в мірній колбі місткістю 100 мл.
4. *Стандартна суспензія формазину для визначення каламутності (400 NTU):* У мірній колбі місткістю 100 мл змішують 5,0 мл розчину гідразинсульфату з 5,00 мл розчину гексаметилентетраміну і дають постояти впродовж 24 годин при 25 ± 30 °С, а потім розводять до позначки дистильованою водою.
5. *Робоча суспензія формазину (40 NTU):* розводять 10 мл стандартної суспензії формазину (400 NTU) до 100 мл дистильованою водою в мірній колбі місткістю 100 мл.

Приготування калібрувальних суспензій формазину:

1. Готують серію калібрувальних розчинів, піпетуючи відповідні об'єми робочої суспензії формазину (40 NTU), як показано в таблиці 10, у мірні колби місткістю 50 мл.
2. Доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.
3. Відбирають об'єм зразка 20 мл і розводять до 50 мл дистильованою водою, перемішують.
4. Виконують корекцію фону за допомогою холостого розчину і вимірюють абсорбцію суспензій при 860 нм в кюветах з товщиною шару 10 мм. Визначають каламутність від 0 NTU до 40 NTU.

Таблиця 10 . Приготування калібрувальних розчинів при визначенні каламутності

№	Об'єм робочої суспензії формазину (40 NTU), мл	Величина каламутності, NTU	Абсорбція
1.	-	0,0	
2.	2,0	5,0	
3.	5,0	10,0	
4.	7,5	15,0	
5.	10,0	20,0	
6.	15,0	30,0	
7.	20,0	40,0	

На рис. 19 показана типова калібрувальна крива, а на рис. 20 показаний типовий спектр поглинання суспензії формазину.

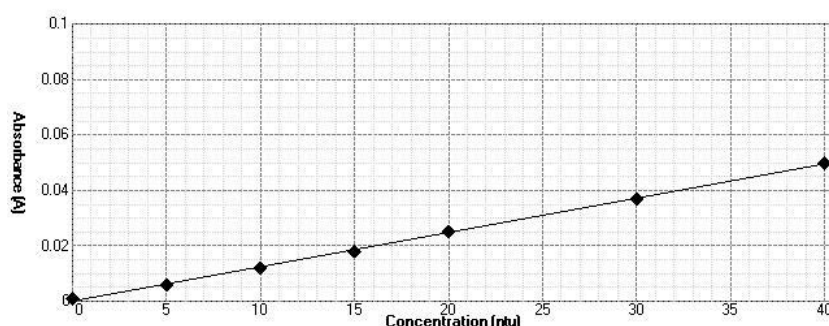


Рис. 19. Типова калібрувальна крива формазину для визначення каламутності.

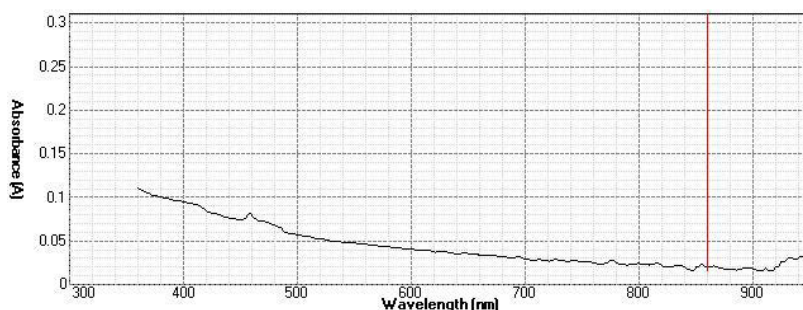


Рис. 20. Типовий спектр поглинання суспензії формазину.

Діапазон лінійності становить від 0 NTU до 40 NTU. Межа виявлення дорівнює 3,5 NTU.

ЛІТЕРАТУРА

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd Edition. 2017. 1546 p. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.219>
2. Methods for Chemical Analysis of Water and Waste, EPA Method 180.1 Determination of Turbidity by Nephelometry. Environmental Monitoring Systems Laboratory (EMSL, USA). 1993. 11 p.

Лабораторна робота № 10

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕНОЛЬНОГО ІНДЕКСУ ПРИРОДНИХ ВОД З 4 – АМІНОАНТИПІРИНОМ

Вступ. Даний метод застосовують для аналізу питних, поверхневих і солоних вод, побутових і промислових відходів. Метод дозволяє вимірювати сумарний вміст фенольних сполук, так званий фенольний індекс, на рівні до 5 мкг/л. Забарвлений кінцевий продукт екстрагують і концентрують у фазі розчинника з використанням фенолу як стандарту. Метод дозволяє вимірювати фенольні сполуки при сумарній концентрації до 50 мкг/л у водній фазі (без екстракції розчинником), використовуючи фенол як стандарт.

Принцип методу. Фенольні матеріали реагують з 4-аміноантипірином у присутності фериціаніду калію при рН 10 з утворенням стійкого червонувато-коричневого барвника антипірину. Інтенсивність забарвлення продукту реакції є функцією концентрації фенольних сполук.

Для більшості зразків вод необхідна попередня відгонка фенольних сполук для відокремлення від заважаючих речовин. В якості стандарту обраний незаміщений фенол.

Консервування зразків води. Біологічний розклад фенолів гальмується додаванням 1 г/л сульфату міді до зразка та підкисленням фосфорною кислотою до рН менше 4. Зразок слід зберігати при 4°C і аналізувати впродовж 24 годин після пробовідбору.

Заважаючий вплив сполук сірки усувають підкисленням зразка до рН менше 4 за допомогою H_3PO_4 і короткотривалою аерацією шляхом перемішування та додавання CuSO_4 .

Окисники, такі як хлор, виявляють за допомогою виділення йоду під час підкислення в присутності калій йодиду, видаляють відразу після пробовідбору шляхом додавання надлишку амоній сульфату. Якщо хлор не видалити, фенольні сполуки можуть бути частково окислені, і результати можуть бути заниженими.

Посуд

1. Дистиляційний скляний апарат, що складається з 1-літровою дистиляційною колби з пірексу з конденсатором Грема і приймачем.
2. Електроплитка або нагрівач для круглодонної колби.
3. рН-метр.
4. Спектрофотометр використовують при довжині хвилі 460 або 510 нм.
5. Звичайні воронки.
6. Фільтрувальний папір та мембранні фільтри.
7. Ділильні воронки місткістю 500 мл.

8. Трубки Несслера, короткі або довгі.

Реактиви, розчини

1. *Розчин фосфатної кислоти 1:9*: Розводять 10 мл концентрованої фосфатної кислоти (85%) до 100 мл дистильованою водою до 1 л.
2. *Розчин купрум сульфату*: розчиняють 100 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді та розводять до 1 літра.
3. *Буферний розчин з рН 10,0*: розчиняють 16,9 г NH_4Cl у 143 мл конц. NH_4OH і розводять до 250 мл дистильованою водою. Два мл розчину при розведенні до 100 мл дистильованою водою повинні мати рН 10,0.
4. *Розчин 4-аміноантипірину*: розчиняють 2 г 4-аміноантипірину у дистильованій воді та розводять дистильованою водою до 100 мл.
5. *Розчин фериціаніду калію*: розчиняють 8 г $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ у дистильованій воді і розводять до 100 мл дистильованою водою.
6. *Стандартний розчин фенолу, 1 мг/мл*: розчиняють 1,0 г фенолу у свіже прокип'яченій та охолодженій дистильованій воді та доводять до 1 літра дистильованою водою.
7. *Робочий розчин фенолу, 10 мкг/мл*: розводять 10 мл стандартного розчину фенолу з концентрацією 1 мг/мл до 1 літра дистильованою водою. $\text{мл} = 10 \text{ мкг}$ фенолу.
8. *Робочий розчин фенолу, 1 мкг/мл*: розводять 100 мл робочого розчину фенолу з концентрацією 10 мкг/мл до 1000 мл дистильованою водою.
9. *Хлороформ*.
10. *Розчин амоній ферум (III) сульфату*: розчиняють 1,1 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл дистильованої води, що містить 1 мл конц. H_2SO_4 і розводять до 1 л свіже кип'яченою і охолодженою дистильованою водою.

Хід роботи

1. Відміряють 500 мл зразка води в круглодонну колбу. Додають розчин фосфатної кислоти (1:9) приблизно до рН 4,0, додають 5 мл розчину купрум сульфату. До зразка не додають H_3PO_4 та CuSO_4 , якщо зразок зберігався вже з доданими реактивами. Приєднують конденсатор Грема та перехідник, який з'єднаний з приймачем.
2. Відганяють 450 мл зразка, припиняють дистиляцію, а коли кипіння припиниться, додають у колбу 50 мл теплої дистильованої води та продовжують дистиляцію, поки не буде зібрано 500 мл.
3. Якщо дистилят каламутний, фільтрують через попередньо промитий мембранний фільтр.
4. *При прямому спектрофотометричному визначенні* використовують робочий розчин з концентрацією фенолу 10 мкг/мл, додаючи аліквотні частини даного розчину в мірні колби місткістю 100 мл (Табл. 11).

5. До 100 мл дистилляту або аліквотної частини дистилляту, розведеної до 100 мл, або калібрувальних розчинів додають 2 мл буферного розчину з рН 10,0 і перемішують. Величина рН розчинів має бути $10,0 \pm 0,2$.
6. Додають 2,0 мл розчину 4-аміноантипірину і перемішують.
7. Додають 2,0 мл розчину калій фериціаніду калію і перемішують.
8. Через 15 хвилин вимірюють поглинання розчинів при 510 нм.
9. При використанні *екстракційно-спектрофотометричного методу* в ділильні воронки місткістю 500 мл додають аліквотні частини робочого розчину з концентрацією 1 мкг/мл, як наведено в табл. 12. Розчини розводять до 500 мл дистильованою водою. Зразок має містити не менше 25 мкг фенолу.
10. До зразка води і калібрувальних розчинів об'ємом 500 мл додають 10 мл буферного розчину з рН 10,0. Величина рН розчинів має бути $10,0 \pm 0,2$.
11. Додають 3,0 мл розчину 4-аміноантипірину і перемішують.
12. Додають 3,0 мл розчину калій фериціаніду і перемішують.
13. Через три хвилини екстрагують 25 мл хлороформу. Струшують ділильну воронку принаймні 10 разів, дають розчинам добре розділитися, знову струшують 10 разів.
14. Відділяють і відфільтровують хлороформні екстракти через фільтрувальний папір. Не додають більше хлороформу. Фільтрування проводять в витяжці.
15. Вимірюють абсорбцію розчинів з врахуванням холостого розчину при 460 нм.
16. Будують калібрувальні криві для обох методів. Визначають рівняння калібрувальної кривої. Розраховують величини концентрації зразка безпосередньо з калібрувальної кривої.

Таблиця 11. Приготування калібрувальних розчинів при прямому спектрофотометричному визначенні фенолів.

V розчину фенолу (10 мкг/мл), мл	Концентрація розчину, мкг/л	Абсорбція
0,0	0,0	
0,5	50,0	
1,0	100,0	
2,0	200,0	
5,0	500,0	
8,0	800,0	
10,0	1000,0	

Таблиця 12. Приготування калібрувальних розчинів при екстракційно-спектрофотометричному визначенні фенолів.

V розчину фенолу (1 мкг/мл), мл	Концентрація розчину, мкг/л	Абсорбція
0,0	0,0	
3,0	6,0	
5,0	10,0	
10,0	20,0	
20,0	40,0	
25,0	50,0	

Джерела літератури:

1. EPA Method 420.1: Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4AAP With Distillation). 1978, 5 p. www.epa.gov
2. Annual Book of ASTM Standards, Part 31, "Water", Standard D 1783-70, 1976, p.553.
3. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, p574-581, EPA Method 510 through 510 C, 1975.

Питання до лабораторних робіт

1. Вкажіть, чи доцільно використовувати при спектрофотометричному визначенні малорозчинні сполуки. Якщо так, то яким вимогам такі суспензії/колоїди мають відповідати. Наведіть приклади визначення компонентів доквілля, які базуються на утворенні колоїдів або суспензій.
2. Перерахуйте лабораторні роботи з наведених, в яких використовують дистиляцію аналітів перед спектрофотометричним визначенням. Поясніть, чому з якою метою проводиться така пробопідготовка.
3. Вкажіть, в яких з наведених лабораторних робіт може заважати залишковий хлор і як усунути цей заважаючий вплив. Відповідь аргументуйте хімічними реакціями.
4. Наведіть приклади усунення заважаючого впливу нітритів при аналізі природних вод. Відповідь аргументуйте хімічними реакціями.
5. Вкажіть, які форми фосфатів визначають при хімічному аналізі природних вод, яку пробопідготовку води виконують при цьому. Відповідь аргументуйте хімічними реакціями.
6. Наведіть приклади реакцій утворення молібдофосфатних гетерополікислот. Вкажіть, за яких умов вони утворюються, в чому полягає їх схожість і відмінність.
7. Вкажіть, які сполуки можуть заважати визначенню фосфатів у формі гетерополікислот. Наведіть приклади хімічних реакцій для усунення заважаючого впливу таких сполук.
8. Поясніть, в чому полягає принцип визначення хімічного споживання кисню. Вкажіть, як цей показник пов'язаний із рівнем забруднення природних вод.
9. Поясніть, в чому полягає принцип спектрофотометричного визначення хрому (VI). Напишіть відповідну хімічну реакцію. Вкажіть, яку пробопідготовку потрібно провести для визначення загального хрому.