

В.А. Копілевич, В.М. Галімова, Л.В. Войтенко

Методичні вказівки
до виконання лабораторного практикуму
з дисципліни
«Біоконверсія відходів»



для студентів ОС: «Бакалавр»
за спеціальністю: 162 – «Біотехнологія» та біоінженерія»
факультету «Захист рослин, біотехнологій та екології»

2021

УДК 54.05:504

Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з дисципліни «Біоконверсія відходів» розглядають питання з дисципліни «Біоконверсія відходів», яка розглядає трансформацію одних органічних сполук в інші за допомогою хімічних процесів та культур мікроорганізмів, ферментів; дає практичне уявлення про фізико-хімічні, хімічні та біологічні процеси, які протікають при використанні процесів біоконверсії по знешкодженню відходів; про сучасні методику і технологічні процеси біоконверсії відходів агропромислового комплексу та різних виробництв, про одержання нових корисних матеріалів, добрив, ферментів, білкових продуктів, вітамінів, біопалива та багато інших, які необхідні для подальшого використання у господарствах, а також, розробка нових технологічних підходів щодо вирішення проблем захисту навколишнього середовища від забруднень антропогенного характеру в масштабах промислових виробництв, харчової промисловості у білкові, кормові і харчові продукти та у процесах хіміко – біологічної очистки стічних вод; переробки осадів стічних вод у органо-мінеральні добрива, які застосовуються в агропромисловому комплексі. Ці знання є необхідними для вивчення професійно орієнтованих та спеціальних дисциплін.

Затверджено Вченою Радою факультету «Захист рослин, біотехнологій та екології»
від _____ 2021 протокол № _____

Укладачі: КОПЛІВІЧ ВОЛОДИМИР АБРАМОВИЧ
ГАЛІМОВА ВАЛЕНТИНА МИХАЙЛІВНА
ВОЙТЕНКО ЛАРИСА ВЛАДИСЛАВІВНА

Рецензенти:

Проф., д.х.н. Максін В.І. (Національний університет біоресурсів і природокористування України).

Доц., к.х.н. Бухтіяров В.К. (Національний університет біоресурсів і природокористування України).

Зміст

ВСТУП	5
ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	8
1. ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ, ЯКІ ЗУСТРІЧАЮТЬСЯ У ПРОЦЕСАХ БІОКОНВЕРСІЇ ВІДХОДІВ.	10
Дослід 1. Вплив концентрації розчину на комплексоутворення	11
Дослід 2. Вивчення рівноваги між комплексними іонами і малорозчинними сполуками	11
Дослід 3. Одержання калійної селітри	11
Дослід 4. Твердість води та її усунення	12
Дослід 5. Порівняння розчинності солей кальцію	13
Дослід 6. Добування сульфату гексамін кобальту (II) і сульфату гексамін кобальту (III)	13
Дослід 7. Утворення гідратів солей кобальту (II)	13
Дослід 8. Комплексоутворення заліза (III)	14
Дослід 9. Одержання оксалатного комплексу заліза (III)	14
Дослід 10. Утворення аутокомплексів кобальту (II)	14
Дослід 11. Залежність розчинності нітрату калію у воді від температури	14
Дослід 12. Якісні реакції на вітамін С (аскорбінова кислота)	15
Дослід 13. Комплексоутворення міді (II) з α -амінокислотами	16
Дослід 14. Біуретова реакція	16
Дослід 15. Денатурація білку солями важких металів	17
Дослід 16. Якісна реакція на вітамін РР (нікотинову кислоту)	17
Дослід 17. Каталітичний розклад пероксиду водню	18
Дослід 18. Одержання гліцерату міді	18
Дослід 19. Окислення альдегідів гідроксидом міді (II)	19
Дослід 20. Окислення моносахаридів	19
Дослід 21. Утворення сахарату кальцію	21
Дослід 22. Кольорові реакції фенолів з хлорним залізом	21
Дослід 23. Визначення амінного азоту "мідним" способом	21
Дослід 24. Буферні властивості розчинів білка	22
Дослід 25. Зворотне осадження білків із розчину	23
Дослід 26. Осадження гідроксиду заліза (III) розчином піридину	23
Дослід 27. Окислення амінокислот азотистою кислотою	23
Дослід 28. Реакція крохмалю з йодом	24
Дослід 29. Доказ наявності гідроксильних груп у сахарозі	24
Дослід 30. Доказ наявності гідроксильних груп у глюкозі	25
Дослід 31. Окислення глюкози гідроксидом міді (II)	25
Дослід 32. Реакція саліцилової кислоти з хлоридом заліза (III)	26
Дослід 33. Доказ відсутності фенольного гідроксилу в ацетилсаліциловій кислоті (аспірині)	26
Дослід 34. Гідроліз ацетилсаліцилової кислоти	26
Дослід 35. Добування реактиву Фелінга	27
Дослід 36. Окислення мурашиної кислоти перманганатом калію	27
Дослід 37. Окислення альдегідів гідроксидом міді (II)	27
Дослід 38. Окислення етилового спирту хромовою сумішшю	28
Дослід 39. Окислення етилового спирту перманганатом калію	28
Дослід 40. Добування малорозчинних солей молібденової кислоти	28

2. ОСНОВНІ ЕТАПИ АНАЛІЗУ ПРОДУКЦІЇ БІОКОНВЕРСІЇ	29
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1. Аналітичні методи для контролю якості продукції, яку отримано у процесі біоконверсії відходів. Контроль збіжності та похибки вимірювань.....	35
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2. Розрахунок концентрацій розчинів реактивів при проведенні процесів біоконверсії рослинної сировини.....	44
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3. Хімічне споживання кисню(ХСК)	64
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4. Визначення вмісту нітратів у стічних водах	67
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5. Контроль якості продукції спиртового бродіння	71
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6. Контроль продукції з хлібних дріжджів на кислотність.....	80
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7. Визначення вмісту аскорбінової кислоти у фруктових напоях	82
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8. Метод інверсійно-хронопотенціометричного визначення вмісту важких металів у продукції біоконверсії рослинної сировини, органо-мінеральних добривах.....	84
ДОДАТОК 1 ЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЮ СТЬЮДЕНТА (t_p, n).....	117
ДОДАТОК 2 ЧИСЛОВІ ЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЮ Q (P, n)	117

"Істинний шлях, що веде довгим, але вірним способом до теоретичного розуміння складних явищ, полягає в досліді та вимірюванні окремих частковостей складного явища"
Д.І.Менделєєв

ВСТУП

Зростання у світі споживання продуктів харчування та енергії викликає інтерес до рослинної біомаси як до ресурсу, який щорічно поновлюється.

В якості сировини для біоконверсії можуть використовуватися відходи сільськогосподарського виробництва - солома (житня, пшенична, рапсова), листя і стебла різних рослин (соняшнику, кукурудзяних початків), відходи харчових виробництв (картопляний сік, картопляна мезга, жом буряку), відходи деревообробної промисловості та при лісопилянні, відходи паперових виробництв, верхній торф та ін.

«Біоконверсія відходів» розглядається як екологічний напрямок з утилізації сільськогосподарських (вермикомпостування), промислових та побутових відходів, біодеградації речовин, що важко розкладаються, та токсичних речовин (пестицидів, гербіцидів, нафти), створення замкнених технологічних циклів, налагодження виробництва нешкідливих пестицидів, полімерів, що легко руйнуються.

Призначення курсу біоконверсії відходів полягає в узагальненні циклу загальноосвітніх фундаментальних дисциплін - неорганічної, аналітичної, органічної, фізичної та колоїдної хімії, а також агрохімії, біохімії, ґрунтознавства та хімії ґрунтів, хімічного захисту рослин для розвитку у студентів наукового мислення, інтегрованого підходу до розуміння природних явищ та процесів, придбання навичок творчого вирішення конкретних завдань з переробки відходів різних виробництв на корисні матеріали.

Основна мета засвоєння курсу «Біоконверсія відходів» – це формування знань про хімічний склад рослинної сировини та про основні хімічні процеси, які відбуваються у різних видах біоконверсій; формування уявлень про стратегію біотехнологічних підходів до переробки сільськогосподарської продукції і технологічних відходів різних виробництв та побічних продуктів з отриманням нових, необхідних і корисних продуктів, що можливо використовувати у виробництві та побуті.

Біоконверсія рослинної сировини з метою отримання палива, харчових продуктів, напівфабрикатів для хімічної та мікробіологічної промисловості розглядається в даний час як одна із ключових і перспективних галузей біотехнології.

Технології, які засновані на дії біологічних ферментів, дозволяють знизити енерго- та металоемність процесів, отримати необхідні цільові продукти та, крім того, підвищити екологічність виробництв, зменшити обсяги шкідливих викидів та відходів.

Глюкоза та інші моносахариди, які отримують в процесі гідролізації таких природних полісахаридів як целюлози, геміцелюлози, крохмалів, є одними із основних продуктів харчування людини та тварин. Крім того, із глюкози та моносахаридів, за допомогою різноманітних хімічних, мікробіологічних та ферментативних процесів можна отримати різні класи органічних сполук - амінокислоти, спирти, органічні кислоти, антибіотики, ін.

Стрімкий прогрес людства, нажаль, залишає за собою дуже багато екологічних та побутових проблем, які не просто вирішити водночас. І однією із таких проблем є утилізація осадів побутових стічних вод.

Так, у м. Києві щодня обробляється в середньому 750000 м³ стічних вод та утворюється 5800 м³ ущільнених стабілізованих осадів, або 97 тон у перерахунку на суху речовину. Ці осади складують на мулових полях, які наразі містять 8 млн. м³ осадів, що виводить з обороту великі площі земель, а також створює зону екологічного лиха, оскільки зневоднені на мулових полях осади стічних вод містять концентрації Pb, Cr, Zn та Cu, які більше ніж у 10 разів перевищують природні концентрації цих елементів у ґрунтах.

З іншого боку, ОСВ є цінним органо-мінеральним добривом. Таке добриво є джерелом гумінових кислот, і тому може бути використано у якості ґрунт формуючої речовини. Оскільки осади містять велику кількість сполук азоту, фосфати та калій, а також інші макро- та мікроелементи, то така практика є досить поширеною. При цьому звільняються великі земельні площі від зберігання осадів.

Наприклад, якщо використати ринкові ціни (2015 рік) на аміак, моноамонійфосфат та хлористий калій, то за сполуками азоту з неутілізованими осадами стічних вод у м. Києві щорічно втрачається понад 50 млн. грн. А якщо до цього додати сполуки фосфору та калію – понад 75 млн. грн. Особливо важливим у цих даних є те, що, по-перше, 80% хімічно синтезованих сполук азоту використовують у якості добрива у сільському господарстві, а по-друге, такий синтез є основним споживачем природного газу. Тому повторне використання сполук азоту принаймні для технічних сільськогосподарських культур є доцільним.

На сьогодні не знайдено ефективного рішення питання безпечної сільськогосподарської утилізації осадів побутових стічних вод. Тому велика кількість енергії, витрачена в екосистемах на біологічну фіксацію атмосферного азоту, а також на хімічну фіксацію азоту в промисловості, втрачаються шляхом спалювання осадів чи їх складування. Частина осадів, яку утилізують у якості добрива, погіршує стан ґрунтів, оскільки в них регулярно вводять надлишок важких металів.

Доцільність використання осадів стічних вод у якості сільськогосподарського добрива давно і добре відома. Зрештою, перший найбільш поширений технічний спосіб обробки стічних вод полягав у їх використанні в якості добрива на полях зрошення.

Зазвичай «Біоконверсія відходів» пов'язана з власне метаболізмом, а це значить використання біоорганізмів для розкладання відходів різної природи (побутових, технічних, сільськогосподарських) з метою їх знешкодження та застосування у біоенергетиці та в екологічних програмах найбільш проблемних регіонів.

Необхідним є приділення уваги питанням, які пов'язані із одержанням корисних продуктів після переробки ОСВ та інших відходів, утилізації осадів стічних вод промислових підприємств різних видів промисловості.

Завдання біоконверсії:

- Сформувані основні теоретичні знання і практичні навички оцінки потенційних можливостей недорогої, біологічно цінної сировини для використання в системі глибокої біотехнологічної переробки.

- Навчити основам використання мікробних біотехнологій для отримання на цій основі широкого спектру біопродуктів та ефективного захисту навколишнього середовища від техногенних забруднювачів.

- Охарактеризувати методи переробки осадів стічних вод, операції які з ними пов'язані, окремо розглянути аспекти щодо стабілізації та обробки таких осадів, адже в усьому світі це одна із найбільших екологічних проблем людства.

- Детально і виважено проаналізувати сучасні методи знезараження та знешкодження осадів стічних вод, зокрема, хімічне вилуговування важких металів.

- Практично реалізувати завдання з визначення вмісту важких металів у органо-мінеральних добривах, які виготовлено на основі осадів стічних вод, з використанням сучасного аналізатора солей важких металів «М-ХА1000-5» осадів.

Мета методичних вказівок з біоконверсії відходів:

1) перетворення якомога більшої частини теоретичних знань курсу у практичні навички експериментальних досліджень;

2) оволодіння конкретними прийомами та методиками встановлення кількісних та якісних характеристик продукції біоконверсії із використанням сучасних методик і приладів.

Відповідно до цього і сформована структура методичних вказівок, яка включає два основні розділи:

1) лабораторні дослідження;

2) лабораторні роботи.

В першому випадку експериментальні дослідження обмежуються тривалістю лабораторних занять (2 або 4 академічні роботи), а у другому випадку виконується комплексна робота, яка розрахована на декілька лабораторних занять або у вигляді спецпрактикуму (24-36 академічних годин).

Таким чином, при виконанні аналізів реальних об'єктів при визначенні їх кількісних та якісних показників, що є предметом професійної діяльності фахівців у галузі біотехнологій, екології і охорони навколишнього середовища та сталого розвитку студенти повинні навчитися:

- самостійно проводити повний хімічний аналіз – якісний та кількісний - хімічних реактивів, стічних вод та осадів стічних вод, органо-мінеральних добрив, які виробляються із осадів побутових стічних вод;
- вірно вибирати методи і методики виконання досліджень (додаток В);
- виконувати математичну обробку результатів аналізу та розраховувати відносну похибку вимірювань;
- встановлювати склад механічних сумішей сполук з розрахунком процентного вмісту їх окремих складових;
- оформлювати результати експериментальних досліджень та огляду літератури у вигляді наукового звіту та курсової роботи.

ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещасного випадку нікому надати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки. Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися чистоти, тиші, порядку та правил техніки безпеки. Поспішність та неохайність призводять до тяжких наслідків.

Кожний працівник повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги (калій перманганат, борна кислота, питна сода, спиртовий розчин йоду, вата, бинт, пластир, мазь від опіків).

Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду.

Не можна приступати до виконання лабораторної роботи, доки не засвоєна техніка її виконання. Всі досліди виконують лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд відразу ж необхідно помити. Під час роботи необхідно слідкувати за тим, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луги тощо) викликають пошкодження шкіри та слизових оболонок.

Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно, направляючи на себе гази чи пару легкими рухами рук.

Не нахилилися над посудом і не вдихати на повні груди!

Банки, склянки та інший посуд для зберігання реактивів повинен мати етикетки з назвою речовини. Після закінчення роботи потрібно закрити крани з водою і вимкнути електроприлади.

Відходи виливають у банки для зливання, а реактиви, що дорого коштують, – у спеціально призначений посуд.

У лабораторії повинні бути засоби протипожежного захисту: ящик із просіяним піском, совок для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник.

Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами

Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, бромом, йодом, оксидами нітрогену тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі.

Досліди з вогнебезпечними речовинами (наприклад, ефіром, ацетоном, бенzenом тощо) виконувати якомога далі від вогню та увімкнутих електроплиток, нагрівати легкозаймисті речовини можна лише у спеціальному посуді на попередньо нагрітій водяній бані.

Перша допомога при нещасних випадках

При всіх нещасних випадках слід негайно викликати лікаря. Все описане нижче треба розглядати тільки як надання першої допомоги.

I. Великі порізи. Не промивати водою! Кров сама очищує рану. Інородні тіла, що знаходяться глибоко в рані, наприклад, скло, не можна видаляти без лікаря. На рану накласти стерильну пов'язку. Не використовувати вату! При сильній кровотечі накласти джгут вище рани.

II. Опіки (термічні) першого ступеня – почервоніння шкіри. На обпечену ділянку покласти вату, змочену етиловим спиртом (96%), продовжувати зволожувати вату спиртом.

➤ Опіки другого ступеня – пухирі. Шкіру обробляють спиртом, як вказано вище, або 3–5%-ним розчином калій перманганату, або 5%-ним свіжо приготовленим розчином таніну, поки шкіра не стане коричневою.

➤ Опіки третього ступеня – руйнування тканин. Рану покривають стерильною пов'язкою і викликають лікаря.

III. Опіки хімічні.

➤ Опіки шкіри кислотами, лугами, бромом, фосфором

Промивають обпечену ділянку шкіри сильним потоком води з водопроводу. Після цього промивають 1%-ним розчином ацетатної (оцтової кислоти) при опіках лугом або 1%-ним розчином натрій гідрокарбонату при опіках кислотою. При опіках бромом шкіру ретельно промивають бенzenом. При опіках фосфором багаторазово занурюють обпечене місце у ванночку з 1%-ним розчином купрум(II) сульфату або ж накладають марлю, змочену розчином купрум(II) сульфату, і багато разів змінюють її.

➤ **Опіки очей** Очі промивають великою кількістю води з водопроводу, намагаючись тримати очі весь час відкритими. Негайно викликати лікаря. У випадку опіку очей лугом необхідно промити 2%-ним розчином борної кислоти, а при опіці кислотою – 3%-ним розчином натрій гідроген карбонату.

➤ **Опіки рота і губ лугом, кислотою та розчинами важких металів** Прийняти протиотруту, наприклад, молоко, білок, вівсяний відвар. При опіках кислотами полоскати порожнину рота водними суспензіями крейди або магній оксиду, а при опіках лугами полоскати 1%-ним розчином ацетатної кислоти або водним розчином лимонного соку.

IV. Отруєння хімічні

➤ Отруєння газами, які подразнюють дихальні шляхи (хлором, бромом, гідроген хлоридом, оксидами нітрогену). Повний спокій і свіже повітря! При сильному отруєнні потерпілого виносять на свіже повітря. Необхідні інгаляції водними парами або розчином натрій гідроген карбонату. Бажано вдихання кисню та його суміші з карбон (IV) оксидом (6%! CO₂). Під час зупинки дихання зробити потерпілому штучне дихання.

➤ Отруєння сірководнем (H₂S), чадним газом (CO) (карбон(II) оксидом), ціанідною кислотою (HCN), арсином (AsH₃), фосфіном (PH₃). Винести на свіже повітря, надати спокій! У важких випадках застосовувати штучне дихання (бажано з киснем). При отруєнні ціанідною кислотою випити розчину, який приготований розчиненням у 50 см³ води 2 г натрій тіосульфату та 0,5 г натрій нітрату(V).

➤ Отруєння амоніаком. Дати випити велику кількість води з додаванням оцту чи лимонного соку. Викликати блювання. Випити рослинної олії, молока чи яєчного білка. При отруєнні парами амоніаку винести потерпілого на свіже повітря і надати йому спокій.

1. ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ, ЯКІ ЗУСТРІЧАЮТЬСЯ У ПРОЦЕСАХ БІОКОНВЕРСІЇ ВІДХОДІВ.

Однією із найбільш важливих проблем сучасної науки і практики є утилізація і переробка відходів продукції рослинної сировини та органічних відходів тваринницьких комплексів, птахофабрик, та інших підприємств. Органічні відходи, що накопичуються як побічні продукти техногенезу, є чужими біосфері, не вписуються в природний біологічний кругообіг. Це призводить до забруднення повітря, води, землі, сільськогосподарської продукції, в кінцевому результаті, негативно впливає на здоров'я людини.

Сьогодні в світі існує багато технологій переробки органічних відходів, більшість з яких не є безвідходними. Вагомою альтернативою існуючим технологіям утилізації і переробки органічних відходів рослинної сировини згідно даних світової і вітчизняної науки, є їх біоконверсії.

Існує безліч процесів біоперетворення органічних відходів та рослинної сировини, трансформація мікроорганізмами органічних субстратів у білкові продукти, детоксикація сировини і кормів, біологічна очистка стічних вод та ін.

Всі способи переробки рослинної сировини можна розділити на три групи: фізичні, хімічні (конверсії), біологічні (біоконверсії).

Фізичні методи конверсії є: подрібнення, пресування (віджим) та - розмелювання у вібромлинах та дробарках, пресування, екстракційна обробка, дефібраційний спосіб подрібнення, радіоліз, ультразвук.

Хімічні (класифікація по виду хімічного реагенту): способи гідролізу полісахаридів кислотами, лугами та розчинами солей.

- гідроліз розведеними кислотами - перколяційний, високо-температурний, автогідроліз;

- гідроліз концентрованими кислотами – 1). гідроліз концентрованою сірчаною кислотою з безперервною обдувкою паром фурфурола; 2) фаза – гідроліз целолігніну, який розбавлено сірчаною кислотою перколяційним методом і гідроліз галогенвмісними кислотами;

- гідроліз солями – перколяційна (протікання сировини, просякнення), обробка солями;

- гідроліз газоподібними агентами - передгідроліз в парах CO₂, гідроліз в парах SO₂;

- лужна делігніфікація - паровий вибух і методи виділення целюлози.

Біологічні методи конверсії:

- біоконверсія рослинної сировини ферментами;
- пряма біоконверсія рослинної сировини мікроорганізмами;
- вирощування мікроорганізмів, різні види бродіння;
- біоконверсія рослинної сировини ферментами і мікроорганізмами;
- біоконверсія рослинної сировини після хімічних методів гідролізу.

Комбіновані методи конверсії:

- **механікохімічні** - дефібрація або розмелювання у присутності кислот або солей;
- **термохімічні** - пряме спалювання, піроліз, газифікація, зрідження, швидкий піроліз, синтез метанолу із газу, що утворюється при термічній конверсії біомаси деревини;
- **поєднання фізичних і хімічних методів** вище перерахованих, наприклад, радіоліз в атмосфері CO₂ та ін.

Гідролізні виробництва необхідні для одержання харчових, кормових та технічних продуктів з нехарчової рослинної сировини - відходів заготівель, лісообробки і деревообробки (тирса, дрібна стружка, тріска), переробки сільськогосподарських культур (соломи, лущиння насіння та інші т.д.). В основі гідролізних виробництв є гідроліз сировини, продукти якого піддаються подальшій хімічній і біохімічній переробці.

При кінцевому гідролізі рослинного матеріалу утворюються такі токсини, як метанол, формальдегід, ацетон, летючі феноли, фурфурол і його похідна – мурашина кислота. Як кислотний, так і лужний гідроліз призводять до деградації амінокислот, утворення продуктів їх конденсації з вуглеводами та іншими сполуками. Тому використання хімічних агентів для попереднього обробітку рослинної сировини вимагає ретельних досліджень механізму і кінетики процесів з метою отримання продуктів гідролізу заданого складу і якості.

ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДИ:**Дослід 1. Вплив концентрації розчину на комплексоутворення**

Внести в пробірку декілька крапель розчину CoCl₂ і додати концентрований розчин KSCN. Спостерігати зміну кольору розчину внаслідок утворення комплексної солі K₂[Co(SCN)₄]. Розвести розчин водою. Спостерігати і пояснити зміну його кольору.

- Написати рівняння реакцій.
- Як впливає концентрація розчину на процес комплексоутворення?

Дослід 2. Вивчення рівноваги між комплексними іонами і малорозчинними сполуками

До розчину сульфату міді (II) додати краплями розчин аміаку до повного розчинення осаду основної солі. Написати рівняння реакцій. До складу якого іону входять атоми міді? Яке забарвлення набув розчин? Скласти рівняння електrolітичної дисоціації комплексної солі, що утворилась і написати вираз константи стійкості комплексного іона.

Дослідним шляхом довести, що в розчині солі знаходяться сульфат-іони.

Користуючись таблицею добутку розчинності (додаток. 1), підібрати реактив, за допомогою якого можна виявити іони міді (II) в розчині комплексної солі.

Дослід 3. Одержання калійної селітри

У стакан, що містить 20 мл води, внести 7,5 г KCl , розчинити при нагріванні і додати 8,5 г подрібненого $NaNO_3$. Розчин у стаканчику кип'ятити протягом декількох хвилин, після чого швидко відфільтрувати рідину від осаду $NaCl$, користуючись скляною обрізаною лійкою для гарячого фільтрування. Розчин охолодити і спостерігати виділення кристалів KNO_3 .

Відокремити кристали на воронці Бюхнера і висушити їх між листками фільтрувального паперу.

- Пояснити явища, що спостерігаються у досліді, виходячи із розчинності солей (додаток. 2).

Дослід 4. Твердість води та її усунення

а) В колбу на 100 мл насипати (на кінчику шпателя) $MgCO_3$ та $CaCO_3$.

Налити 50 мл води і збовтати в ній суміш цих двох солей. З апарата Кіппа пропустить CO_2 до повного розчинення солей. Написати рівняння реакцій;

б) взяти п'ять пробірок: в одну налити дистильовану воду, а в інші чотири- "тверду воду", що одержали. В пробірку з дистильованою водою додавати краплями за допомогою піпетки мильний розчин до утворення стійкої мильної піни, збовтуючи пробірку після кожної краплі. Записати число крапель, необхідних для цього. Теж саме проробити з однією з пробірок, в якій знаходиться "тверда вода". Звернути увагу на осад на стінках пробірки. Пояснити, чому для утворення піни у "твердій воді" необхідно більше крапель мильного розчину;

в) у третю пробірку з "твердою водою" додавати краплями (при постійному збовтуванні) вапняну вату до появи незникаючої каламуті. Після цього прилити мильний розчин і замітити число крапель, яке потрібно для утворення піни;

г) у четверту пробірку з "твердою водою" додати ~ 1 мл 0,1 н розчину комплексу (Ш) і знов підрахувати скільки крапель мильного розчину потрібно для утворення піни;

д) нарешті п'яту пробірку з "твердою водою" прокип'ятити, охолодити, після чого визначити скільки крапель мильного розчину потрібно для утворення піни.

- У всіх випадках скласти необхідні рівняння.

Результати занести у таблицю і співставити одержані дані.

Таблиця 1. – Результати усунення твердості води

	Пробірка з дистильованою водою №1	Пробірки із «твердою» водою			
		Без обробки №2	Після додавання вапнякової води №3	Після додавання комплексу III №4	Після кип'ятіння №5
Число крапель мильного розчину до утворення піни					

Дослід 5. Порівняння розчинності солей кальцію

До 4 - 5 мл розчину хлориду або нітрату кальцію поступово додавати розчин сульфату натрію доти, доки не припиниться випадання осаду сульфату кальцію.

Після фільтрування осаду додавати до фільтрату розчин гідрокарбонату кальцію доти, доки не припиниться утворення карбонату. Нагріти розчин з осадом до кипіння (для чого?), дати йому охолонути і відфільтрувати осад. Долити до фільтрату розчин оксалату амонію. Спостерігати за утворенням білого кристалічного осаду.

- Яка з кальцієвих солей CaSO_4 , CaCO_3 чи CaC_2O_4 є найменш розчинною (додаток 1, 3)?
- Який з аніонів SO_4^{2-} , CO_3^{2-} чи $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ є найбільш чутливим реактивом на іони Ca^{2+} ?
- Напишіть відповідні рівняння реакцій.

Дослід 6. Добування сульфату гексамін кобальту (II) і сульфату гексамін кобальту (III)

До 1 мл розчину сульфату кобальту (II) додати краплями розчин аміаку і спостерігати за утворенням синього осаду основної солі кобальту, яка при додаванні надлишку аміаку розчиняється внаслідок утворення комплексної солі - сульфату гексамін кобальту (II).

Зверніть увагу на забарвлення цієї солі.

Розлити добутий розчин у дві пробірки. Додати в одну з них 3%-ий розчин пероксиду водню і злегка підігріти - сіро-жовте забарвлення розчину змінюється на оранжеве внаслідок утворення сульфату гексамін кобальту (III).

Розчин другої пробірки залишити постояти деякий час на повітрі. Спостерігати за поступовою зміною забарвлення розчину внаслідок окислення розчиненим киснем кобальту (II) до кобальту (III). Який висновок можна зробити про відновні властивості кобальту (II) у складі комплексного катіону?

- Складіть рівняння відповідних реакцій.

Дослід 7. Утворення гідратів солей кобальту (II)

Солі кобальту утворюють ряд гідратів із різним забарвленням (табл. 1).

Таблиця 1. Забарвлення кристалогідратів дихлориду кобальту

Кристалогідрат	Забарвлення
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	синьо-фіолетове
$\text{CoCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	темно синьо-
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	рожево-фіолетове
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	червоне

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	рожеве
---	--------

Помістити у суху пробірку кілька кристалів гексагідрату дихлориду кобальту і злегка нагріти. Спостерігати за зміною забарвлення кристалів. Налити у пробірку 1 мл концентрованого розчину дихлориду кобальту і нагріти. Спостерігати за зміною червоного забарвлення на синьо-фіолетове, а при охолодженні - знов на червоне.

До 1 мл концентрованого розчину дихлориду кобальту долити краплями концентрованої соляної кислоти і спостерігати за зміною забарвлення розчину.

На білому аркуші паперу дерев'яною паличкою зробити напис концентрованим розчином дихлориду кобальту. Після висихання напис стає непомітним. Злегка підігріти папір над полум'ям газового пальника і спостерігати за появою напису.

Дослід 8. Комплексоутворення заліза (III)

Налийте в одну пробірку 1 мл розчину трихлориду заліза, а в другу - розчину гексаціано(II)ферату калію і додайте краплями розчин тіоціанату калію або амонію - чутливого реактиву на Fe^{+} .

- Поясніть чому розчин у першій пробірці червоний, а в другій ні.
- Складіть відповідні рівняння реакцій у молекулярній та іонній формі.

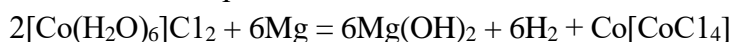
Дослід 9. Одержання оксалатного комплексу заліза (III)

У пробірці одержати гідроксид заліза (III) при додаванні до 3 - 4 крапель 0,5 н. розчину хлориду заліза (III) 2 н. розчину гідроксиду натрію до випадіння осаду. До одержаного осаду додати насичений розчин щавлевої кислоти. Спостерігати розчинення осаду та знебарвлення розчину.

- Написати рівняння реакцій у молекулярному та іонному вигляді.
- Які висновки можна зробити з порівняння константи стійкості (дод 4) оксалатного комплексу заліза (III) та добутку розчинності (дод. 1) гідроксиду заліза (III).

Дослід 10. Утворення аутокомплексів кобальту (II)

У пробірку внести 1 - 2 мікрошпателя кристалогідрату $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, додати один мікрошпатель металічного магнію (порошок) і енергійно струсити. Спостерігати зміну кольору кристалів за рахунок утворення аутокомплекса $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$. Реакція відбувається за таким рівнянням:



- Скласти електронний баланс. Вказати окисник і відновник.

Дослід 11. Залежність розчинності нітрату калію у воді від температури

Взяти чотири пробірки однакової місткості та діаметру. На етикетці кожної

пробірки написати номер та температуру розчину: №1 - 20°C; №2 - 40°C, №3 - 60°C; №4 - 80°C. За допомогою гумових кілець або олівцем відмітити рівень певного об'єму (10 мл) розчину.

У хімічний стакан на 150 - 200 мл із скляною паличкою і термометром (100 - 150°C) налити 80 мл води і внести нітрат калію в такій кількості, щоб при інтенсивному перемішуванні і температурі 80°C більша частина солі розчинилася (згідно з таблицею розчинності - 135 г солі на 100 г води, дод. 2). Розчин ставлять на плитку (азбестову сітку) і повільно нагрівають до 20°C при постійному перемішуванні.

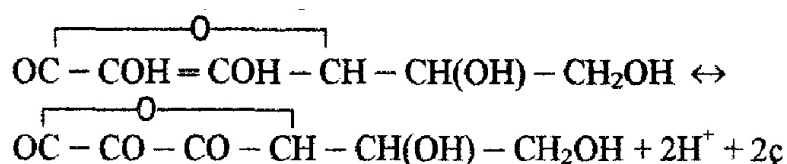
10 мл цього розчину відливають у пробірку (до мітки), а решту продовжують нагрівати до 40°C. 10 мл розчину, насиченого при 40°C, відливають у відповідну пробірку і далі продовжують розчиняти сіль доводячи температуру до 60°C. Дослід закінчується після насичення розчину при 80°C. Всі пробірки охолоджують до 10 - 15°C. При охолодженні однакових об'ємів розчинів, насичених при різних температурах, в осад випадає різна кількість солі, що можна виміряти висотою шару осаду.

Кількісно відносну розчинність можна зобразити як графік у координатах: об'єм осаду - температура, або за допомогою аналогічної діаграми. Аналогічний дослід виконати із сіллю $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (на 80 г води взяти 40 г солі).

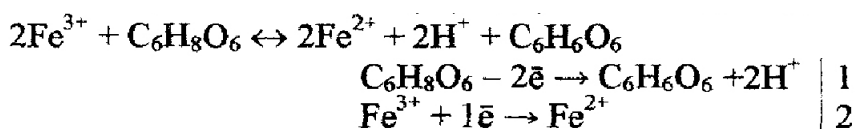
Дослід 12. Якісні реакції на вітамін С (аскорбінова кислота)

1. У пробірку внести 5-6 крапель 0,1 - 0,2 н. соляної кислоти, додати 2 -3 краплі розчину хлориду заліза (III) або іншої розчинної солі заліза (III). В цю суміш внести 2 - 3 краплі розчину тіоціанату калію або амонію. Спостерігати червоне забарвлення розчину внаслідок утворення тіоціанатних комплексів від $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ до $[(\text{Fe}(\text{SCN}))]^{3-}$.

Далі краплями додавати 0,1 н. розчин аскорбінової кислоти до повного зникнення червоного забарвлення внаслідок відновлення заліза (III) до заліза (II). Використання аскорбінової кислоти як відновника засновано на реакції її окислення до дегідроаскорбінової кислоти:



Відновлення заліза (III) відбувається відповідно із рівнянням:



2. В одну пробірку внести 8 - 10 крапель розчину, що містить вітамін С, а в другу для контролю таку ж кількість дистильованої води. В обидві пробірки додати по 2 - 3 краплі розчину гексоціано-(III)ферату калію (червона кров'яна сіль) і таку ж кількість розчину хлориду заліза (III). При наявності вітаміну- С розчин набуває синє або зелене забарвлення, і далі випадає темно-синій осад берлінської блакиті. У контрольному варіанті розчин забарвлюється у коричневий колір.

➤ Дати пояснення процесам, що відбуваються. Скласти відповідні молекулярні

та іонні рівняння реакцій.

Дослід 13. Комплексоутворення міді (II) з α -амінокислотами

Помістити в пробірку 2 мл 1 н. розчину амінооцтової кислоти і додати як можна меншу кількість порошку оксиду міді. Суміш енергійно збовтати і підігріти.

- В який колір забарвлений розчин над осадом оксиду міді?
- Написати рівняння реакції, враховуючи, що внутрішньокмплесні солі α -амінокислот мають таку будову:

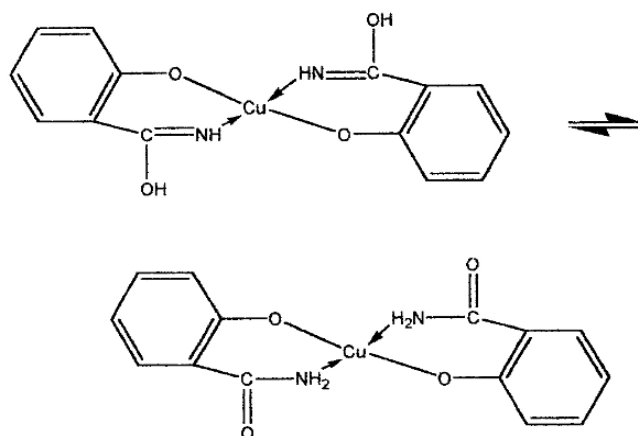


- На підставі констант стійкості (додаток 3) порівняти ефект комплексоутворення амінооцтової кислоти та Cu^{2+} з аналогічним мінеральним комплексом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

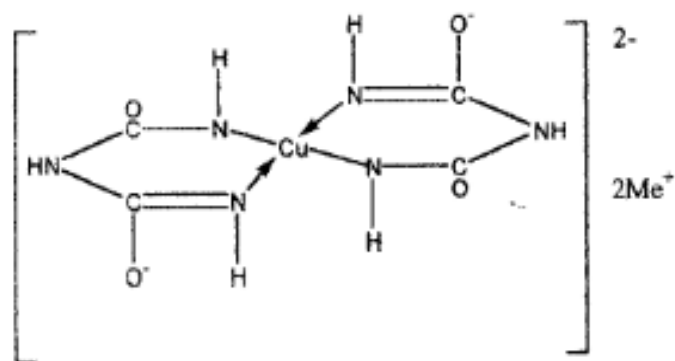
Дослід 14. Біуретова реакція

Біуретова реакція - кольорова реакція, яку утворюють з солями міді у лужному середовищі біурет $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, аміди та іміди кислот, білки, поліпептиди та деякі інші сполуки.

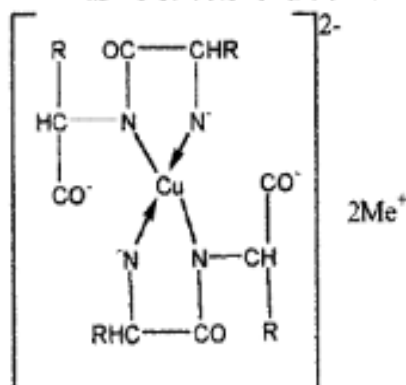
Біуретова реакція обумовлена наявністю в молекулах вказаних сполук $-\text{CO}-\text{NH}-$ угруповань. Забарвлені сполуки, що утворюються при біуретових реакціях, є комплексні сполуки, яким надають таку будову: I.



I. Комплекс міді з амідом саліцилової кислоти



II - Комплексна сіль з біуретом



III - Комплексна сіль з поліпептидами

До 1 мл розчину білка долити 10 крапель 30%-го розчину лугу і одну краплю 1%-го розчину сірчаної кислоти міді.

- Що спостерігається при збовтуванні розчину?

Дослід 15. Денатурація білка солями важких металів

У чотири маленькі пробірки налити по 1 мл розчину білка і додати в них по 2 - 3 краплі розчинів солей: CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , AgNO_3 .

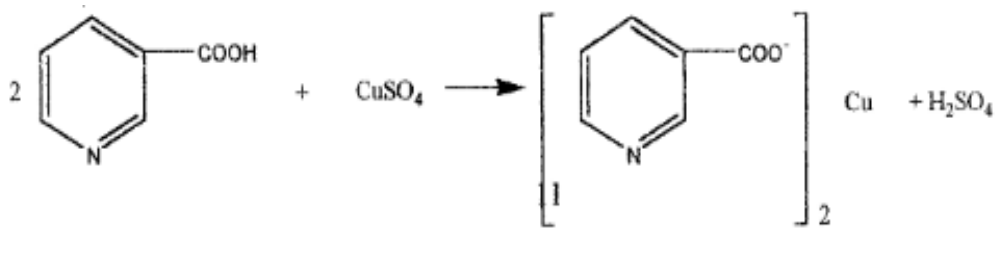
- Що відбувається при цьому?
- Чи розчинні осаді, що утворилися у воді?
- Чи оборотній процес осадження білків солями важких металів?
- *Примітка.* Завдяки незначній розчинності осадів, що складаються з білків і катіонів важких металів, білок використовують як протиотруту при отруєнні солями ртуті, кадмію, срібла, міді та інших металів.

Дослід 16. Якісна реакція на вітамін РР (нікотинову кислоту)

0,1 г нікотинової кислоти розчинити у 2 мл гарячої води і додати декілька крапель розчину сірчаної кислоти міді. Дослід повторити з розчином азотної кислоти срібла.

- Охарактеризувати властивості мідної та срібної солей нікотинової кислоти.

➤ Написати рівняння проведених реакцій, враховуючи, наприклад, що катіон міді утворює з нікотиною кислотою комплекс:



Дослід 17. Каталітичний розклад пероксиду водню

У попередньо зваженому на аналітичних терезах сухому і чистому фарфоровому стакані (чашці) зважити 0,2 - 0,1 г оксиду марганцю (TV) і додати 10 мл 3%-го розчину пероксиду водню. Спостерігати бурхливе виділення кисню за допомогою тліючої скіпки. Після завершення реакції воду випарувати, висушити порошок каталізатора і зважити стакан з каталізатором (до постійної маси).

Переконатися, що кількість каталізатора, що брала участь у реакції, залишилася незмінною.

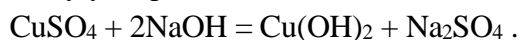
Скласти рівняння окисно-відновного процесу розкладу пероксиду водню.

У дві пробірки налити по 10 мл 3%-го розчину пероксиду водню. В першу пробірку кинути залізну скріпку, в другу - маленький шматочок м'яса.

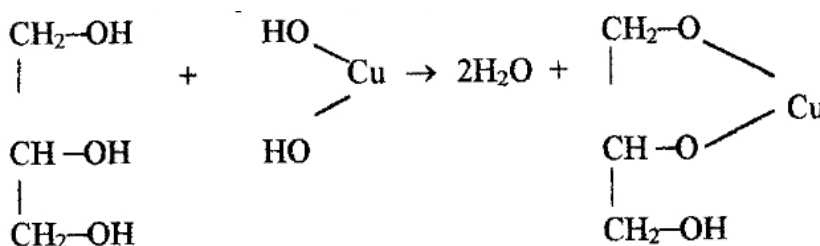
➤ Порівняти інтенсивність розкладу пероксиду водню в обох пробірках і дати мотивоване пояснення.

Дослід 18. Одержання гліцерату міді

У пробірку налити 3-4 краплі 2%-го розчину сірчанокислої міді і 1 - 2 мл 10% розчину їдкого натру. При цьому утворюється блакитний осад гідроксиду міді:

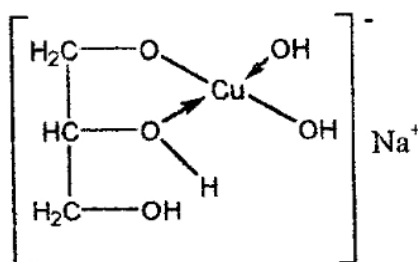


До реакційної суміші додати декілька краплин гліцерину і перемішати. Осад гідроксиду міді розчиниться і розчин стане синього кольору. Вважають, що при цьому відбувається утворення гліцерату міді:



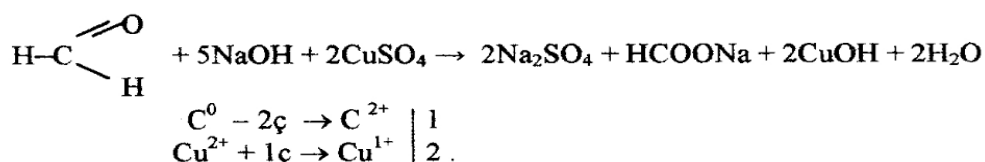
Але синє забарвлення розчину, характерне для комплексних сполук міді (аналог - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), а також врахувати, що ця реакція відбувається тільки у присутності надлишку

лугу (без якого гідроксид міді не розчиняється у гліцерині), дають підставу вважати гліцерат міді комплексною сполукою такої структури:

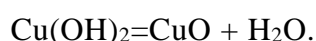


Дослід 19. Окислення альдегідів гідроксидом міді (II)

1. У пробірку налити 1-2 мл розбавленого формальдегіду і такий же об'єм 10% розчину їдкого натру. Рідину перемішати і додати краплями 2 - 3%-й розчин сірчаноюкислої міді до появи незникаючої при збовтуванні каламуті. Суміш нагріти до кипіння. З'являється жовтий осад гідроксиду міді (I), який далі перетворюється у червоний осад оксиду міді (I). Формальдегід при цьому окислюється у мурашину кислоту, яка взаємодіє з надлишком лугу, утворюючи сіль - формиат натрію:



2. Цю реакцію слід також виконати, замінивши формальдегід на ацетон. Впевнюємося, що ацетон, як і інші кетони, не відновлюється гідроксидом міді. При нагріванні з'являється чорний осад оксиду міді (II) - CuO, що утворюється з гідроксиду міді (II) внаслідок його розкладання:



Дослід 20. Окислення моносахаридів

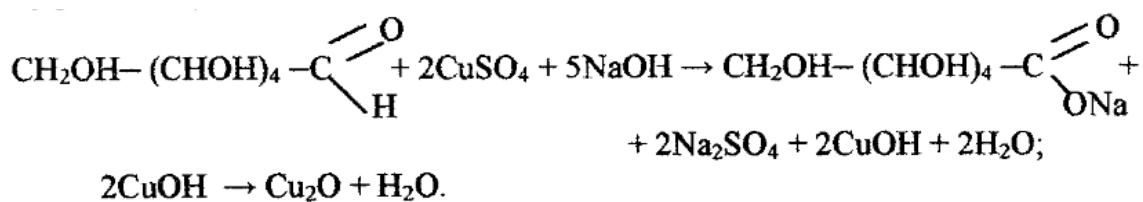
У пробірку налити 1 - 2 мл 1%-го розчину глюкози і половинний об'єм 10%-го розчину їдкого натру. До суміші додавати при збовтуванні краплями 5%-й розчин мідного купоросу. Спочатку утворюється осад гідроксиду міді (II), який надалі розчиняється і розчин набуває синього забарвлення. Мідний купорос додавати до появи незникаючої при збовтуванні каламуті. Гідроксид міді (II) зв'язується з глюкозою, утворюючи з нею забарвлені комплексні алкоголяти міді, подібно багатоматомним спиртам (див. "Добування гліцерату міді"), що також доводить наявність у молекулах цукрів декількох спиртових груп.

Верхню частину суміші в пробірці підігріти до початку кипіння рідини. При цьому з'являється спочатку жовтий осад гідроксиду міді (I), який надалі переходить у червоний осад оксиду міді (I).

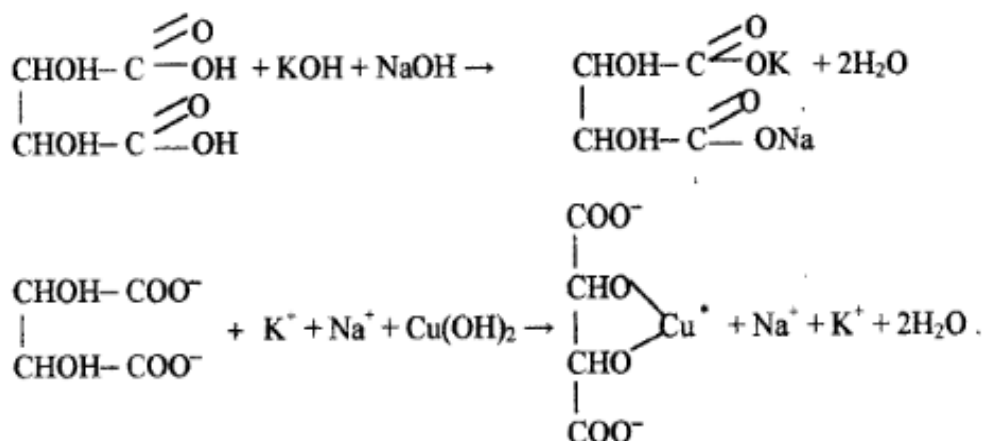
Надлишок гідроксиду міді (II) може негативно вплинути на спостереження, оскільки

при нагріванні він розкладається на оксид міді (II) (чорного кольору) і воду.

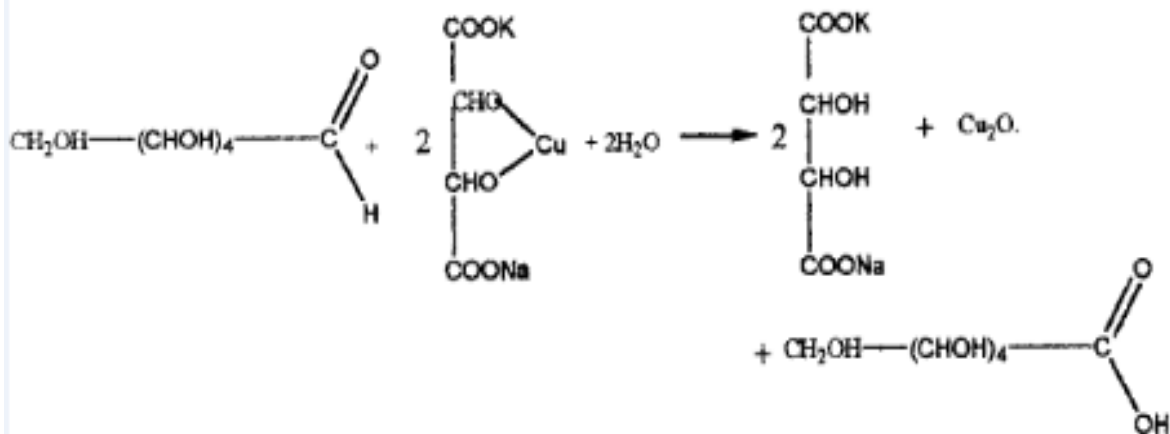
Але й при нестачі гідроксиду міді (II) позитивна реакція може маскуватися внаслідок того, що глюкоза, яка не зв'язана із гідроксидом міді (II), у лужному розчині при нагріванні осмолюється, утворюючи темнозабарвлені продукти:



Замість суміші мідного купоросу і їдкого натру для окислення цукрів часто використовують фелінгову рідину, яка являє собою лужний розчин комплексної сполуки міді (II) із сіллю винної кислоти:



* / Дійсно сполука - комплексна, про що свідчить темно-синій колір. Її структура аналогічна гліцерату міді (див. дослід "Добування гліцерату міді").



У пробірці до 2 - 3 мл 1%-го розчину глюкози (або фруктози) додати рівний об'єм фелінгової рідини і суміш нагріти до початку кипіння. Утворюється червоний осад оксиду міді.

Фелінговою рідиною користуватися значно зручніше, ніж окремо взятими лугом і мідним купоросом. При нагріванні її не утворюється оксид міді (II), який міг би маскувати червоний осад оксиду міді (I). Цей реактив широко використовують для

кількісного визначення полісахаридів.

Дослід 21. Утворення сахарату кальцію

У стаканчик налити 10 мл 10%-го розчину сахарози і додавати краплями свіж-виготовлене вапняне молоко з перемішуванням скляною паличкою. Переконалися, що у розчині сахарози гідроксид кальцію розчиняється. Після цього додати 5 мл вапняного молока, перемішати скляною паличкою і через декілька хвилин суміш профільтрувати. Фільтрат містить розчинний на холоді сахарат кальцію. Фільтрат нагріти до кипіння - випадає трьох кальцієвий сахарат $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$, який при охолодженні знов розчиняється.

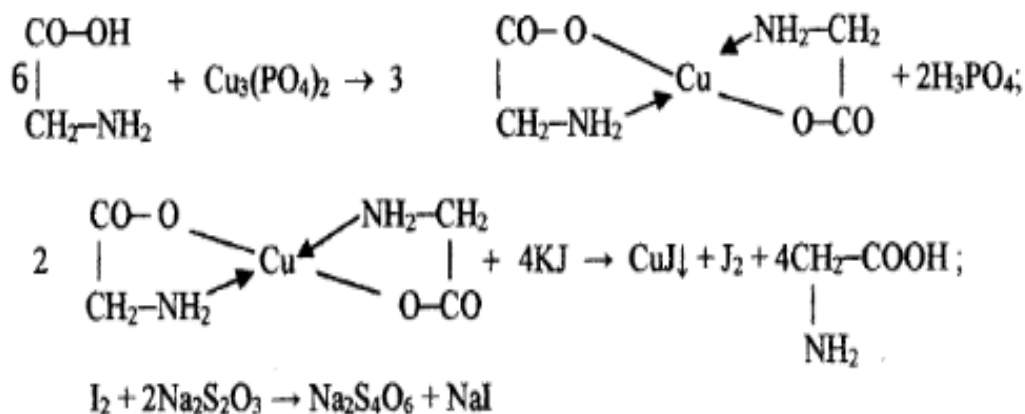
На здатності сахарози утворювати розчинні сахарати кальцію засновані методи очистки цукру при його одержанні з цукрових буряків.

Дослід 22. Кольорові реакції фенолів з хлорним залізом

У дві пробірки налити по 5 крапель 1%-го розчину фенолу і розвести їх подвійною кількістю води. В кожную пробірку додати по 2-3 краплі 2%-го розчину хлорного заліза. Звернути увагу на зміну забарвлень сумішей протягом перших 3 хвилин після приливання розчину хлорного заліза. Далі в одну з пробірок додати 5 крапель етилового спирту і перемішати. Порівняти забарвлення розчинів в обох пробірках. Припускаючи, що комплексоутворення можливе за таким механізмом $Fe^{3+} \longrightarrow [Fe(OC_6H_5)_3]^0 \longrightarrow [Fe(OC_6H_5)_6]^{3-}$, зробити висновок, як впливає спирт на дисоціацію фенолятів заліза. Написати рівняння реакцій утворення і дисоціації відповідних сполук.

Дослід 23. Визначення амінного азоту "мідним" способом

Кількісне визначення α -амінного азоту амінокислот і пептидів поряд з іншими методами можна відтворити досить легко так званим "мідним" способом. Сутність цього методу полягає в тому, що α -амінокислоти і пептиди здатні утворювати комплексні розчинні сполуки з іонами міді (II), які в подальшому визначають іонометричним способом. Досліджуваний розчин змішують при слаболужній реакції з надлишком суспензії фосфату міді в боратному буферному розчині. Суміш добре перемішують. При цьому мідь утворює з амінокислотами і пептидами розчинні внутрішньо комплексні сполуки. Надлишок фосфату міді відфільтровують і в прозорому фільтраті розкладають комплексні сполуки міді при дії на них йодидом калію у кислому середовищі. Відбувається відновлення міді і виділяється вільний йод, який титрують гіпосульфітом. Хід реакцій, що при цьому відбуваються:



У мірну колбу на 25 мл взяти 2 мл 1%-го розчину амінооцтової кислоти, додати 2 краплі тимолфталеїну і краплями розчин їдкого натру до блідо-голубого забарвлення (рН розчину -10,0). Після цього додати 10 мл суспензії фосфату міді і перемішати. Якщо вся суспензія прореагувала, слід додати ще 5 мл. Розчин у колбі довести до мітки водою, старанно перемішати і відфільтрувати надлишок фосфату міді через щільний фільтр. Фільтрат повинен бути абсолютно прозорим.

У 2-3 конічні колби для титрування відібрати проби з фільтрату (піпеткою) по 10 мл, підкислити 0,5 мл концентрованої оцтової кислоти, додати 5 мл розчину йодиду калію (10 г KI у 100 мл розчину) і йод, що виділився, титрувати 0,01 н. розчином тіосульфату. Крохмаль (1-2 мл на кожні 100 мл розчину) додавати в той момент, коли розчин прийме солом'яно-жовте забарвлення. Титрування продовжити до повного зникнення синього забарвлення.

За рівнянням реакції 1 атом йоду, що виділяється, відповідає 1 атому міді, а один атом міді відповідає 2 атомам амінного азоту, тобто 28 г амінного азоту. З іншого боку, 1 атом йоду взаємодіє з 1 еквівалентом тіосульфату. Отже, один еквівалент тіосульфату відповідає 28 г змінного азоту. Звідси 1 мл 0,01 розчину тіосульфату відповідає 0,28 мг амінного азоту.

Необхідно також ставити контрольний дослід, в якому замість амінооцтової кислоти береться такий же об'єм води, а всі інші операції не відрізняються від досліджуваного розчину. Якщо на контрольний розчин витрачено будь-яку кількість тіосульфату, то цю його кількість потрібно відняти від знайденої для досліджуваного розчину.

Множенням величини 0,28 мг на витрачений об'єм у мл 0,01н. тіосульфату (мінус контроль) визначають кількість міліграмів амінного азоту у взятому об'ємі (10 мл) досліджуваного розчину. Після цього роблять перерахунок на весь об'єм розчину в колбі і зрівнюють знайдену кількість амінного азоту з тією, що повинна бути в 2 мл досліджуваного розчину амінооцтової кислоти (теоретично розрахована величина).

Дослід 24. Буферні властивості розчинів білка

1. У пробірку налити краплю соляної кислоти ($d=1,19 \text{ г/см}^3$), 15 крапель дистильованої води і старанно збовтати. Одну краплю цього розчину перенести в другу пробірку і додати ще 15 крапель води. До одержаного так дуже розведеного розчину

соляної кислоти додати 2-3 краплі конго червоного. З'являється синє забарвлення.

У чисту пробірку помістити 3 краплі розчину білка і одну краплю забарвленого у синій колір розчину соляної кислоти. Забарвлення змінюється на рожеве внаслідок зменшення концентрації водневих іонів.

2. Аналогічно приготувати дуже розбавлений розчин їдкого натру і додати 2-3 краплі фенолфталеїну. Розчин лугу забарвлюється в рожевий колір.

У чисту пробірку помістити 3 краплі розчину білка і одну краплю забарвленого розчину лугу. Рожеве забарвлення зникає внаслідок зменшення концентрації гідроксильних іонів.

Ці досліди свідчать про амфотерні властивості білків. Вони можуть зв'язувати в розчині як водневі іони, так гідроксильні (буферні властивості). В першому випадку білок реагував як луг, в другому - як кислота.

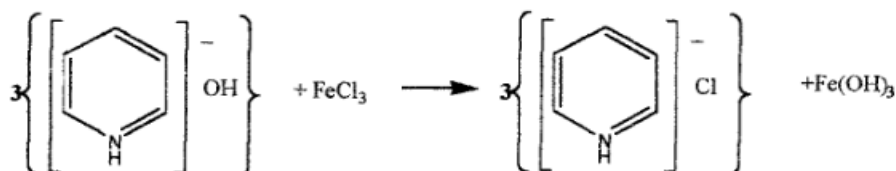
Дослід 25. Зворотне осадження білків із розчину

У пробірку ввести 2 краплі розчину білка, додати 2 краплі насиченого розчину сульфату амонію і легко збовтати. З'являється каламуть внаслідок випадання в осад білка (глобуліну). Одну краплю каламутного розчину прилити в другу пробірку з 3 краплями води і збовтати. Осад розчиниться. При додаванні до водних розчинів білків концентрованих розчинів мінеральних солей білки осаджуються (висолюються). При осадженні вони не змінюють своїх властивостей і при розведенні водою знову переходять у розчин.

Дослід 26. Осадження гідроксиду заліза (III) розчином піридину

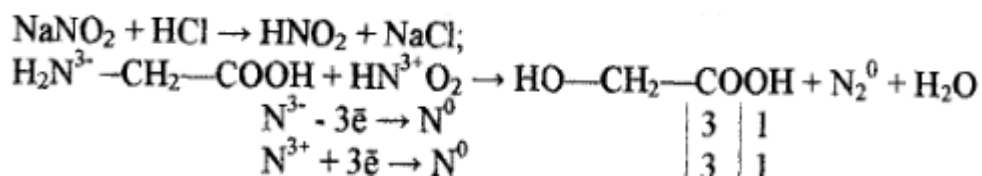
У пробірку помістити 2 краплі піридину і 1 краплю розчину хлориду заліза (III). Піридин утворює солі з одним еквівалентом кислоти. Він зв'язує соляну кислоту, що утворюється при гідролізі хлориду заліза, зрушуючи рівновагу цієї реакції до випадання осаду гідроксиду заліза (III).

Спостерігати випадіння осаду гідроксиду заліза (III):



Дослід 27. Окислення амінокислот азотистою кислотою

У пробірку помістити 2 краплі 0,2н. розчину амінооцтової кислоти, 2 краплі 1н. розчину NaNO_2 , 2 краплі соляної кислоти. При збовтуванні виділяються бульбашки газу. Реакція відбувається в дві стадії:



На цій реакції засноване кількісне визначення аміногруп в амінокислотах, а також у білках та продуктах їх розпаду. Азот, який виділяється, визначається об'ємним методом.

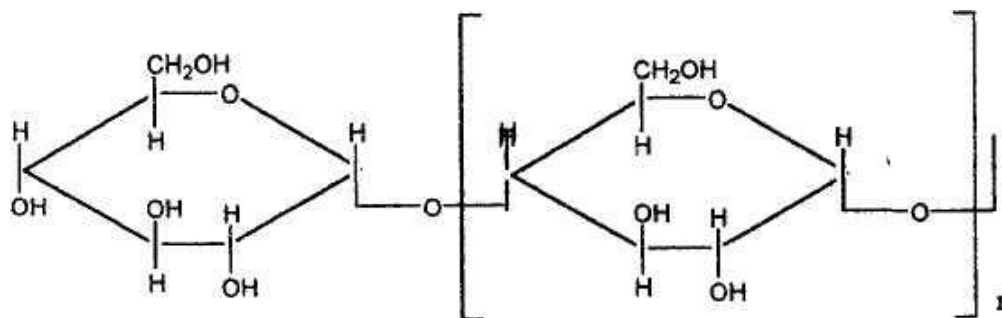
Дослід 28. Реакція крохмалю з йодом

У пробірку помістити 2 краплі крохмального клейстеру і 1 краплю розчину йоду. Суміш забарвлюється у темно-синій колір. Розчин нагріти до кипіння. Забарвлення при цьому зникає, але при охолодженні з'являється знову.

Крохмаль являє собою суміш двох полісахаридів - амілози (20%) і амілопектину (80%). Амілоза розчинна у теплій воді і утворює з йодом синє забарвлення. Амілопектин у теплій воді не розчинний, набухає в ній, утворюючи крохмальний клейстер, який дає з йодом червоно-фіолетове забарвлення.

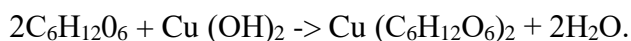
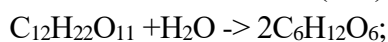
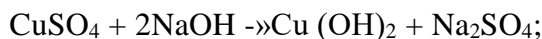
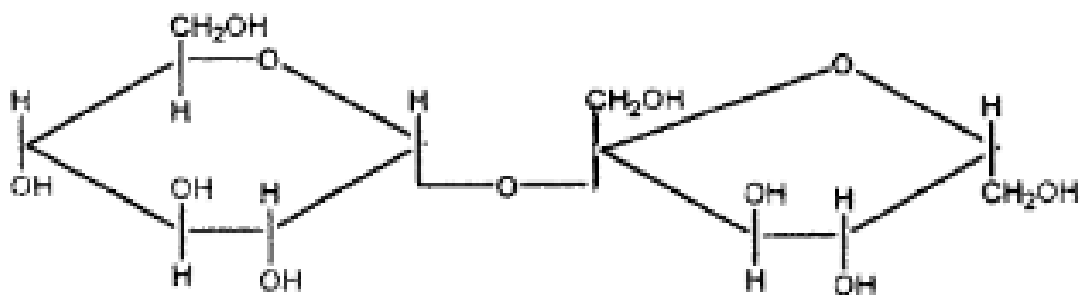
Амілоза являє собою лінійний полісахарид, побудований з декількох тисяч залишків глюкози і має будову гвинта або спіралі. Усередині спіралі залишається вільний канал діаметром близько 5 мкм, в який можуть проникати сторонні молекули, утворюючи особливого типу комплекси - сполуки включення. Однією з них є сполука амілози з йодом, що має синій колір.

Схематично будову амілози можна подати такою формулою:



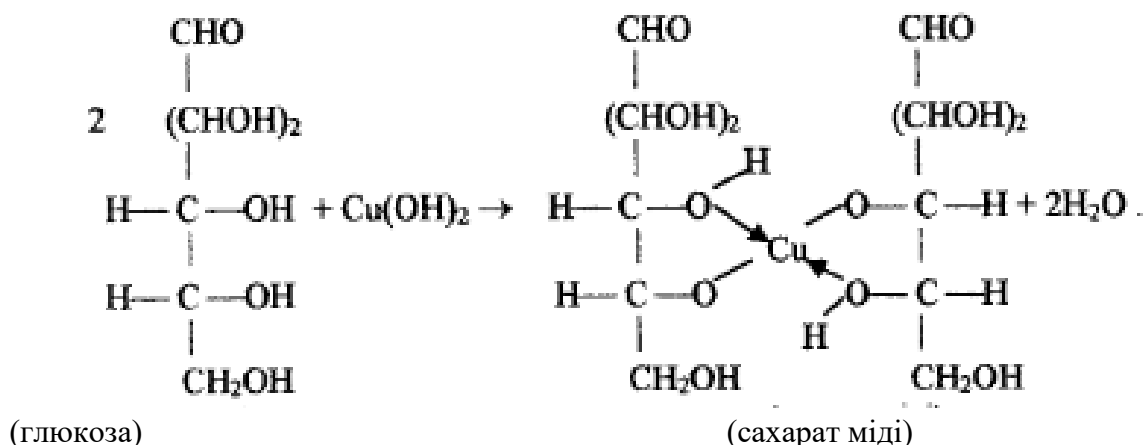
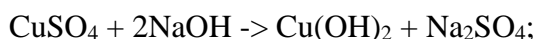
Дослід 29. Доказ наявності гідроксильних груп у сахарозі

У пробірку вміщують 1 краплину розчину сахарози, 5 крапель розчину лугу, 4-5 крапель води. Додати краплину розчину сульфату міді (II). Суміш набуває слабке синювате забарвлення внаслідок утворення сахарату міді (див. також реакції наступного дослід):



Дослід 30. Доказ наявності гідроксильних груп у глюкозі

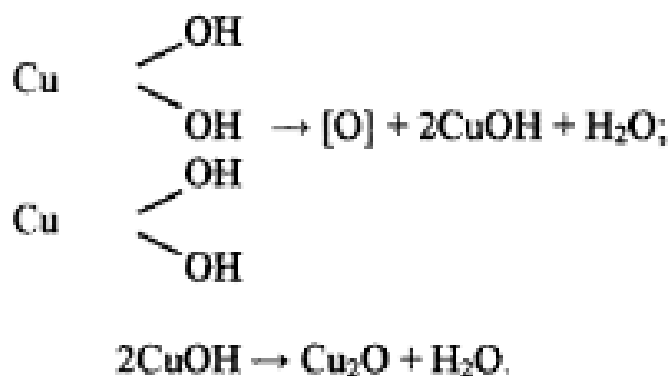
У пробірку внести 1 краплю розчину глюкози і 5 крапель розчину їдкого натру. До цієї суміші додати 1 краплю розчину сульфату міді (II) і суміш збвтати. Спочатку утворюється голубуватий осад гідроксиду міді (II), який розчиняється внаслідок утворення сахарату міді.



Дослід 31. Окислення глюкози гідроксидом міді (II)

До лужного розчину сахарату міді (одержаному у попередньому досліді) додати 5-6 крапель води (висота шару рідини повинна бути 10-15 мм). Суміш підігріти над полум'ям пальника, тримаючи пробірку під нахилом, щоб нагрівалася тільки верхня частина розчину (нижня контрольна без нагріву).

При обережному нагріванні аж до кипіння нагріта частина синього розчину забарвлюється у оранжево-жовтий колір внаслідок утворення гідроксиду міді (I). При подальшому нагріванні утворюється червоний осад оксиду міді (I), що можна описати такими реакціями:



Дослід 32. Реакція саліцилової кислоти з хлоридом заліза (Ш)

У пробірку внести 2 краплі розчину саліцилової кислоти і додати 1 краплю розчину хлориду заліза (Ш). Розчин забарвлюється у темно-фіолетовий колір, що вказує на наявність у саліциловій кислоті фенольного гідроксилу. Додати до розчину 4 краплі етилового спирту; забарвлення не зникає (на відміну від фенолу).

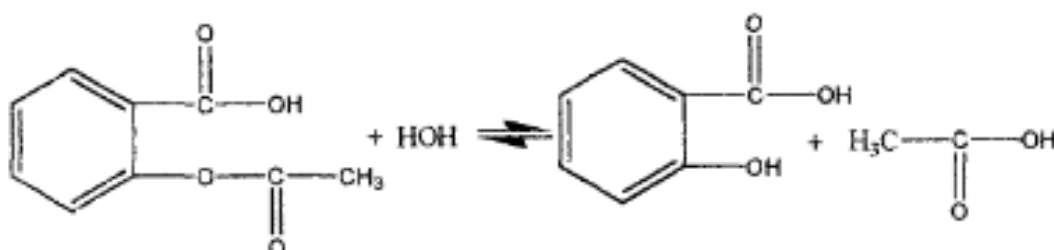
- Скласти відповідне рівняння реакції.

Дослід 33. Доказ відсутності фенольного гідроксилу в ацетилсаліциловій кислоті (аспірині)

Помістити в пробірку 1-2 крупинки ацетилсаліцилової кислоти, додати 5 крапель води і енергійно збовтати. Додати в пробірку одну краплю розчину хлориду заліза (Ш). Фіолетове забарвлення не з'являється внаслідок того, що в ацетилсаліциловій кислоті $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ відсутня вільна фенольна група, тому що ця кислота є складним ефіром, утвореним оцтовою і саліциловою кислотами.

Дослід 34. Гідроліз ацетилсаліцилової кислоти

Помістити у пробірку 1-2 крупинки ацетилсаліцилової кислоти, додати 4-5 крапель води. Нагріти і кип'ятити 0,5-1 хвилин. Далі додати краплю розчину хлориду заліза (Ш). Поява фіолетового забарвлення свідчить про виділення саліцилової кислоти, що містить вільну фенольну групу. Як складний ефір, ацетилсаліцилова кислота легко гідролізується при кип'ятінні з водою.



Реакція з хлоридом заліза використовується для визначення чистоти ацетилсаліцилової кислоти, яка при недбалому зберіганні може розкладатися на саліцилову та оцтову кислоти.

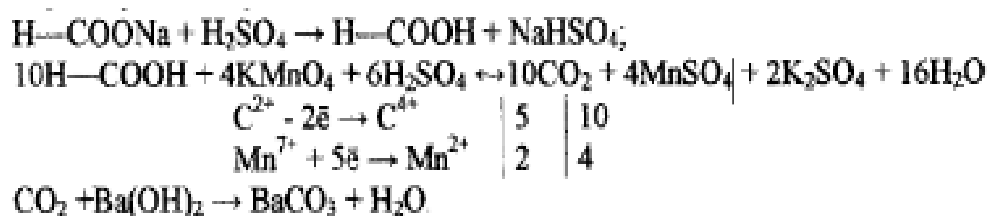
Дослід 35. Добування реактиву Фелінга

У пробірку внести 2 краплі розчину сульфату міді (II) і 2 краплі розчину їдкого натру. До голубого осаду гідроксиду міді (II) додати розчин середньої солі виннокам'яної кислоти — сегнетової солі.

Голубий осад розчиняється і утворюється синій розчин комплексної мідної солі винної кислоти. Одержаний лужний розчин комплексної мідної солі має назву рідини Фелінга і має окислювальні властивості.

Дослід 36. Окислення мурашиної кислоти перманганатом калію

У пробірку внести декілька крихіток мурашинокислого натрію, додати 2 краплі розчину перманганату калію і 3 краплі розчину сірчаної кислоти. Пробірку закрити газовідвідною трубкою, кінець якої опустити в пробірку з баритовою водою. Суміш у пробірці нагріти в полум'ї пальника. Через декілька секунд рожевий розчин знебарвлюється, а баритова вода в другій пробірці мутніє. Хімізм процесу що відбувається:

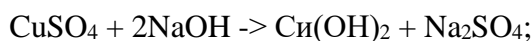


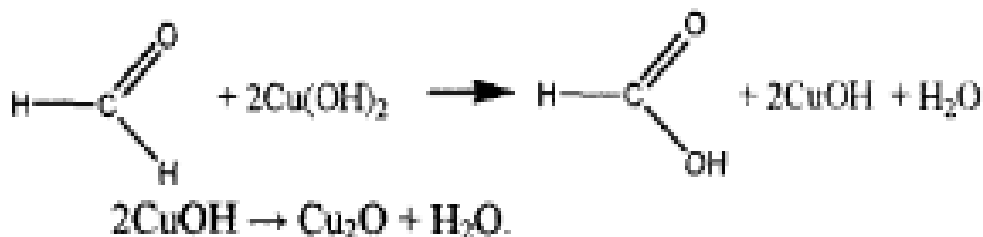
Мурашина кислота на відміну від інших карбонових кислот легко окислюється.

Дослід 37. Окислення альдегідів гідроксидом міді(II)

У пробірку внести 4 краплі розчину їдкого натру, розвести його 4 краплями води і додати 2 краплі розчину сульфату міді. До осаду гідроксиду міді(II) додати 1 краплю розчину формальдегіду і збовтати. Над полум'ям пальника нагріти верхню частину розчину, так щоб нижня частина залишалася для контролю холодною.

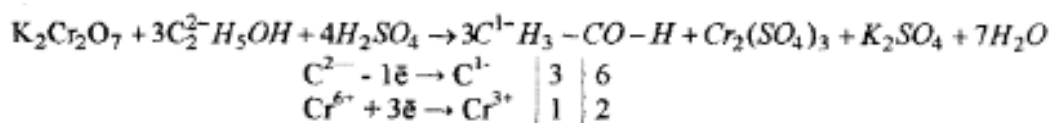
У нагрітій частині пробірки виділяється жовтий осад гідроксиду міді (I), який поступово переходить у червоний оксид міді (I). Хімізм реакції:





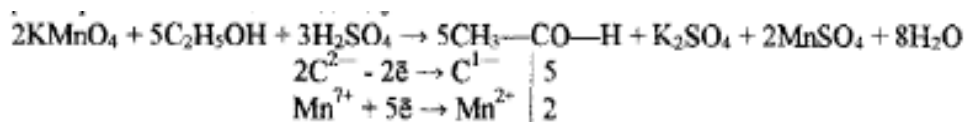
Дослід 38. Окислення етилового спирту хромовою сумішшю

У пробірку помістити 2 краплі етилового спирту, додати 1 краплю розчину сірчаної кислоти і 2 краплі дихромату калію. Оранжевий розчин нагріти над полум'ям пальника до початку зміни забарвлення на синьо-зелене. Відчути запах оцтового альдегіду:



Дослід 39. Окислення етилового спирту перманганатом калію.

У суху пробірку помістити 2 краплі етилового спирту, 2 краплі розчину перманганату калію, 3 краплі розчину сірчаної кислоти. Обережно нагріти суміш над полум'ям пальника. Рожевий розчин знебарвлюється. Відчувається характерний запах ацетальдегіду.



Дослід 40. Добування малорозчинних солей молібденової кислоти

У чотири пробірки з насиченим розчином молібдату амонію (3-4 краплі) внести таку ж кількість розчинів: у першу — солі кальцію, у другу — солі міді, у третю - солі цинку, у четверту - солі заліза (III).

- Який колір осадів що утворилися?
- Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій?
- Навести хімічні назви одержаних солей?
- Яке практичне застосування можуть знайти такі сполуки в рослинництві і тваринництві? Дати мотивовану відповідь?

2. ОСНОВНІ ЕТАПИ АНАЛІЗУ ПРОДУКЦІЇ БІОКОНВЕРСІЇ

Аналіз будь-якого природного об'єкта проводиться за певними етапами.

Основними етапами аналізу є: вибір методу (I); відбір проби (II); підготовка проби до аналізу (III); виконання аналізу та вимірювання аналітичного сигналу (IV); статистична обробка результатів аналізу (V).

Однак, надзвичайно різноманітний хімічний склад об'єктів природного середовища лише в окремих випадках дозволяє провести аналіз безпосередньо за цими етапами, не використовуючи інші допоміжні операції.

Першим етапом аналізу є вибір оптимального методу. Цей етап дуже важливий, тому що від обраного методу аналізу залежить величина проби (для ґрунтів, осадів стічних вод, органо-мінеральних добрив - наважка, г; для стічних вод, рідини - об'єм, дм³; для повітря, аналізу газових об'єктів, - об'єм, м³), складність і тривалість аналізу.

Селективність обраного методу (вибірковість, можливість визначення даним методом тільки певний йон або речовину) впливає на тривалість та точність аналізу. Чим більш селективним є обраний метод, тим менше часу витрачається на аналіз, тому що немає потреби у виключенні компонентів, які заважають аналізу, або у відокремленні від них визначуваного інгредієнта. Уникнення допоміжних операцій позитивно впливає також на точність аналізу.

Наприклад, атомно-абсорбційне визначення мікроелементів, зокрема міді, цинку, кобальту та інших є більш селективним, ніж визначення фотометричним методом, а в деяких випадках - також більш точним. Окрім того, при необхідності екстракційного концентрування мікроелементів (спосіб розділення або вилучення компонентів суміші шляхом їх переведу з однієї рідинної фази (водний розчин) в іншу (органічний розчинник) з метою збільшення концентрації досліджуваних компонентів) можна вносити екстракт безпосередньо в полум'я аналізатора і тим самим виключити процес реекстракції, що також скорочує тривалість аналізу.

Відбір проб стічних вод, проб осадів стічних вод та органо-мінеральних добрив, які отримано на їх основі, газових та повітряних проб, є надзвичайно важливою частиною їх аналізу, яка повинна забезпечити представництво одержаних результатів і наукову обґрунтованість їхнього подальшого використання для розв'язання екологічних та народногосподарських завдань.

Помилки, які можуть виникнути внаслідок неправильного підбору проб, неможливо виправити ніякими експериментальними або розрахунковими методами.

Величина проби залежить від очікуваного вмісту визначуваного інгредієнта та чутливості вимірюваного аналітичного сигналу. Наприклад, для визначення вмісту кальцій йонів, які у природній воді містяться в межах 20-100 мг/дм³ об'ємним комплексонометричним методом треба взяти не менше 50-100 мл проби, тоді як для визначення тих самих йонів методом фотометрії полум'я досить мати 5-10 см³, а методом йонної хроматографії достатньо лише 0,5 см³ і менше об'єм проби води. Зменшення величини проби особливо важливе у разі необхідності транспортування великої кількості відібраних проб до місця аналізу.

Результат аналізу може бути правильним тільки у тому випадку, коли проба представницька, тобто склад проби і всього досліджуваного об'єкта повинні бути

однаковими (ідентичними). Тому відбір і підготовка проби – одні із найважливіших стадій аналітичного процесу.

Відбір проби складається: із взяття початкової (генеральної, первинної) проби від великої маси (об'єму) речовини і скорочення різними способами відібраної генеральної проби до такої кількості, що використовують для аналізу. Така необхідність виникає, зокрема, при дослідженні гідрохімічного режиму водосховищ, озер та річок, коли десятки проб води відбираються під час експедицій і практично немає можливості виконати хімічний аналіз безпосередньо на місці відбору проб. Це ж стосується певною мірою й аналізу ґрунтів, донних відкладів та повітря.

Можливість виконання аналізу безпосередньо на місці відбору проби є важливою характеристикою методу. Це зокрема, стосується аналізу природних вод, хімічний склад яких може змінюватися в процесі транспортування та зберігання відібраних проб унаслідок протікання в них різноманітних біологічних та фізико-хімічних процесів.

Наприклад, визначити концентрацію розчиненого кисню та компонентів карбонатної системи, а також рН та Eh води обов'язково треба на місці відбору проби з урахуванням її температури, тому що ці показники є досить лабільними і їх практично неможливо стабілізувати шляхом консервації проби (додавання до проби певної речовини, яка дозволяє зберегти хімічний склад досліджуваного об'єкта впродовж певного періоду без змін).

При відборі проб необхідно врахувати багато специфічних обставин, що є типовими при аналізі вод, повітря та ґрунтів. Однак можна відзначити головні принципи, які слід враховувати при відборі проб з будь-якого об'єкту природного середовища:

- 1) проба або серія проб, відібраних для аналізу, повинна бути характерною для даного природного об'єкта у місці їх вибору;
- 2) відбір проб їх транспортування, зберігання та подальша обробка повинні виконуватись так, щоб не змінювався вміст визначуваного інгредієнта або групи інгредієнтів;
- 3) об'єм або маса проби повинні повністю забезпечити можливість виконання запланованих аналітичних визначень.

Характерною особливістю природних об'єктів є те, що визначувані в них інгредієнти часто можуть бути у різному агрегатному стані. Це слід враховувати при відборі проб та їх підготовці до аналізу. Окрім того, багато інгредієнтів містяться в природних об'єктах у різних хімічних формах, які мають неоднакові фізико-хімічні та аналітичні властивості. Для визначення валового вмісту таких інгредієнтів їх треба заздалегідь перевести в одну і ту ж аналітичну форму, концентрація якої буде адекватною вимірюваному аналітичному сигналу. Нарешті, вміст багатьох хімічних речовин у природних об'єктах настільки малий, що їх неможливо визначити без попереднього концентрування та відокремлення від основних компонентів.

Після відбору проби іде її підготовка до аналізу, яка відбувається у декілька стадій:

- консервація, транспортування та зберігання проб води;
- визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїдно-дисперсній формі та зависях;
- концентрування мікрокомпонентів;
- усунення речовин, що заважають аналізу.

Консервація проб, яка найчастіше проводиться при аналізі води, має на меті зберегти їх фізичні властивості та хімічний склад в такому стані, в якому вони були у момент відбору

проби. Консервацію проводять у тих випадках, коли немає можливості виконати аналіз на місці відбору. Однак треба пам'ятати, що консервація проб води не може повністю запобігти зміні їхнього хімічного складу, яка зумовлена протіканням у воді різноманітних фізико-хімічних та біологічних процесів.

Універсального методу консервації природних вод немає, тому часто для визначення різних інгредієнтів відбирають окремі проби води і по-різному їх консервують.

Деякі проби води не консервують.

Їх не можна консервувати при визначенні багатьох показників: температури, Eh, CO₂, HCO₃⁻, кислотності, лужності, сульфідів, озону, хлору, біохімічного споживання кисню, смаку, запаху, кольоровості, розчиненого кисню, зависей, каламутності, щільності, прозорості, питомої електропровідності, розчинених речовин, рН, ароматичних вуглеводнів, жирних кислот, фенолів, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻, боратів.

Найбільш поширеними консервантами води є такі:

- 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти на 1 дм³ води при визначенні хімічного споживання кисню (ХСК), С орг., Nзаг., NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, Zn²⁺;
- 5 см³ концентрованої нітратної кислоти на 1 дм³ води при визначенні йонів Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Cr (III, VI);
- 2 - 4 см³ хлороформу на 1 дм³ води при визначенні кольоровості, NH₄⁺, NO, NO₃⁻, SO₄²⁻, фосфатів та синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР).

Іноді застосовують спеціальні способи консервації, які пов'язані з хімічними властивостями визначуваного інгредієнта. Наприклад, для визначення загального вмісту феруму пробу консервують, додаючи 25 см³ концентрованої нітратної кислоти на 1 дм³ води. При цьому гідроксиди та інші малорозчинні сполуки феруму (II, III), а також їх комплекси з органічними речовинами природних вод розкладаються і всі форми феруму переходять в аква-йони Fe³⁺, які визначають фотометрично. Якщо потрібно окремо визначити вміст феруму (II) та феруму (III), то пробу води консервують сумішшю ацетатної кислоти з натрій ацетатом і зберігають, не допускаючи контакту з повітрям

У стічних водах, у осадах стічних вод, органо-мінеральних добривах, ґрунтах завжди містяться розчинені і нерозчинені речовини. Тому визначення концентрації багатьох хімічних інгредієнтів у не фільтрованих та профільтрованих розчинах дає різні результати. Особливо це стосується йонів металів, оскільки вони значною мірою сорбуються колоїдними частками. Тому часто виникає потреба визначити не тільки загальний вміст певних інгредієнтів, а і у розчиненому у воді стані. Наприклад, встановлено, що токсичність води р. Дунай, яка є дуже каламутною, майже повністю зникає, якщо воду профільтрувати. Це зумовлено сорбцією сполук токсичних металів, таких, як ртуть, кадмій, свинець, хром тощо на зависях та колоїдних частках, що знаходяться у каламутному розчині.

Для видалення зависей у досліджуваних розчинах застосовують відстоювання, фільтрацію, центрифугування та ультрафільтрацію (мембранну фільтрацію).

Найбільш поширені останні два методи – фільтрація через мембранні фільтри із діаметром пор 300-500 нм або центрифугування протягом 20-30 хвилин забезпечує практично повне видалення зависей.

Відомо, що між **зависями** і колоїдно-дисперсними частками, а також між колоїдними і істинно розчиненими частками немає чіткої межі та зони їх існування. Тому, вміст певного хімічного інгредієнту у зависях, у колоїдній формі та у істинно розчиненому у воді стані визначають так.

Спочатку пробу обробляють кислотою або іншим реагентом для переведення всіх форм інгредієнта, що визначається у істинно розчинений стан і визначають його загальну концентрацію $C_{заг}$.

Потім другу порцію цього ж розчину води фільтрують через мембранний фільтр із розміром пор 450 нм і у фільтраті визначають концентрацію C_1 . Нарешті, третю порцію води фільтрують через мембранний фільтр з розміром пор 10 нм і у фільтраті визначають C_2 .

Концентрацію визначуваного інгредієнта в кожній формі визначають за формулами: $C_{завислі} = C_{заг} - C_1$; $C_{колоїдні} = C_1 - C_2$; $C_{розчинені} = C_2$.

Концентрування, яке має за мету збільшення концентрації визначуваного компоненту, доцільно проводити після попереднього фільтрування або центрифугування рідкої проби, для того щоб позбутися нерозчинних сполук.

Для концентрування мікрокомпонентів використовують дві групи методів.

До **першої групи належать випаровування та виморожування**, які призводять до зменшення загального об'єму проби води і, як наслідок, до збільшення концентрації всіх інгредієнтів. Загальний недолік цих методів полягає в тому, що при значній концентрації йонів у розчині вони випадають в осад у вигляді солей, наприклад, кальцій карбонату або сульфату, тощо. При цьому на поверхні осаду здатні сорбуватись органічні та неорганічні мікродомішки, внаслідок чого хімічний склад і вміст розчинених компонентів змінюється.

При випаровуванні проби води з неї можуть виділятися не тільки осади сольових компонентів, але також відганяються леткі органічні сполуки. Встановлено, наприклад, що в період «цвітіння» дніпровської води, коли вона насичена органічними сполуками, результати визначення хімічного споживання кисню у прокип'яченій протягом 15-20 хвилин воді можуть бути на 30-40% меншими від результатів аналізу некип'яченої проби води. Тобто випаровування природної води з метою концентрування мікродомішок може змінювати її хімічний склад, особливо концентрацію летких органічних речовин.

Метод виморожування з метою концентрування меншою мірою впливає на хімічний склад проби води. Виморожувати воду можна в холодильнику, але більш зручним і швидким є спосіб з використанням установки, зображеної на рис. 2.1.



Рис.2.1. Установа для виморожування води.

При обертанні колби з пробєю води з швидкістю 40-60 об/хв, яка занурена в охолодну суміш, на стінках колби утворюється лід, а концентрат розчинених речовин залишається всередині колби. За 30-40 хвилин виморожування об'єм проби можна зменшити у 5-6 разів.

Проте слід мати на увазі, що при виморожуванні певна кількість розчинених у природній воді речовин переходить у фазу льоду, причому чим більший ступінь концентрування, тим більш значні втрати концентрату. Через те виморожувати пробу води із зменшенням її об'єму більш ніж у 8-10 разів не рекомендується.

До другої групи належать методи концентрування, які ґрунтуються на екстракції, сорбції, співосажденні або електрохімічному виділенні мікрокомпонентів без зміни загального об'єму проби води. Ці методи дозволяють не тільки концентрувати мікрокомпоненти, але також відокремлювати їх від матриці та речовин, що заважають аналізу, тому вони є більш ефективними у порівнянні з випарюванням або виморожуванням.

Екстракційне концентрування полягає в тому, що певний об'єм досліджуваного розчину ($V_{\text{вод}}$) енергійно збовтують у колбі із меншим об'ємом органічного розчинника ($V_{\text{орг.}}$), який практично не змішується із водою, до встановлення рівноваги. Звичайно для цього потрібно не більше 3-5 хв. Мікрокомпоненти у вигляді органічних сполук або комплексів йонів металів, які у неводному розчиннику розчиняються краще, ніж у воді, переходять в органічну фазу.

У багатьох випадках слід використовувати багаторазову екстракцію. Багаторазову екстракцію можна замінити методом екстракційної хроматографії, тобто екстракцією у динамічних умовах. Для цього органічний розчинник наносять на поверхню твердого сорбенту, яким заповнюють сорбційну колонку. При пропусканні проби крізь таку колонку відбувається багаторазовий перерозподіл речовин, які екстрагуються, між нерухомою фазою (органічним розчинником) та рухомою фазою (водою), що є адекватним багаторазовій екстракції. Внаслідок цього речовини, що екстрагуються, практично повністю переходять у колонці в органічну фазу. Після цього їх можна вилучити з колонки малим об'ємом групового реагенту. В разі потреби із цієї ж колонки можна провести хроматографічне розділення сорбованих речовин.

Екстракційне концентрування застосовують в основному для вилучення з природної води органічних сполук та йонів металів у вигляді їх комплексів з органічними лігандами. Ці інгредієнти можна потім визначити безпосередньо як в екстракті, так і після екстракції у водному середовищі.

Сорбційне концентрування проводять на молекулярних та йонообмінних сорбентах у статичних або динамічних умовах. При концентруванні в статичних умовах до проби природної води додають певну кількість сорбенту і витримують протягом 20-30 хв при інтенсивному перемішуванні.

Серед молекулярних сорбентів найчастіше використовують силікагель, алюміній оксид або активоване вугілля. Для сорбції катіонів та аніонів застосовують відповідно іоніти - катіоніти та аніоніти.

Концентрування на катіоніті в H^+ - формі:



Концентрування на аніоніті в OH^- - формі:



Після практично повної сорбції мікрокомпонентів з великого об'єму розчину сорбент відокремлюють фільтруванням і обробляють його малим об'ємом розчину відповідного реагенту для десорбції. Ступінь або кратність концентрування дорівнює відношенню об'єму проби води до об'єму розчину, яким проводилась десорбція.

При катіонообмінному концентруванні та розділенні слід враховувати, що у природних водах йони металів значною мірою зв'язані у електронейтральні катіонні та

аніонні комплекси, які не сорбуються катіонами. Тому для забезпечення повної сорбції ці комплексні сполуки треба попередньо зруйнувати.

Співосадження застосовують в основному для концентрування мікрокількостей іонів металів. Співосадження — це процес захоплення мікродомішок іонів певним осадом в умовах, коли ці іони самі не утворюють малорозчинних сполук. Наприклад, при осадженні барій сульфату з осадом співосаджується незначна кількість барій нітрату, хоча він є добре розчинною сполукою; при осадженні ферум (III) гідроксиду надлишком амоніаку в присутності купрум (II) іонів до фази осаду переходить певна кількість іонів купруму, хоча вони в умовах осадження утворюють добре розчинний амоніачний комплекс. Механізм співосадження найчастіше полягає в адсорбції мікродомішок твердою фазою осаду, який називається *колектором*. При аналізі природних вод застосовують різні колектори – ферум (III) гідроксид, манган діоксид, магній гідроксид. Зручним колектором є магній гідроксид, який після відділення та розчинення практично не заважає подальшому визначенню співосаджених мікрокомпонентів фотометричними та іншими методами.

Існують різні аналітичні методи контролю вмісту елементів: хімічні, фізико-хімічні, фізичні методи.

Результатом будь якого аналітичного вимірювання є одержання *аналітичного сигналу*. Аналітичний сигнал, який повинен бути адекватним вмісту визначуваного інгредієнта в об'єкті аналізу, вимірюють хімічними, фізико-хімічними або фізичними методами (методи – коротке визначення принципів, покладених в основу аналізу). Очевидно, що врахування їхніх аналітичних можливостей є суттєвим при виборі оптимального методу визначення певного інгредієнта або групи інгредієнтів.

Хімічні та фізико-хімічні методи ґрунтуються на кількісному вимірюванні аналітичних сигналів, які виникають внаслідок хімічної реакції визначуваних компонентів з неорганічними та органічними реагентами, або які є результатом окисно-відновних процесів на електродах. Поділ методів на хімічні та фізико-хімічні є досить умовним. До першої групи можна віднести методи, в яких вимірюваним аналітичним сигналом є маса (гравіметрія) або об'єм (титриметрія), а до другої – методи, в яких оптичний чи електрохімічний сигнал вимірюють за допомогою спеціальної апаратури (оптичні та електрохімічні методи).

Фізичні методи ґрунтуються на вимірюванні сигналів, які виникають внаслідок збудження електронів в атомах чи молекулах, а також ядерних перетворень (емісійна та атомно-абсорбційна спектроскопія, рентгеноспектральний аналіз, радіометричні методи тощо). Ці методи в основному не вимагають проведення хімічної реакції.

Якщо оптичні методи - фотометричний, спектрофотометричний або люмінесцентний - застосовуються без попереднього проведення хімічних реакцій комплексоутворення, окиснення - відновлення та інших, то їх можна віднести до фізичних методів аналізу. Таким чином, поділ методів на фізико -хімічні та фізичні теж є до певної міри умовним.

Однак поділ методів вимірювання аналітичного сигналу на три основні групи – хімічні, фізико-хімічні та фізичні є доцільним, оскільки вони мають різні можливості, які слід враховувати при виборі оптимальних варіантів аналізу об'єктів навколишнього середовища.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1. Аналітичні методи для контролю якості продукції, яку отримано у процесі біоконверсії відходів. Контроль збіжності та похибки вимірювань.

Порівняльна характеристика основних методів аналізу, які використовують для визначення вмісту компонентів у продукції, яку отримано у процесі біоконверсії відходів, наведена у табл. 1.1 та 1.2.

Порівняння методів вказує на те, що перевагами хімічних методів є висока точність та відносно низька вартість обладнання. До недоліків слід віднести значну тривалість визначення та неможливість автоматизації.

В наш час зростає значення третьої групи фізичних методів (спектроскопічних, термічних тощо), які характеризуються високою чутливістю, селективністю та експресністю, зручністю автоматизації. Вони широко застосовуються в тестових системах для польових визначень (наприклад, електропровідності, кислотності води, ґрунтів, запиленості повітря тощо) (табл. 1.2).

Таблиця 1.1 - Порівняння основних показників методів аналізу [1]

Показники	Методи аналізу		
	Хімічні	Фізико-хімічні	Фізичні
1. Чутливість (мінімальна концентрація, мг/дм ³ (без концентрування)	1,0 – 0,1	0,05 – 0,005	0,01 – 0,001
2. Точність аналізу, % (відн.)	0,01 – 0,5	1 - 10	2 - 20
3. Селективність	Задовільна	Висока	Дуже висока
4. Тривалість аналізу (без пробопідготовки), хв.	30 - 200	15 - 60	10 - 30
5. Вартість вимірювальної апаратури у відносних одиницях	1	20 - 100	100 - 500
6. Можливість швидкого виконання аналізів	Низька	Середня	Висока
7. Необхідність обслуговуючого персоналу	Не потрібний	Бажаний	Обов'язковий
8. Зручність автоматизації	Низька	Середня	Висока

Як і при будь-якому вимірюванні, результати аналітичного визначення параметрів довкілля завжди мають деяку погрішність. Оцінка погрішності результату є важливою

частиною аналізу, а сама погрішність – його важливою характеристикою. У зв'язку з цим розгляд основних методів аналізу включає їх метрологічні характеристики.

В наш час зростає значення третьої групи фізичних методів (спектроскопічних, термічних тощо), які характеризуються високою чутливістю, селективністю та експресністю, зручністю автоматизації. Вони широко застосовуються в тестових системах для польових визначень (наприклад, електропровідності, кислотності води, ґрунтів, запиленості повітря тощо).

Погрішність вимірювання залежить від багатьох факторів: класу точності приладів, що застосовуються; методики вимірювання; індивідуальних особливостей спостерігача тощо.

Погрішність вимірювання, яка при повторних вимірюваннях залишається постійною або закономірно змінюється, називається **систематичною**.

Знак систематичної погрішності не змінюється від досліду до досліду. Систематична погрішність або тільки занижує, або тільки завищує результат.

Погрішність, яка при повторних вимірюваннях змінюється випадковим чином, називається **випадковою** погрішністю вимірювання. Знак випадкової погрішності в серії вимірювань не залишається постійним і від досліду до досліду змінюється.

Грубі погрішності, що суттєво перевищують очікувані при даних умовах, називаються **промахами**. Вони бувають, як правило, наслідками грубих оперативних погрішностей аналітика (втрата розчину з осадом при фільтруванні, втрата осаду при прожарюванні чи зважуванні тощо).

Систематичні погрішності

Джерела систематичних погрішностей доволі численні. Найбільше значення з них мають погрішності, зумовлені приладами, які застосовуються, реактивами, погрішністю методу та погрішностями, які пов'язані з індивідуальними особливостями аналітика (чутливість кольорового зору тощо).

Прилади, що використовують в аналітичній практиці, характеризуються певним класом точності, тому часто можна понизити погрішність визначення за рахунок використання приладу більш високого класу точності. Джерелом систематичної погрішності може бути застосування неперевірених різноважок, некаліброваного мірного посуду тощо. Систематичні погрішності, в принципі, можна виміряти та врахувати.

Таблиця 1. 2 – Методи аналізу продукції біоконверсії [2]

Метод	Агрегаційний стан зразків	Обладнання	Вартість, у.о.	Чутливість	Тривалість, год	Чутливість	Точність аналізу, %	Примітки
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гравіметрія	Т-Р-Г	Стандартне лабораторне	200	Добра	1-2	0,1 – 1 г 1-10 мкг	0,005 – 0,01 0,1	Основні компоненти об'єктів довкілля
Об'ємний (титрування)	Т-Р-Г	Стандартне лабораторне	200	Добра	0,25-0,5*	10^{-2} 10^{-5} $10^{-5} - 10^{-7}$ моль/дм ³ *	0,01 0,1 0,2-1,0	Основні та напівмікрокомпоненти
Спектрофотометрія видимої області	Т-Г	Колориметр; спектрофотометр	200 800 - 3000	Задовільна	0,5 – 1,0*	$10^{-3} - 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм ³ *	1-5 5-10 (0,1)*	Напівмікро- та мікрокомпоненти (сліди металів)
Ультрафіолетова спектрофотометрія	Т-Р-Г	УФ-спектрофотометр	3000	Задовільна	0,5 – 1,0*	$10^{-3} - 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм ³ *	1-5 5-10 (0,1)*	Напівмікро- та мікрокомпоненти для хромофорів та органічних сполук
Полум'яна емісійна спектроскопія (ПЕС)	Т-Р	Полум'яний фотометр та спектрофотометр	800 3000-5000	Добра	0,25-0,5*	$10^{-5} - 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм ³ *	0,5 – 3 5 – 10	Мікрокомпоненти для лужних, лужноземельних та деяких d-елементів
Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС)	Т-Р	АА-спектрофотометр	4000-10000	Відмінна	0,25-0,5*	$10^{-5} - 10^{-3}$ $10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм ³ *	0,5 – 3 5 – 10	Мікрокомпоненти для деяких d-елементів та напівмікрокомпонентів
Газова хроматографія	Р-Г	Газовий хроматограф	3500-5000	Відмінна	0,25-0,5	Основний компонент 1 – 2 0,1 – 1 0,01 – 0,1 $10^{-3} - 10^{-2}$ 10^{-3} моль/дм ³	0,1 0,2-0,5 0,5-1,0 1-5 5-10 10	Від основних до мікрокомпонентів; органічні та металоорганічні сполуки
Вольтамперометрія з відшаруванням аноду	Р	Імпульсний полярограф постійного струму	2500	Добра	0,25-0,5	$10^{-3} - 10^{-2}$ $10^{-5} - 10^{-3}$ 10^{-7} моль/дм ³ *	1 – 2 3 5	Мікрокомпоненти (сліди металів: Ag, Bi, Cd, Fe, In, Pb, Sb, Sn, Zn)
Спектрофлуориметрія	Т-Р	Реєструючий спектрофлуориметр	7000	Добра	0,5 – 1,0	$10^{-7} - 10^{-3}$ моль/дм ³	0,5 - 10	Мікрокомпоненти для органічних та неорганічних домішок

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Рентгено-флуоресцентна спектроскопія	Т-Р	РФ – спектрометр	50000	Добра	0,25 – 0,5	$10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм ³	1 - 2	Напівмікро-компоненти в ґрунтах
Рідинна хроматографія	Т-Р	Рідинний хроматограф під високим тиском	6000-8000	Добра	0,5-1,0	$10^{-7} - 10^{-4}$ моль/дм ³	2 – 20	Мікрокомпоненти (в основному органічні речовини)
Полярографія	Р	Багатофункціональний полярограф	100000	Добра	0,25 – 0,5	$10^{-3} - 10^{-2}$ $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/дм ^{3*}	1 – 2 3	Напівмікро- та мікрокомпоненти; органічні речовини

* З використанням точних (диференціальних) методик

Часто систематичні погрішності можна суттєво понизити введенням поправок, які знаходять при калібруванні чи порівнянні одержаних результатів з результатами вимірювання на іншому приладі, що має більш високий клас точності та заздалегідь відому меншу систематичну погрішність. Використання реактиву, що містить визначуваний компонент або заважаючу домішку, також викликає систематичну погрішність. Ретельне попереднє очищення реактиву зменшує її практично до нуля.

Погрішності методів залежать від властивостей системи, яку аналізують (наприклад, від розчинності осаду при осадженні або промиванні, співосадження; нестійкості у часі розчинів, які фотометрують; неповноти протікання реакції тощо). Методичні погрішності часто залишаються непоміченими. Суттєве значення мають також оперативні та особисті погрішності, пов'язані з операціями, що виконуються при аналізі, та залежать, головним чином, від кваліфікації аналітика та його здібностей. Якщо аналітик не може точно розрізнити зміну забарвлення при титруванні з кольоровим індикатором, він завжди буде перетитрувати розчини. Виявлення та усунення систематичних погрішностей базується на критичній оцінці всіх операцій при виконанні аналізу з точки зору можливих перешкод.

Найбільш розповсюдженими практичними прийомами виявлення систематичної погрішності є виконання аналізів незалежним методом, проведення холостого дослідження та аналізу стандартних зразків.

Випадкові погрішності

Випадкові погрішності не мають певного знаку та сама назва “випадкові” вказує на відсутність будь-якої закономірності у появі погрішності цього типу. Існування випадкових погрішностей проявляється, наприклад, в тому, що результати паралельних аналізів майже завжди трохи відрізняються один від одного, навіть якщо всі джерела систематичних погрішностей враховані за допомогою відповідних поправок. Як правило, поява випадкових погрішностей розглядається як випадкова подія, і ці погрішності обробляють на основі теорії ймовірності та математичної статистики.

Основними характеристиками надійності результатів хімічного аналізу будь-якого об'єкту є **правильність та точність (відтворюваність)**.

Правильність аналізу – ступінь адекватності кількості (концентрації) визначуваного інгредієнта його дійсному вмісту в об’єкті. Критерій правильності – ступінь збігу результатів визначення певного інгредієнта різними незалежними методами.

Наприклад, концентрацію іонів міді у пробі природної води можна визначити методами спектрофотометрії, атомно-абсорбційної спектроскопії та полярографії. Якщо середній результат окремих визначень є статистично достовірним (див. нижче), то аналіз вважають правильним.

Для перевірки правильності результатів аналізу є достатньо багато методик [3]. Найбільш розповсюджений метод полягає у використанні так званих стандартних зразків. Їх готують у сертифікованих лабораторіях за спеціальними методиками. Наприклад, стандартний зразок складу розчину нітрат-іонів ($0,1 \text{ мг/см}^3$) ДСЗУ 022.116-00 має відносну погрішність атестованої характеристики при довірчій ймовірності $P=95\%$ не більше 1% (тобто масова концентрація нітрат-іонів знаходиться у межах $0,095\text{-}0,105 \text{ мг/см}^3$). Використовуючи стандартні зразки, проводять калібрування приладів та визначення точності аналізу методом стандартної добавки.

Точність аналізу характеризує ступінь збіжності паралельних визначень. Жодне аналітичне визначення не можна проводити однократно. Як мінімум, потрібно провести три паралельні вимірювання з подальшою статистичною обробкою результатів.

Таким чином, поняття правильності та точності результатів не тотожні між собою. Умовно охарактеризувати рівень точності та правильності можна за допомогою такої схеми (рис. 1).

Перша мішень характеризується попаданням результатів близько до “яблучка” (правильного результату), проте паралельні вимірювання мають велику розсіюваність (знак відхилення випадковий – то більше, то менше правильного результату, отже основна причина погрішності вимірювання – випадкові погрішності). Результати паралельних визначень другого “стрільця” практично співпадають (потрапляння майже в одну точку), проте далекі від правильного результату, тому такий аналіз характеризується високою точністю, проте низькою правильністю. Очевидно, причина – в систематичній погрішності.

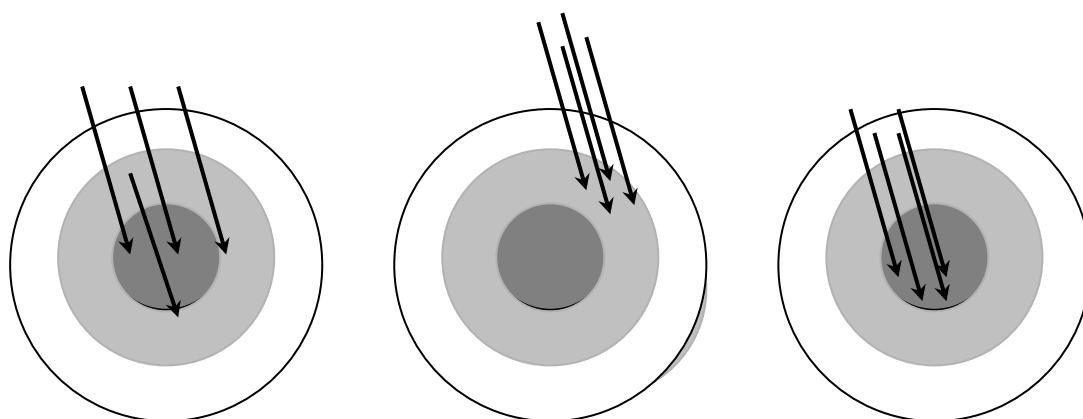


Рис. 1 - Поняття точності та правильності аналізу.

Самий оптимальний варіант – третій, коли аналіз характеризується високою точністю і правильністю.

Незалежно від того, яким методом отримані результати аналізу, їх обробляють статистично. Для цього виконують таку послідовність розрахунків:

1) Визначення середнього арифметичного:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (1)$$

де n - кількість паралельних вимірювань одного показника;

2) Розраховують середню квадратичну погрішність (стандартне відхилення, дисперсію):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (2)$$

3) Точність (відповідність) результату аналізу характеризують величиною довірчого інтервалу середнього значення, який визначають за формулою:

$$\Delta x = \frac{t(P) \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

де $t(P)$ – так званий t -розподіл (критерій Стьюдента), його величини для різних значень (n) при заданій ймовірності (P) наведені в **Додатку 1**.

Результат аналізу в будь-яких одиницях виражають наступним чином:

$$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$$

Значення $\Delta \bar{x}$, як правило, вираховують з $P=0,95$. При визначенні певного інгредієнта виконують не більше 3-4 паралельних аналізів, тому що збільшення (n) майже не впливає на величину $t(P)$, тобто точність аналізу. Ось чому при використанні титриметричних чи вагових методів аналізу потрібно виконувати, як правило, три паралельних вимірювання.

З формули (2) слідує, що результат одиничного вимірювання є статистично недостовірним, тому що при $n=1$ дисперсія $S \rightarrow \infty$ і як такий довірчий інтервал $\Delta \bar{x}$ не може бути визначений.

Важливо визначити статистичну достовірність середнього значення \bar{x} , тобто переконатися в тому, що при виконанні паралельних аналізів не було допущено випадкової грубої погрішності. При невеликих абсолютних значеннях x такі погрішності можна визначити за допомогою показника розмаху варіювання R . Для цього розраховують відношення:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{\max} - x_{\min}} = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (4)$$

де x_1 – значення, що викликає сумнів;

x_2 – сусіднє значення;

R – розмах варіювання.

Розраховану величину (Q) порівнюють із значенням $Q(P, n)$, наведеними в Додатку 2. Якщо $Q > Q(P, n)$, то це вказує на наявність грубої погрішності. В такому разі відповідний результат одиночного вимірювання x_i відкидають і повторюють розрахунки \bar{x} , S , $\Delta\bar{x}$.

Приклад 1: При визначенні вмісту CaO в ґрунті одержані такі результати: 2,87; 2,89; 2,90; 2,95. Сумнів викликає результат 2,95. Визначити, чи є цей результат грубою погрішністю.

$$\bar{x} = \frac{2,87 + 2,89 + 2,90 + 2,95}{4} = 2,90;$$

$$R = 2,95 - 2,87 = 0,08;$$

При $P = 0,95$; $n = 4$ (за Додатком 2): $Q(P, n) = 0,77$;

$$Q = \frac{|2,95 - 2,90|}{0,08} = 0,63 < 0,77.$$

$Q < Q(P, n)$ – немає грубої погрішності.

$$S = 3,42 \cdot 10^{-2}.$$

$$\Delta\bar{x} = \frac{3,18 \cdot 3,42 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{4}} = 0,053 \approx 0,05.$$

$$\% (\text{Ca}) = 2,90 \pm 0,05.$$

Якщо після виключення грубих погрішностей залишається менше трьох результатів, то треба провести додаткові визначення.

Статистична обробка результатів аналізу, виконана одним методом, дає змогу виявити тільки випадкову похибку. Якщо ж аналітиком була допущена систематична погрішність, наприклад, при приготуванні робочих розчинів, при калібруванні вимірювальної апаратури, тощо, то виявити її методами математичної обробки не можна. Тоді користуються державними стандартами.

Одноразовий аналіз об'єкту природного середовища, тобто аналіз однієї проби, особливо води або повітря, не може характеризувати з достатньою надійністю хімічний склад, що значно змінюється в часі та просторі. Тому аналізують об'єкт довкілля (проводять моніторинг) через різні проміжки часу в багатьох місцях. На підставі усереднених аналізів оцінюють середній хімічний склад досліджуваного об'єкту в цілому за певний проміжок часу [1].

Очевидно, що розбіжність між результатами середнього аналізу багатьох проб буде значно більшою, ніж між результатами паралельних аналізів одноразово відібраної проби. При проведенні моніторингу розраховують не тільки середній результат $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$, а також статистично достовірні екстремальні значення вмісту визначуваного компоненту x_{\max} та x_{\min} . Для таких випадків використовують наступну методику (якщо кількість проб, відібраних та проаналізованих за певний період, складає від 10 до 1000). Суть методики в тому, що відкидають крайні значення x і розраховують \bar{x} та S .

Статистично недостовірними вважають результати, що відхиляються від \bar{x} на величину, більшу за $4S$. Після виключення недостовірних результатів розраховують $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$,

а значення x_{\max} та x_{\min} приймають за достовірні екстремальні величини, характерні для даного природного об'єкта. Графічно ці умови можна зобразити так (рис. 2):



Рис. 2 - Умови пошуку достовірних результатів для великого масиву даних

Звичайно таку методику застосовують у випадку, коли точно відомо про відсутність суттєвих одноразових порушень (наприклад, залпових викидів стічних вод, аварійних ситуацій на об'єктах, розташованих поряд, тощо).

Приклад 2. У воді озера протягом тижня визначали концентрацію іонів кальцію і за результатами аналізу кожної відібраної проби одержали середні значення: 12,0; 10,1; 8,9; 8,6; 8,3; 8,0; 7,9; 7,8; 7,6 та 6,5 мг/л. Проводимо розрахунок за формулами (1-3), відкинувши крайні значення 12,0 та 6,5:

$$\bar{x} = 8,4; S = 0,81; \Delta\bar{x} = 0,68 \approx 0,7.$$

Оскільки $x_{\min} = 0,65 > \bar{x} - 4S = 5,2$ і $x_{\max} = 12,0 > \bar{x} + 4S = 11,6$, то результат x_{\min} є статистично достовірним, а x_{\max} – недостовірним. Статистично достовірним є сусіднє значення $x_{\max} = 10,1$.

Таким чином, середня концентрація Ca^{2+} та її екстремальні значення за досліджуваний період були такими:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 8,4 \pm 0,7 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{Ca}^{2+})_{\min} = 6,5 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{Ca}^{2+})_{\max} = 10,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Норми похибки вимірювань

Норми похибок вимірювань відповідають вимогам, встановленим нормативними документами: СанПіН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения»; ВБН 33-5.5-02-97 «Якість води для зрошення. Екологічні критерії» (Затверджено наказом Держводгоспу України від 22.12.97 № 115); СОУ 41.00-37-688:2007 «Води стічні та їх осади в тваринництві та птахівництві. Компости на їх основі»; СОУ 41.00-37-422:2006 «Води поверхневі та підземні. Настанови щодо використання у тваринництві та птахівництві».

Контроль збіжності вимірювань який застосовують при вимірюванні масової концентрації елементів у пробі методом інверсійної хронопотенціометрії:

1. Контроль збіжності визначень виконують при кожному виконанні вимірювання масової концентрації елемента.

2. Розходження визначень масової концентрації елемента в пробі визначають задовільним, якщо виконується умова:

$$|\rho_1 - \rho_2| \leq 0,005 \cdot d \cdot (\rho_1 + \rho_2), \quad (8)$$

де d – норматив оперативного контролю збіжності визначень масової концентрації елемента, %, згідно таблиці 2.

3. Якщо результати контролю збіжності визначення масової концентрації елемента у пробі незадовільні, то виконання вимірювань масової концентрації елемента слід повторити.

4. Якщо результати повторного контролю збіжності визначень масової концентрації іонів елемента в пробі незадовільні, то виконання вимірювань припиняють. З'ясовують та усувають причини, що призвели до незадовільних результатів.

Контроль похибки вимірювань

1. Контроль похибки вимірювань масової концентрації елементів у пробі води виконують за результатами вимірювання концентрації контрольного розчину з масовою концентрацією свинцю $0,1 \text{ мг/дм}^3$ за п. 11.3.21.

2. Виконання вимірювань масової концентрації контрольного розчину елемента проводять: на початку робочої зміни; при незадовільних результатах контролю збіжності визначень; при зміні реактивів, робочих розчинів та обладнання.

3. Виконують вимірювання контрольного розчину та розраховують масову концентрацію елемента (ρ_k), мг/дм^3 , за формулою (5).

4. Результат контролю похибки визнають задовільним, якщо виконується умова:

$$|\rho_k - \rho_a| \leq 0,01 \cdot K \cdot \rho_a, \quad (9)$$

де ρ_k – результат вимірювань масової концентрації елемента в контрольному розчині, мг/дм^3 ;

ρ_a – значення масової концентрації елемента в контрольному розчині, мкг/см^3 ;

K – норматив оперативного контролю похибки вимірювань масової концентрації іонів елементу, %, згідно таблиці 2.

5. Якщо результати контролю похибки вимірювань масової концентрації іонів елементу незадовільні, то слід повторити процедуру контролю похибки вимірювань.

6. Якщо результати повторного контролю похибки вимірювань масової концентрації іонів елементу в пробі незадовільні, то виконання вимірювань припиняють. Визначають та усувають причини, що призвели до незадовільних результатів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2. Розрахунок концентрацій розчинів реактивів при проведенні процесів біоконверсії рослинної сировини.

Рослинну сировину використовують для отримання багатьох біологічно активних продуктів шляхом мікробіологічного синтезу: біологічно активні кормові та харчові білкові добавки, вітаміни, амінокислоти, ферменти, антибіотики, етиловий спирт та ін. Для цього розроблено різні методи проведення процесів **біоконверсії рослинної сировини** та органічних відходів: **фізичні, хімічні, біологічні та комбіновані.**

Хімічні методи: способи гідролізу полісахаридів кислотами, лугами та розчинами солей (класифікація по виду хімічного реагенту).

• гідроліз розведеними кислотами - перколяційний, високотемпературний, автогідроліз;

• гідроліз концентрованими кислотами – 1) гідроліз концентрованою сірчаною кислотою з безперервною обдувкою паром фурфурола; 2) фаза – гідроліз целолігніну, який проводять розбавленою сірчаною кислотою перколяційним методом або гідроліз галогенвмісними кислотами;

• гідроліз солями – перколяційний (протікання сировини, просякнення), обробка солями;

• гідроліз газоподібними агентами - передгідроліз в парах CO_2 , гідроліз в парах SO_2 ;

• лужна делігніфікація - паровий вибух і методи виділення целюлози.

Як приклад, при проведенні гідролізу рослинної сировини та її відходів, при визначенні активності біоконверсії лігноцелюлозної сировини в умовах ферментації на оптимізованому ензиматичному середовищі проводять гідроліз сухої маси проса обробленням кислотою (H_2SO_4) низької концентрації (2%) за температури 137°C протягом 2 годин.

В результаті гідролізу (перетворення полісахаридів сировини у моносахариди) отримують гідролізати (водні розчини органічних речовин, в основному пентоз і гексоз), а також гідролізний лігнін (вихід біля 30% у розрахунку на 1 т абсолютно сухої сировини). Оскільки на швидкість і ступінь гідролізу полісахаридів впливає розмір часток сировини, його попередньо подрібнюють.

Гідроліз розведеними кислотами (в основному 0,4-0,7% H_2SO_4) здійснюють при 120-190 С і при тиску 0,6-1,5 мПа.

Переваги методу: можна використовувати вологу сировину і проводити реакцію без регенерації кислоти внаслідок малої її витрати.

Недоліки: великі витрати теплоти на гідроліз, а значить втрати моносахаридів через їх розкладання в реакційній зоні, забруднення гідролізаців побічними продуктами, що знижує їх якість. Тим не менш, простота процесу визначила інтенсивний розвиток даного способу, який є основним в гідролізній промисловості.

Гідроліз концентрованими кислотами (в основному 30-41% HCl та 70-80% H₂SO₄) проводять при температурах не вище 60 С і атмосферному тиску з отриманням гідролізаців, які містять велику кількість моносахаридів і трохи домішок. При проведенні цих процесів необхідно висушувати рослинну сировину, регенерувати кислоту та застосовувати дефіцитні матеріали для захисту обладнання від корозії.

Умови гідролізу та склад продуктів, які утворюються при цьому, визначаються наявністю у рослинній тканині двох фракцій полісахаридів – геміцелюлози, яка легко гідролізує та целюлози і невеликої частини геміцелюлози), яка важко гідролізує. З підвищенням температури і концентрації кислоти швидкість гідролізу полісахаридів зростає.

Гідролізні виробництва необхідні для одержання харчових, кормових та технічних продуктів з нехарчової рослинної сировини - заготівельних відходів, лісообробки і деревообробки (тирса, дрібна стружка, тріска), переробки сільськогосподарських культур (соломи, лущиння насіння та інші т.д.). В основі гідролізних виробництв є гідроліз сировини, продукти якого піддаються подальшій хімічній і біохімічній переробці.

При кінцевому гідролізі рослинного матеріалу утворюються такі токсини, як метанол, формальдегід, ацетон, летючі феноли, фурфурол і його похідна – мурашина кислота. Як кислотний, так і лужний гідроліз призводять до деградації амінокислот, утворення продуктів їх конденсації з вуглеводами та іншими сполуками. Тому використання хімічних агентів для попереднього обробітку рослинної сировини вимагає ретельних досліджень механізму і кінетики процесів з метою отримання продуктів гідролізу заданого складу і якості.

Жорсткий кислотний гідроліз целюлозовмісної сировини лежить в основі технології так званих гідролізних дріжджів (тобто дріжджів, які вирощували на гідролізаті деревини). Вивчення механізму кислотного гідролізу різних груп полісахаридів рослинної сировини дозволило розробити раціональну технологію роздільного отримання пентозних і гексозних сумішей моносахарів з мінімальними домішками небажаних продуктів.

Пентози входять до складу геміцелюлоз, які гідролізують легше целюлози і лігніну. Відділення продуктів гідролізу геміцелюлози, збагачених пентозними цукрами, дає в якості другого продукту целолігнін, з якого далі отримують гексозних гідролізат з переважним вмістом глюкози. Такий поділ дуже важливий, оскільки при гексозному гідролізаті можна вирощувати екологічно безпечні дріжджі - цукроміцети, тоді як на суміші пентоз і гексоз, так само як на чистих пентозах, можна культивувати тільки дріжджі роду *Candida*, що викликають алергічні реакції у людей і тварин.

При отриманні гідролізату деревини успішно використовують поєднання термічних, механічних і хімічних впливів на целюлозу. В оптимальному варіанті ступінь полімеризації целюлози знижується із 170 до 15 глюкозних одиниць.

Для проведення хімічних процесів **біоконверсії рослинної сировини** та органічних відходів необхідно готувати розчини солей різної концентрації.

Розчинник – речовина яка утворює розчин, не змінюючи свого агрегатного стану і, зазвичай, присутня в більшій кількості, ніж речовина, що розчинюється. В залежності від агрегатного стану розрізняють розчини: тверді (сплави металів), рідкі (водні, спиртові) та

газоподібні (суміші газів, повітря). Найпоширенішим розчинником є вода, тому водні розчини найбільш розповсюджені.

Гомогенність (або однофазність) розчинів зумовлена природою утворення. Під час утворення розчину внаслідок взаємодії з розчинником розчинена речовина подрібнюється до молекулярного або атомного рівня (розміри часточок розчиненої речовини до 10^{-9} м). У залежності від розмірів часточок розчиненої речовини розрізняють розчини: істинні (до 10^{-9} м), колоїдні (від 10^{-7} до 10^{-8} м) та грубодисперсні (10^{-7} м).

У залежності від кількості розчиненої речовини розчини поділяють на **насичені, ненасичені та перенасичені**. Розчин, у якому речовина більше не розчиняється за даної температури називається **насиченим**. Тобто, в розчині встановилася термодинамічна рівновага між нерозчиненою речовиною (надлишок, який не розчиняється за даних умов) та речовиною в розчині – досягнута **межа насичення**.

Розчин, у якому речовина ще може розчинитися за даних умов називається **ненасиченим**.

Наприклад, якщо у воді масою 100 г розчинити NaCl масою 18 г при 20°C , утворюється ненасичений розчин. У цьому ж об'ємі розчину за цих же умов можна ще розчинити NaCl масою 18 г.

Деякі речовини можуть утворювати **перенасичені розчини**, які при певній температурі містять більше розчиненої речовини, ніж це дозволено межею насичення. Розчинення хімічних сполук досить складний процес, який включає як фізичні явища (руйнування структури розчинюваної речовини та розчинника, взаємна дифузія часточок розчиненої речовини та розчинника), так і хімічні процеси (сольватація, у водних розчинах – гідратація).

Гідратація – це процес приєднання молекул розчинника до часточок (молекул, іонів) розчиненої речовини з утворенням гідратів.

Наприклад, досить поширеними кристалогідратами є сполуки: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Утворення розчинів супроводжується різними **тепловими ефектами**. Так, при розчиненні у воді лугів або кислот теплота виділяється, або під час розчинення солей – поглинається.

Теплові (термічні) ефекти є сумою ефектів кожної із стадій процесу розчинення. Звичайно, найбільший внесок в термічну характеристику розчинення вносять стадії – руйнування кристалічної структури речовин (**ендотермічна стадія**) та хімічна взаємодія **розчинена речовина \leftrightarrow розчинник (екзотермічна стадія)**.

Здатність речовини при змішуванні з іншою речовиною утворювати гомогенні системи називається розчинністю. **Коефіцієнт розчинності** – це маса розчиненої речовини, що за відповідної температури може розчинитися в певному об'ємі розчинника з утворенням насиченого розчину (позначення – k_s , одиниці вимірювання – $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$). Розчинність твердих та рідких речовин визначають масою речовини, яка може розчинитись в 100 г розчинника за відповідних температурних умов.

Розчинність неорганічних сполук залежить від їх природи і описується правилом – подібне розчиняється в подібному. Речовини донної природи (NaOH, KCl, CaSO_4) або речовини, молекули яких полярні (HCl, HNO_3) добре розчиняються у полярних розчинниках (наприклад, у воді). Розчинність більшості кристалічних речовин при підвищенні

температури підвищується. Наприклад, розчинність NaCl з підвищенням температури зростає незначно, MgSO₄ – більш помітно, а KNO₃ – значно (рис. 3).

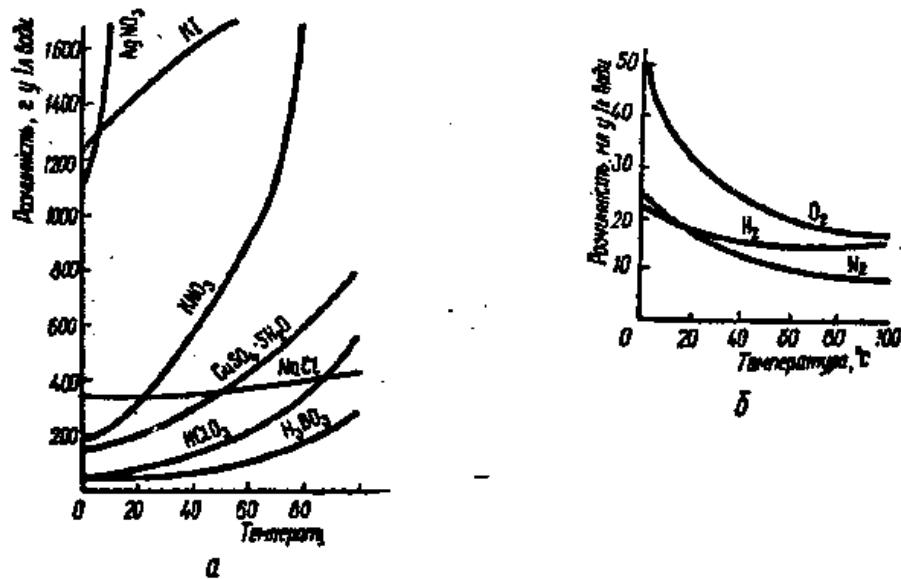


Рис. 3 - Залежність розчинності сполук від температури:
а) твердих речовин; б) газів.

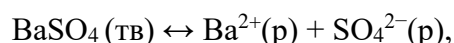
При контакті малорозчинної речовини A_xB_y з водою іони A^{y+} та B^{x-} , із яких складається кристалічна ґратка, гідратуються, тобто перетворюються у аквакомплекси і переходять у розчин. У стані рівноваги реакції розчинення малорозчинної речовини розчин вважають насиченим відносно твердої фази A_xB_y . Концентрацію такого насиченого розчину називають **розчинністю (L)** і її можна вимірювати в моль/дм³ або в г/дм³.

Показники розчинності малорозчинних речовин необхідні у кількісному аналізі для оцінки процесів, у яких необхідно досягти повноти осадження, як, наприклад, ваговий аналіз. Такі ж розрахунки необхідні для оцінки екологічного впливу малорозчинних токсичних речовин або процесів зв'язування токсичних речовин у малорозчинні сполуки.

Наведемо приклад розрахунку розчинності малорозчинних сполук у воді. Оскільки розчинність малорозчинних солей виражається малими значеннями концентрацій їх насиченого розчину (як правило, менше 0,001 моль/дм³), то і коефіцієнт активності іонів у такому розчині близький до 1, а тому у розрахунках ним можна знехтувати.

Приклад 1. Добуток розчинності сульфату барію дорівнює $1,1 \cdot 10^{-10}$. Розрахувати концентрацію іонів барію і розчинність солі в молях та грамах на літр.

Розв'язання: Стан рівноваги у цій системі в насиченому розчині характеризується рівнянням:



де $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ і концентрація кожного іону дорівнює концентрації розчиненої солі BaSO₄, а тому кожен із них можна позначити через x .

Рівняння добутку розчинності для такої системи матиме вигляд:

$$D(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [x] \cdot [x] = [x^2] = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Звідси, $[x] = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ г-іон/л. Тобто концентрація іонів Ba^{2+} буде дорівнювати $1,05 \cdot 10^{-5}$ г-іон/л.

Оскільки концентрація йону барію в даному випадку відповідає концентрації розчину солі, то вона також буде $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

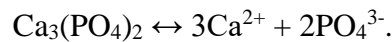
Щоб виразити розчинність солі у грамах, треба знайдену величину розчинності помножити на молярну масу сульфату барію (233,4 г):

$$L = C(BaSO_4) \cdot M(BaSO_4) = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 0,00245 \text{ г/л.}$$

Отже, у 1л води розчиняється 0,00245 г $BaSO_4$.

Приклад 2. Розрахувати розчинність у моль/л та г/л $Ca_3(PO_4)_2$ при $25^\circ C$, якщо для цієї сполуки $DP = 3 \cdot 10^{-33}$.

Розв'язання: У розрахунках розчинності ця сіль відноситься до типу K_3A_2 або K_2A_3 , що відповідає наступній рівновазі:



Якщо концентрацію молекул у насиченому розчині позначити через x , то концентрації іонів будуть відповідно рівними: $[Ca^{2+}] = 3x$; $[PO_4^{3-}] = 2x$.

$$\text{Звідси } DP_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = [3x]^3 \cdot [2x]^2 = 108x^5.$$

$$108x^5 = 3 \cdot 10^{-33}.$$

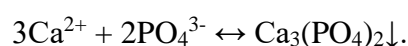
$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{DP_{Ca_3(PO_4)_2}}{108}} \approx 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Розчинність же цієї солі у воді в г/л буде складати:

$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = C_{Ca_3(PO_4)_2} \cdot M = 1,2 \cdot 10^{-7} \cdot 310 = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ г/дм}^3.$$

За такої малої розчинності $Ca_3(PO_4)_2$ у воді ($\sim 0,04$ мг/л) його можна характеризувати у ваговому аналізі як добре придатну **осаджувану форму** або у агрохімії як практично недоступний для рослин агроеліорант.

Часто реакції, що відбуваються у хімічному аналізі та навколишньому середовищі, спрямовані у бік утворення малорозчинних сполук або пригнічення їх розчинності або зменшення концентрації окремих іонів у розчині. Прикладом може бути оцінка зміни концентрації іонів Ca^{2+} у ґрунтовому розчині під впливом фосфорних добрив. При цьому фосфат-іони виступають антагоністами іонів Ca^{2+} , зв'язуючи їх у малорозчинний фосфат кальцію, і цим спричинюють процес „ретроградації фосфатів” у ґрунті:



Приклад 3. Розрахувати у скільки разів зміниться концентрація іонів Ca^{2+} в розчині над осадом $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, якщо підвищити там концентрацію іонів PO_4^{3-} до $0,01$ г-іон/дм³.

Розв'язання: 1) Виконаємо оцінку без врахування іонної сили розчину.

- із попереднього прикладу:

-

$$DP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [3x]^3 \cdot [2x]^2 = 108x^5;$$

$$L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot (1,2 \cdot 10^{-7}) = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot (1,2 \cdot 10^{-7}) = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

- після введення фосфатів у насичений розчин $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ концентрація фосфат-іонів досягла рівня $0,01$ г-іон/дм³ або 10^{-2} г-іон/дм³.

-

- із постійності ДР маємо:

-

$$DP_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [3x]^3 \cdot [10^{-2}]^2 = 27x^3 \cdot 10^{-4};$$

$$27x^3 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-33};$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{27 \cdot 10^{-4}}} \approx 10^{-10};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 10^{-10} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зміниться концентрація іонів Ca^{2+} у розчині над осадом:

$$L_{\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})} : L_{\text{Ca}^{2+}(0,01 \text{ г-іон } \text{PO}_4^{3-})} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-10}} \approx 1200 \text{ разів}.$$

2) Виконаємо оцінку з врахуванням іонної сили розчину.

- після введення у насичений розчин $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фосфат-іонів іонна сила розчину стане рівною:

$$\mu = \frac{1}{2}(3,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2^2 + 10^{-2} \cdot 3^2) \approx 0,045.$$

- з урахуванням іонної сили розчину

$$f_{Ca^{2+}} = 0,44; \quad f_{PO_4^{3-}} = 0,15.$$

$$\text{Тому: } ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = [3x]^3 \cdot 0,44^3 \cdot [2 \cdot 0,01]^2 \cdot 0,15^2 = 3 \cdot 10^{-33};$$

$$\text{або } (3x)^3 = \frac{3 \cdot 10^{-33}}{0,44^3 \cdot (2 \cdot 0,01)^2 \cdot 0,15^2}.$$

$$\text{Звідки } 3x_{Ca^{2+}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{0,44^3 \cdot (2 \cdot 0,01)^2 \cdot 0,15^2}} \approx 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ г-йон/л.}$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зміниться концентрація іонів Ca^{2+} у розчині над осадам:

$$L_{Ca^{2+}(H_2O)} : L_{Ca^{2+}(0,01 \text{ г-йон } PO_4^{3-})} = \frac{3,6 \cdot 10^{-7}}{1,6 \cdot 10^{-9}} \approx 225 \text{ разів.}$$

Отже, розрахунки розчинності малорозчинних сполук з урахуванням іонної сили розчинів більш точні.

Введення до насиченого розчину малорозчинної солі одного із однойменних іонів призводить до різкого зменшення концентрації іншого іону внаслідок його осадження.

Існує також можливість збільшувати розчинність малорозчинних сполук. Зокрема розчинність осадів помітно збільшується у розчинах сильних електролітів-солей, які не містять однойменних з осадам іонів. Це явище можна використовувати на практиці, наприклад, для підвищення доступності для рослин розчинних фосфатів.

Приклад 4. Розрахувати розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у 0,01 молярному розчині KCl , який моделює внесення 60 кг KCl на 1 га у товщу ґрунту 10 см з 60%-ною його вологістю.

Розв'язання:

- після розчинення у ґрунтовому розчині KCl іонна сила розчину, що містить іони K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , PO_4^{3-} стане рівною:

$$\mu = \frac{1}{2}(3,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2^2 + 2,4 \cdot 10^{-7} \cdot 3^2 + 10^{-2} \cdot 1^2 + 10^{-2} \cdot 1^2) \approx 0,01.$$

- з урахуванням іонної сили розчину $f_{Ca^{2+}} = 0,66; \quad f_{PO_4^{3-}} = 0,39.$

- з урахуванням активності іонів Ca^{2+} та PO_4^{3-} у 0,01 М розчині KCl і за умови, що $ДР$ є величиною постійною, маємо:

$$ДР_{Ca_3(PO_4)_2} = [3x]^3 \cdot f_{Ca^{2+}}^3 \cdot [2x]^2 \cdot f_{PO_4^{3-}}^2 = 27x^3 \cdot 0,66^3 \cdot 4x^2 \cdot 0,39^2;$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{27 \cdot 0,66^3 \cdot 4 \cdot 0,39^2}} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ г - моль/дм}^3.$$

- звідси можна розрахувати у скільки разів зросте розчинність $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у 0,01 М розчині КСl:

$$L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}(0,01 \text{ М КСl}) : L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{1,2 \cdot 10^{-7}} \approx 3,3 \text{ рази.}$$

Отже, при внесенні в ґрунт добре розчинних калійних та азотних добрив (КСl, KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl) розчинність ретроградованих фосфатів помітно зростає, тобто у ґрунтовому розчині збільшується концентрація іонів Ca^{2+} та PO_4^{3-} без будь-якого внесення фосфорних добрив.

Взаємна розчинність рідин зростає з підвищенням температури до досягнення значень, за яких рідини змішуються в будь-яких пропорціях. Розчинність газів зменшується при підвищенні температури, і, навпаки, зростає при пониженні температури. Тиск також впливає на розчинність газів. При збільшенні тиску розчинність газів зростає, при зменшенні – знижується.

Кількісно склад розчинів характеризують їх концентрацією. Основними одиницями концентрації є молярна, нормальна (еквівалентна), масова частка або процентна концентрація та титр розчинів. В основі цих одиниць концентрації покладено поняття **молю, еквіваленту, маси**, без розуміння яких не можна виконувати розрахунки складу розчинів. Для математичних розрахунків використовують формули переходу від однієї концентрації до іншої, які наведено у табл. 5.

Наведемо приклад розрахункової задачі на способи вираження концентрації розчиненої речовини.

Приклад 5. Гідроксид натрію NaOH масою 5 г розчинили в 30 г води. Виразити масову концентрацію, молярність та нормальність утвореного розчину.

Таблиця 5 - Співвідношення між одиницями концентрації

Типи концентрацій та одиниці вимірювання	М	Н	Т	Р
Молярна (М), моль/л	$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$	$M = \frac{N \cdot E}{M_m}$	$M = \frac{T \cdot 1000}{M_m}$	$M = \frac{P \cdot 10d}{M_m}$
Нормальна (N), г-екв/л	$N = \frac{M \cdot M_m}{E}$	$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$	$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$	$N = \frac{P \cdot 10d}{E}$
Титр (Т), г/мл	$T = \frac{M \cdot M_m}{1000}$	$T = \frac{N \cdot E}{1000}$	$T_1 \cdot V_1 = T_2 \cdot V_2$	$T = \frac{P \cdot d}{100}$
Процентна (Р), відсотки	$P = \frac{M \cdot M_m}{10d}$	$P = \frac{N \cdot E}{10d}$	$P = \frac{T \cdot 100}{d}$	За правилом хреста

Розв'язання:

Обрахуємо масову концентрацію гідроксиду натрію:

$$W_{(\%)} = \frac{m_{pp}}{m_{pp} + m_{води}} \cdot 100 = \frac{5}{5 + 30} \cdot 100 = 14,28\%.$$

Нормальність одержаного розчину можна розрахувати за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V$$

$$m = N \cdot E \cdot V = N \cdot 40 \cdot 0,035.$$

Звідки

$$N = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{5}{40 \cdot 0,035} = 3,57 \text{ г-екв/дм}^3.$$

Молярність можна виразити, виходячи з формули:

$$m = M \cdot M_r \cdot V = M \cdot 40 \cdot 0,035.$$

$$\text{Звідки } M = \frac{m}{M_r \cdot V} = 3,57 \text{ моль/дм}^3.$$

Кількість розчиненої речовини в розчині може бути оцінена поняттям, яке називається *концентрацією*.

Концентрація – розмірна величина і показує відношення маси або кількості розчиненої речовини до одиниці маси або об'єму розчину. Історично склалося, що концентрація розчину може бути виражена різними одиницями. Розглянемо їх:

1. **Масова частка (ω , P), або процентна концентрація** – відношення маси *розчиненої речовини* (р.р.) до маси *розчину*. Може бути виражена в долях одиниці (безрозмірна величина), або у відсотках (%).

$$\omega (P) = \frac{m_{\text{р.р.}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%,$$

де m_x – маса розчиненої речовини (р.р.), $m_{\text{р-ну}}$ – маса розчину.

Так, 5% водний розчин хлориду натрію - це такий розчин, у 100 г якого міститься 5 г NaCl і 95 г води. Або навпаки розчин, в 100 г якого 5 г р.р., має масову частку р.р. $\omega = \frac{5}{100} = 0,05$, або у відсотках $\omega (P) = 5\%$.

Приклад 1. Визначити розчинність і масову частку (%) розчиненої речовини «А», якщо у 42,34 г насиченого розчину міститься 7,28 г «А».

Вирішення. Для визначення розчинності потрібно знайти кількість грамів речовини, розчиненої у 100 г розчинника.

1) Визначимо **розчинність x**:

Маса розчинника дорівнює: $42,34 - 7,28 = 35,06$ г.

Складаємо пропорцію:

у 35,06 г розчинника міститься 7,28 г речовини,

а у 100,00 г розчинника міститься x г речовини.

Звідки **розчинність x** = $\frac{100 \cdot 7,28}{35,06} = 20,8$ г, тобто у 100 г розчинника за даних умов може розчинитися 20,8 г речовини.

2) Для визначення масової частки ω розчиненої речовини складаємо пропорцію:

у 42,34 г розчину міститься 7,28 г речовини,

а у 100,0 г розчину міститься y г речовини.

Тобто $y = \frac{100 \cdot 7,28}{42,34} = 17,2$ г. Отже, масова концентрація розчину $\omega (P) = 17,2\%$.

Приклад 2. Скільки грамів 5%-го розчину можна приготувати із 75 г KCl?

Вирішення.

Складаємо пропорцію:

у 100 г 5%-го розчину міститься 5 г,

а в x г 5%-го розчину міститься 75 г KCl

$x = \frac{100 \cdot 75}{5} = 1500$ г розчину.

Або $\omega (P) = \frac{m_{\text{р.р.}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%$;

Звідки $m_{\text{р-ну}} = \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 100\%}{\omega} = \frac{75 \cdot 100\%}{5} = 1500$ г

Приклад 3. У 175 г води розчинено 25 г мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Яка масова частка (ω , %) сульфату міді у цьому розчині?

Вирішення.

Якщо розчинена речовина не містить в своєму складі кристалізаційної води, то при розрахунках, пов'язаних з визначенням масової частки, її формула до уваги не приймається. Але якщо розчинена речовина є кристалогідратом, в розрахунках потрібно врахувати кристалізаційну воду.

1) Визначаємо скільки г безводного CuSO_4 міститься у 25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

Молярна маса (Мм) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 250$ г/моль; Мм $\text{CuSO}_4 = 160$ г/моль.

За пропорцією:

у 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ міститься 160 г CuSO_4 ,

а у 25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ міститься x г CuSO_4

знаходимо, що $x = \frac{25 \cdot 160}{250} = 16$ г. При цьому загальна маса розчину дорівнює: $m_{\text{р-ну}} =$

$175 + 25 = 200$ г.

2) Визначаємо масову частку сульфату міді:

складаємо пропорцію:

у 200 г розчину міститься 16 г CuSO_4 ,

а у 100 г ————— у г CuSO_4 .

Звідки $y = \frac{100 \cdot 16}{200} = 8$ г.

Тобто концентрація розчину $\omega (\text{P}) = \frac{m_{\text{р.р.}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\% = \frac{16 \cdot 100\%}{200} = 8\%$.

Процентну концентрацію розчину іноді виражають через питому масу тобто масу 1 мл (см^3) розчину або густину – ρ , г/ см^3 (г/мл) (в аналітичній хімії позначають – d , г/ см^3 , (г/мл). Таке вираження концентрації розчину базується на тому, що із зміною концентрації розчину змінюється його питома маса. Для приблизного, але швидкого визначення питомої маси розчинів використовують **ареометр** (рис. 4.1). Він являє собою скляний поплавок з дробом і вузькою шийкою, у верхній частині якої нанесена шкала з поділками, що відповідають величинам питомої маси. В залежності від питомої маси розчину ареометр занурюється на різну глибину. Для цього в сухий циліндр об'ємом 250-300 мл наливають розчин, опускають ареометр так, щоб він не торкався стінок циліндра. Та поділка шкали, до якої опустився ареометр, показує питому масу розчину.

Відлік ведуть по нижньому краю меніска. За питомою масою можна визначити концентрацію розчину, користуючись спеціальними таблицями, в яких проти питомої маси кислот, лугів знаходять відповідну процентну концентрацію.

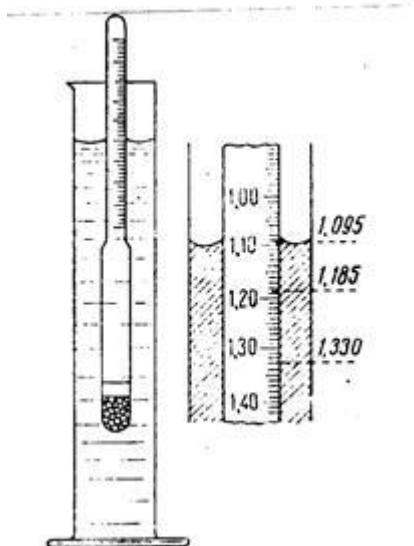


Рис.4.1. Ареометр.

Розрахунки з використанням густини базуються на співвідношенні: $\rho = \frac{m}{V}$,
де ρ - густина, г/мл (г/см^3); m - маса розчину, г; V - об'єм розчину, мл.

Приклад 4. До 400 мл 20% розчину сірчаної (сульфатної) кислоти з густиною 1,14 г/мл долили 200 мл води. Яка процентна концентрація розчину, що утворився?

Вирішення:

1) Знаходимо масу вихідного розчину:

$$m = \rho \cdot V; \quad m_{p-ny1} = 1,14 \cdot 400 = 456 \text{ г.}$$

2) Розраховуємо $m_{p.p.} H_2SO_4$ в цьому розчині за пропорцією:

$$100 \text{ г розчину} \text{ — } 20 \text{ г } H_2SO_4$$

$$456 \text{ г розчину} \text{ — } x_{p.p1} \text{ г } H_2SO_4;$$

$$x_{p.p.} = \frac{456 \cdot 20}{100} = 91,2 \text{ г } H_2SO_4.$$

Маса розчину, що утворився, дорівнює: $m_{p-ny2} = 456 \text{ г} + 200 \text{ г} = 656 \text{ г}$.

($m_{води} = 200 \text{ г}$, бо $\rho(H_2O) = 1 \text{ г/мл}$).

3) Знаходимо процентну концентрацію H_2SO_4 (ω):

$$656 \text{ г розчину} \text{ — } 91,2 \text{ г } H_2SO_4$$

$$100 \text{ г розчину} \text{ — } x_2 \text{ г } H_2SO_4;$$

$$x_{p.p.2} = \frac{100 \cdot 91,2}{656} = 13,9 \text{ г } H_2SO_4.$$

Отже, розчин H_2SO_4 має процентну концентрацію $\omega = 13,9\%$.

Іноді в практичній роботі необхідно готувати розчини потрібної (заданої) концентрації шляхом змішування розчинів з іншими концентраціями, або шляхом розведення розчинником розчинів з більш високою концентрацією. При розведенні потрібно знайти співвідношення рідин, що змішуються. Для цього можна використати правило змішування, або, як його ще називають, **“правило хреста”**.

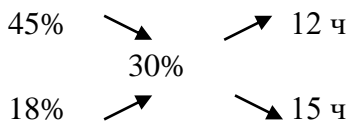
Концентрація розчину, який потрібно одержати, записується в точці перетинання двох діагоналей, а концентрації вихідних розчинів - біля кінців цих ліній - зліва (більша

концентрація - зверху, менша - знизу). Потім по кожній лінії здійснюється віднімання меншого числа від більшого і різниця записується біля вільного кінця лінії справа. Одержані числа справа (зверху і унизу) вказують співвідношення вагових частин кожного розчину, які потрібно взяти для приготування розчину з заданою концентрацією. Розглянемо застосування правила змішування на конкретних прикладах.

Приклад 5. Є два розчини глюкози: 45%-ний і 18%-ний. Потрібно приготувати 540 г 30%-ного розчину.

Вирішення.

1) Складаємо схему для розрахунку вагових частин (ч) кожного з розчинів, які потрібно змішати:



Всього після змішування маємо: $12 \text{ ч} + 15 \text{ ч} = 27 \text{ ч}$, що за масою відповідає 540 г 30%-ного розчину.

Отже, 45%-ний розчин потрібно змішати з 18%-ним у співвідношенні відповідно 12 : 15 вагових частин.

2) Розраховуємо, яку масу складає одна вагова частина, виходячи з пропорції:

$$\begin{array}{ll}
 540 \text{ г складає} & 27 \text{ частин,} \\
 x \text{ складає} & 1 \text{ частину.}
 \end{array}$$

$$\text{Звідси } x = 540 : 27 = 20 \text{ г.}$$

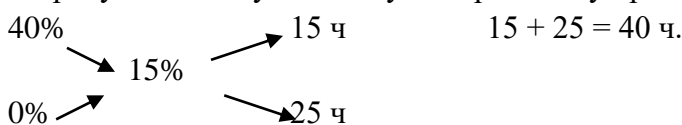
В результаті, 45%-ного розчину потрібно взяти 12 частин або $12 \cdot 20 \text{ (г)} = 240 \text{ (г)}$, 18%-ного - 15 частин або $15 \cdot 20 \text{ (г)} = 300 \text{ г}$.

Якщо необхідно приготувати новий розчин шляхом розведення більш концентрованого розчину водою, розрахунок виконується аналогічно, приймаючи воду за розчин 0%-ної концентрації.

Приклад 6. Приготувати 200 г 15%-ного розчину луку, виходячи із 40%-ного розчину.

Вирішення:

1) Розрахунок виконується як у попередньому прикладі:



$$\begin{array}{ll}
 \text{Увесь розчин} & 200 \text{ г складає} & - & 40 \text{ ч} \\
 & x \text{ г складає} & - & 1 \text{ ч,}
 \end{array}$$

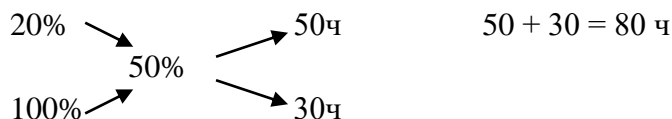
$$\text{тобто } x = 200 \text{ г} : 40 = 5 \text{ г.}$$

Отже, щоб приготувати 200 г 15%-ного розчину луку, виходячи із 40%-ного розчину, потрібно взяти 15 частин або $15 \cdot 5 = 75 \text{ г}$ 40%-ного розчину, а води - 25 частин, або $25 \cdot 5 = 125 \text{ г}$.

При необхідності збільшення концентрації розчину шляхом змішування його з твердою речовиною, останню прирівнюють до розчину з 100%-ною концентрацією. Розрахунки не відрізняються від наведених вище.

Приклад 7. Із 20%-ного розчину луґу необхідно приготувати 500 г 50%-ного розчину, додавши твердий луґ.

Вирішення: Складаємо схему для розрахунку вагових частин 20%-ного розчину і твердої речовини, які потрібно змішати.



Знаходимо масову частку однієї вагової частини:

$$\begin{array}{rcl}
 500 \text{ г розчину} & - & 80 \text{ г} \\
 x \text{ г розчину} & - & 1 \text{ г} \\
 x = 500\text{г} : 80 = 6,25 \text{ г.}
 \end{array}$$

Отже, для виконання завдання, 20%-ного розчину потрібно взяти $6,25\text{г} \cdot 50 = 312,5\text{г}$, а твердого луґу потрібно $6,25\text{г} \cdot 30 = 187,5 \text{ г}$.

2. **Молярна концентрація (молярність - M , C_M)** – кількість молей р.р., які приходяться в даному розчині на 1 літр його:

$$C_M = \frac{v}{V} \text{ або } C_M = \frac{n}{V}, v = \frac{m}{M_M}$$

$$C_M = \frac{m}{M_M \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

де v , або n – кількість речовини (моль); m – маса розчиненої речовини (г); M_M – молярна маса р.р. (г/моль); V - об'єм розчину (л). Щоб перейти від масової частки до молярної концентрації слід знати густину розчину (ρ).

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/мл (г/см}^3\text{)}$$

Звичайно молярність позначають M після числового значення молярності. Так, запис $2M H_2SO_4$ означає розчин, в кожному літрі якого міститься 2 молі сульфатної кислоти, тобто $C_M = 2 \text{ моль/л}$. На практиці частіше всього використовують розчини такої молярності: 1 М – **одномолярний**; 0,1 М – **децимолярний**; 0,5 М – **напівмолярний**, 0,01 М – **сантимолярний**; 0,001 М – **мілімолярний**.

Приклад 8. Скільки грамів нітрату калію потрібно для приготування 0,2 л 2 М розчину?

Вирішення:

Молярна маса KNO_3 дорівнює $M_M = 39 + 14 + 48 = 101 \text{ г}$.

1) Розраховуємо m (г) KNO_3 , що знаходиться у 200 мл 2М розчину. Для цього складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{У } 1000 \text{ мл } 1\text{М розчину міститься} & - & 101 \text{ г } KNO_3 \\
 \text{у } 1000 \text{ мл } 2 \text{ М розчину міститься} & - & 101 \cdot 2 = 202 \text{ г } KNO_3 \\
 \text{а у } 200 \text{ мл } 2 \text{ М розчину міститься} & - & x \text{ г } KNO_3.
 \end{array}$$

$$\text{Звідси } x = \frac{200 \cdot 202}{1000} = 40,4 \text{ г};$$

$$\text{або виходячи з формули } C_M = \frac{m}{M_M \cdot V},$$

$$m = C_M \cdot M_M \cdot V = 2 \cdot 101 \cdot 0,2 = 49,4 \text{ г.}$$

Отже, для приготування 200 мл 2 М розчину потрібно 40,4 г KNO_3 .

Приклад 9. Скільки мл 22%-ного розчину HCl , густина якого 1,11 г/дм³ (або г/мл), потрібно для приготування 250 мл 0,5 М розчину?

Вирішення:

1) Знаходимо кількість грамів HCl , що міститься у 250 мл 0,5 М розчину. Для цього складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{ll} \text{У 1000 мл 1М розчину міститься} & - \quad 36,5 \text{ г } HCl, \\ \text{у 1000 мл 0,5М розчину міститься} & - \quad 36,5 \cdot 0,5 = 18,25 \text{ г } HCl, \\ \text{а у 250 мл 0,5М розчину міститься} & - \quad x_1; \\ x_1 = \frac{250 \cdot 18,25}{1000} & = 4,56 \text{ г} \end{array}$$

2) Визначаємо, в якій кількості 22%-ного розчину знаходиться 4,56 г HCl .

Складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{ll} 22 \text{ г } HCl \text{ міститься} & - \quad \text{у 100 г розчину} \\ \text{а 4,56 г } HCl \text{ міститься} & - \quad \text{у } x_2; \\ x_2 = \frac{4,56 \cdot 100}{22} & = 20,73 \text{ г розчину.} \end{array}$$

Переводимо масу розрахованої 22%-ної HCl у об'єм:

$$\text{Згідно формулі } \rho = \frac{m}{V}, V = \frac{m}{\rho} = \frac{20,73}{1,11} = 18,6 \text{ г}$$

Таким чином, для приготування 250 мл 0,5 М розчину необхідно взяти 18,6 мл 22%-ної HCl .

Приклад 10. 50 мл 0,3 М розчину солі розвели водою до 80 мл. Яка молярна концентрація солі у розчині, що утворився?

Вирішення: Для вирішення такого типу завдань знати формули розчинених речовин не потрібно. При розведенні розчину кількість розчиненої речовини не змінюється, але концентрація розчину зменшується у стільки разів, у скільки разів збільшується об'єм розчину.

Спочатку визначимо кількість молей солі, що міститься у 50 мл 0,3 М розчину. Складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{ll} 0,3\text{М міститься} & - \quad \text{у 1000 мл,} \\ \text{а } x_1 \text{ міститься} & - \quad \text{у 50 мл;} \\ x_1 = \frac{0,3 \cdot 50}{1000} & = 0,015\text{М} \end{array}$$

Тепер визначаємо кількість молей солі, що міститься у 1 л розчину після його розведення: у 80 мл міститься - 0,015 М,

$$\begin{array}{ll} \text{а у 1000 мл міститься} & - \quad x_2; \\ x_2 = \frac{1000 \cdot 0,015}{80} & = 0,1875 \text{ М} \end{array}$$

Отже, концентрація солі у розведеному розчині 0,1875 М.

3. **Молярна концентрація еквівалента (нормальність – N , C_N)** – кількість еквівалентів р.р., які розчинені в 1 літрі даного розчину:

$$C_N = \frac{v_{\text{еквівалента}}}{V}, \text{ моль/л, (моль-екв/л),}$$

де $v_{\text{еквівалента}}$ – кількість еквівалентів речовини, що виражається через масу речовини (m) і молярну масу еквівалента (E), $v_{\text{еквівалента}} = \frac{m}{E}$ (моль).

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини X , яка в даній кислотно-основній реакції еквівалентна одному іону гідрогену або в даній реакції окиснення-відновлення – одному електрону.

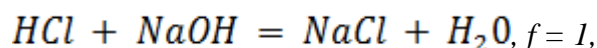
Наприклад, в реакції $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$, еквівалент хлоридної (соляної) кислоти HCl дорівнює 1 моль. **Чисельно еквівалент дорівнює молярній масі еквіваленту.**

Молярною масою еквівалента речовини X називають масу одного моля еквівалента цієї речовини, рівну добутку фактору еквівалентності на молярну масу речовини X :

$$E = f \cdot M_x.$$

Фактор еквівалентності – це число, яке позначає, яка доля реальної частки речовини X еквівалентна одному іону гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в даній реакції окиснення-відновлення.

Наприклад, молярна маса еквівалента хлоридної кислоти в реакції



$$E = 1 \cdot M_{HCl} = 36,5 \text{ г/моль},$$

а в реакції - $H_3PO_4 + 3 NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O, f = \frac{1}{3}$, молярна маса еквівалента ортофосфатної кислоти H_3PO_4 дорівнює

$$E = \frac{1}{3} \cdot M_{H_3PO_4} = \frac{98}{3} = 32,67 \text{ г/моль}.$$

Отже, молярна концентрація еквівалента, або нормальність розчиненої речовини дорівнює:

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V}.$$

Цей спосіб виразу концентрації розчину є чи не найважливішим, особливо в аналітичній хімії. Виходячи з визначення, що є нормальність, можна записати

$$v_{\text{еквівалента}} = C_N \cdot V, \text{ або } v_{\text{еквівалента}} = N \cdot V$$

Тоді зрозуміло, що коли цей розчин буде взаємодіяти з розчином якоїсь іншої речовини, то згідно закону еквівалентів реакція закінчиться, коли до $V'_{\text{екв}}$ ми додамо $V''_{\text{екв}}$. Але

$$\begin{aligned} v'_{\text{екв}} &= N_1 \cdot V_1 \\ v''_{\text{екв}} &= N_2 \cdot V_2, \text{ тобто} \\ N_1 \cdot V_1 &= N_2 \cdot V_2 \end{aligned}$$

Отже, знаючи нормальність та об'єм одного з розчинів та, практично знайшовши об'єм розчину, концентрація якого невідома, що пішов на реакцію з першим розчином, можна знайти нормальність розчину з невідомою концентрацією.

Приклад 11. Яка концентрація розчину KOH , якщо на нейтралізацію 100 мл 0,5 нормального розчину HCl пішло 20 мл розчину KOH . Так, можна записати:

$$N_{HCl} \cdot V_{HCl} = N_{KOH} \cdot V_{KOH},$$

звідси:

$$N_{KOH} = \frac{100 \cdot 0,5}{20} = 2,5 \text{ моль/л}$$

На практиці частіше всього використовують розчини, в яких після чисельного значення молярної концентрації еквівалентів ставлять букву n або N . Так, запис $2N H_2SO_4$ означає розчин, у кожному літрі якого міститься 2 моля еквівалентів сульфатної кислоти, тобто N , або $C_N = 2$ моль/л.

Для розрахунків еквівалентної концентрації потрібно мати чітке уявлення про поняття **еквівалентів хімічних речовин** та способів їх обчислення.

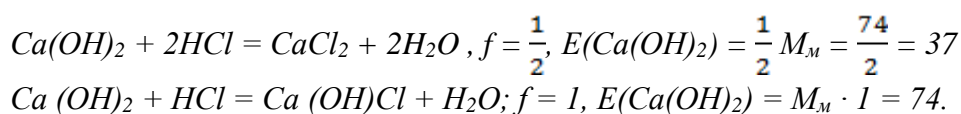
Еквіваленти кислот дорівнюють їх молярній масі, поділеній на кількість атомів гідрогену, що приймають участь у хімічних реакціях.

У переважній більшості (не враховуючи конкретну реакцію) еквіваленти кислот визначаються як результат ділення молярної маси кислоти на її основність. Так,

$$E(HNO_3) = M/1; E(H_2SO_4) = M/2; E(H_3PO_4) = M/3; E(H_4P_2O_7) = M/4.$$

Еквіваленти основ дорівнюють їх молярним масам, поділеним на кількість гідроксильних груп (кислотність основ), що приймають участь у хімічних реакціях. Так, $E(KOH) = M/1$; $E(Ca(OH)_2) = M/2$.

Але відповідно до реакції потрібно враховувати *фактор еквівалентності f* . Наприклад, згідно до реакцій :



Еквіваленти солей дорівнюють їх молярним масам, поділеним на добуток числа іонів металів (катионів) - a на їх заряд - n : $E_{\text{соли}} = \frac{M_m}{a \cdot n}$

Наприклад: $E(KCl)=M/(1 \cdot 1)$; $E(MgCl_2)=M/(2 \cdot 1)$; $E(FeCl_3)=M/(1 \cdot 3)$; $E(TiCl_4)=M/(1 \cdot 4)$; $E(K_2SO_4)=M/(2 \cdot 1)$; $E(MgSO_4)=M/(1 \cdot 2)$; $E(Fe_2(SO_4)_3)=M/(2 \cdot 3)$.

При вирішенні багатьох задач корисно знати переходи з однієї концентрації в іншу. Наприклад, молярна концентрація і масова частка зв'язані такими виразами:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M},$$

$$\omega = \frac{C_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$$

Приклад 12. Визначити нормальну концентрацію розчину сірчаної кислоти, в 250 мл якого міститься 24,5 г H_2SO_4 .

Вирішення. Складаємо пропорцію:

у 250 мл розчину H_2SO_4 міститься 24,5 г кислоти;

у 1000 мл розчину H_2SO_4 міститься x г кислоти;

$$x = \frac{1000 \cdot 24,5}{250} = 98 \text{ г.}$$

Еквівалент кислоти $E_{H_2SO_4}$ дорівнює $\frac{1}{2} M_M$ (49 г), тобто $C_N = \frac{98}{49} = 2$ (моль/л або моль-екв/л). Якщо використати формулу для розрахунку нормальності, то результат співпадає:

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{24,5}{49 \cdot 0,25} = 2 \text{ моль/л (моль-екв/л)}$$

Приклад 13. У 2 л розчину міститься 12,6 г HNO_3 . Обчислити нормальну концентрацію даного розчину.

Вирішення:

Згідно до формули $C_N = \frac{m}{E \cdot V}$, підставимо значення $m = 12,6 \text{ г}$, $E_{HNO_3} = 63$, $V = 2 \text{ л}$

$$C_N = \frac{12,6}{63 \cdot 2} = 0,1 \text{ моль/л (моль-екв/л)}.$$

Приклад 14. Для нейтралізації 40 мл розчину сульфатної (сірчаної) кислоти було витрачено 24 мл 0,2н. розчину лугу натрій гідроксиду. Визначити нормальність вихідного розчину сірчаної кислоти.

Згідно рівності $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$, нормальність кислоти визначаємо:

$$N_{H_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}} = \frac{0,2 \cdot 24}{40} = 0,12 \text{ моль/л (моль-екв/л)}.$$

4. **Моляльна концентрація (моляльність)** – кількість молей р.р., що приходяться в даному розчині на 1000 г розчинника:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$$

де m_1 – маса р.р., яка приходиться на масу m_2 розчинника в даному розчині, і M – молекулярна маса р.р.

5. **Титр** – кількість грамів р.р. в 1 мл розчину.

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл.}$$

За титром можна розрахувати **нормальність** - $C_N = \frac{T \cdot 1000}{E}$, моль/л, (моль-екв/л),

Титром за речовиною, що визначається ($T_{p.p./p.v.}$) називають кількість речовини (в грамах), яку визначають в 1 мл робочого розчину.

Наприклад, якщо $T(H_2SO_4) = 0,004912$ г/мл, то його титр за $NaOH$ знаходять із пропорції:

$$\begin{array}{lcl} E(H_2SO_4) & \text{—} & E(NaOH) \\ 49,04 \text{ г} & \text{—} & 40,00 \text{ г} \\ T(H_2SO_4) & \text{—} & T(H_2SO_4)/(NaOH) \end{array}$$

$$T(H_2SO_4)/(NaOH) = \frac{T_{H_2SO_4} \cdot E_{NaOH}}{E_{H_2SO_4}} = \frac{0,004912 \cdot 40,00}{49,04} = 0,0040065 \text{ г/мл}$$

тобто 1 мл розчину H_2SO_4 відтитрує 0,0040065 г $NaOH$, а x мл цього ж розчину H_2SO_4 еквівалентні при титруванні 0,0040065· x грамам $NaOH$.

Із наведеного виразу $T_{H_2SO_4/NaOH}$ видно, що другий співмножник (40,00/ 49,04) є відношенням постійних величин. Таке відношення називають **об'ємно-аналітичним фактором** (позначають літерою "F"), який розраховують завчасно для різних речовин.

$$\text{або молярність} - C_M = \frac{T \cdot 1000}{M_M} \text{ моль/л.}$$

Приклад 17. Обчислити титр 0,5 М сірчаної кислоти.

Вирішення:

Молярна маса сульфатної кислоти дорівнює 98 г/моль.

$$T_{H_2SO_4} = \frac{C_M \cdot M_M}{1000} = \frac{0,5 \cdot 98}{1000} = 0,049000 \text{ г/мл.}$$

Приклад 18. Визначити титр децинормального розчину HCl .

Вирішення:

Молярна маса HCl дорівнює 36,5 г/моль.

Оскільки хлоридна (соляна)

кислота одноосновна, її еквівалент буде дорівнювати молярній масі: $E = \frac{M_M}{1} = M_M = 36,5$ г.

$$T_{HCl} = \frac{C_N \cdot E}{1000} \text{ або } \frac{N \cdot E}{1000} = \frac{0,1 \cdot 36,5}{1000} = 0,00365 \text{ г/мл}$$

6. **Мольна частка р.р.** – відношення числа молів даної речовини до суми молів усіх речовин, що містяться в розчині.

Для бінарного розчину:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де x_1, n_1 і x_2, n_2 - відповідно мольні частки та число молів розчинника і розчиненої речовини.

Для двокомпонентного розчину $x_1 + x_2 = 1$, а для багатоконпонентних розчинів $\sum x = 1$.

Серед основних способів переведення неорганічних сполук в розчин можна виділити наступні:

1. Розчинення в рідких розчинниках при нагріванні – наприклад NaNO_3 в воді.
2. Розведення в рідких розчинниках (H_2SO_4 в воді).
3. Сплавлення (при нагріванні до 650°C) – наприклад, 5% розчин оксиду NiO в розплавленому NaPO_3 .

Хімічний склад природних вод і їх деякі фізичні і біологічні властивості можна характеризувати двома групами показників – інтегральними та індивідуальними.

Інтегральні зумовлені наявністю групи речовин у завислому, колоїднодисперсному та розчиненому стані. Найважливіші із них:

- каламутність; прозорість; кольоровість; смак; запах; Eh (окисно-відновний потенціал); питома електропровідність; загальний вміст азоту та фосфору; вміст органічного вуглецю, азоту та фосфору;

- ХСК (хімічне споживання кисню); БСК (біологічне споживання кисню).

Індивідуальні – характеризують концентрації окремих іонів та молекул, наприклад H^+ (рН), молекул розчиненого кисню, іонів Na^+ ; Ca^{2+} ; Cl^- ; HCO_3^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- , NH_4^+ та інших, а також молекул деяких органічних речовин тощо. Загальний вміст важких металів у воді, таких як залізо, мідь, манган, цинк тощо, також відноситься до індивідуальних показників, хоча він є сумою вмісту всіх розчинних та нерозчинних форм кожного металу (аквакатіонів, гідросококомплексів, комплексних сполук з неорганічними та органічними лігандами тощо). До індивідуальних показників вод можна також віднести суму близьких за властивостями органічних сполук одного класу, (наприклад, суму карбонових кислот, альдегідів, кетонів, летких фенолів, гумінових кислот та інших), а також сумарний вміст різних аніонів одного і того ж елемента – фосфатів (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), сульфідів (HS^- , S^{2-}) тощо.

Треба мати на увазі те, що методики визначення індивідуальних інгредієнтів води є більш надійними та інформативними, ніж визначення інтегральних показників. Це зумовлено тим, що в їх основі лежать певні хімічні або фізико-хімічні процеси, які з кількісного боку однозначно характеризуються такими параметрами, як константи рівноваг, константи швидкості реакцій, окислювально-відновні потенціали тощо. А інтегральні показники мають лише відносний характер і не дають можливості визначити концентрацію певного інгредієнта. Через те процеси трансформації хімічного складу природних вод під впливом природних та антропогенних факторів вивчають переважно на основі визначення індивідуальних компонентів, а не на підставі зміни інтегральних показників. Останні використовуються лише в окремих випадках, наприклад, при вивченні процесу змішування морських та прісних вод на підставі вимірювання їх питомої електропровідності або під час процесу змішування вод з різною каламутністю тощо.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3. Хімічне споживання кисню(ХСК)

Теоретичні відомості.

Теоретичне значення хімічного споживання кисню (ХСК) - це кількість кисню або іншого окисника у розрахунку на кисень) у мг/дм³, яка необхідна для повного окиснення органічних речовин, що містяться у пробі води. Такі елементи, як С, Н, S, Р та інші(крім нітрогену), які присутні в органічній речовині, окиснюються до СО₂, Н₂О, Р₂О₅, SO₃, а нітроген у кислому середовищі утворює амоній - іони.

Методи, які використовуються для визначення ХСК, дають результати, близькі до теоретичних значень, однак можливе відхилення в той чи інший бік. Так, наприклад, витрати кисню при спалюванні висушеної проби у потоці кисню з утворенням нітроген (II) оксиду вищі за теоретичні значення ХСК. Якщо окиснення органічної речовини води відбулося не повністю, то результат буде нижчий за ХСК теоретичне. Крім того, при визначенні ХСК разом з органічними сполуками окиснюються також відновники. Їх вміст визначають спеціальними методами і віднімають від знайденого значення ХСК.

На практиці ХСК як теоретичну величину заміняють поняттям окиснюваності.

Окиснюваність – це величина, що характеризує вміст у воді органічних та мінеральних речовин, що окислюються (за певних умов) одним із сильних хімічних окисників. Виражається цей параметр в мг кисню, який використовується для окислення речовин, що містяться в 1 дм³ або в 100 дм³ води.

Окиснюваність є дуже зручним комплексним параметром, що дозволяє оцінити загальну забрудненість води органічними речовинами. Їх склад формується під впливом біохімічних процесів внутрішніх водойм, за рахунок надходження поверхневих та підземних вод, атмосферних опадів, промислових та побутових стічних вод.

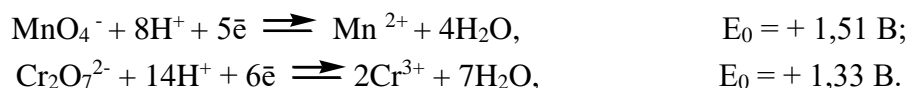
Органічні речовини, що містяться у воді, різноманітні за своєю природою та хімічними властивостями, в тому числі за стійкістю до впливу різних окисників. В залежності від ступеня забруднення вода містить речовини, що окислюються сильними окисниками (перманганатом, дихроматом тощо). В залежності від окисника, який застосовують, розрізняють окиснюваність дихроматну, перманганатну, йодатну, церієву.

Найбільш високий ступінь окислення досягається біхроматним та йодатним методами. У практиці очистки води для природних малозабруднених вод визначають перманганатну окиснюваність, а в більш забруднених водах – як правило, дихроматну окиснюваність.

У водоймищах та водотоках, що зазнають великого впливу господарської діяльності людини, біхроматна окиснюваність використовується у якості контрольного параметру вмісту органічної речовини та якості очищення стічних вод від органічних забруднень.

Всі ці методи визначення величини окиснюваності умовні, тому необхідно точно дотримуватися ходу визначення. Результати, одержані різними методами, можуть відрізнятися для однієї і тієї ж проби внаслідок різного ступеня окиснюваності, яка залежить від властивостей окисника, його концентрації, температури, рН тощо.

Всі ці методи визначення величини окиснюваності умовні, тому необхідно точно дотримуватися ходу визначення. Результати, одержані різними методами, можуть відрізнятися для однієї і тієї ж проби внаслідок різного ступеня окиснюваності, яка залежить від властивостей окисника, його концентрації, температури, рН тощо. Більш повне окислення досягається дихроматом калію. Це пояснюється величиною окисно-відновного потенціалу систем:



Хоча стандартний електродний потенціал системи перманганату калію у кислому середовищі вищий, ніж дихромату, проте на величину реального потенціалу більший вплив справляє рН середовища, що визначається рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисник}]^k \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{відновник}]^l},$$

де: E_0 – стандартний електродний потенціал системи окисник/відновник;

n – кількість електронів, прийнятих окисником;

[окисник], [відновник] – концентрації окисника та відновника в системі, моль/дм³;

[H⁺] – концентрація іонів гідрогену у розчині, г-іон/дм³;

k, l, m – стехіометричні коефіцієнти.

Величина m для системи перманганату дорівнює 8, тоді як для системи дихромату - 14. Отже, за однакової концентрації окисника та відновника концентрація іонів водню в останньому випадку значно більше впливає на редокс-потенціал системи. Тому, застосовуючи більш концентровану кислоту, можна збільшити окисно-відновний потенціал системи.

Можна визначати загальну окиснюваність (величину, яка пропорційна всім органічним та мінеральним речовинам, що окислюються у ході аналізу) та “окиснюваність з поправкою” (величину, яка пропорційна концентрації тільки органічних речовин).

Слід також враховувати, що в поверхневих водах органічні речовини знаходяться в розчиненому, завислому та колоїдному станах. Останній зазвичай окремо не враховують при виконанні масових аналізів, тому розрізняють ще окиснюваність фільтрованих (розчинна органічна речовина) та нефільтрованих (загальний вміст органічних речовин) проб.

Величини окиснюваності природних вод змінюються в межах від часток міліграму до десятків міліграмів у літрі залежно від загальної біологічної продуктивності водойм, ступеня забруднення органічними речовинами і сполуками біогенних елементів – азоту, фосфору, калію; а також впливу органічних речовин природного походження, які надходять з боліт, торф’яників тощо.

Поверхневі води мають вищу окиснюваність, ніж підземні (десяті та соті частки міліграму на 1 дм³). Виключення – води нафтових родовищ та ґрунтові води, які живляться за рахунок боліт. Гірські ріки та озера характеризуються окиснюваністю 1-2 мг О/дм³; рівнинні ріки – 5-12, ріки з болотним живленням – десятки мг О/дм³.

Окиснюваність незабруднених поверхневих вод проявляє достатньо чітку фізико-географічну зональність.

Окиснюваність незабруднених поверхневих вод проявляє достатньо чітку фізико-географічну зональність (табл 3.1).

Окиснюваність закономірно змінюється залежно від сезону. Характер цих змін визначається, з однієї сторони, гідрологічним режимом та надходженням органічних речовин з водозабором, який від нього залежить, а з іншої – гідробіологічним режимом – коливанням інтенсивності процесів життєдіяльності гідробіонтів.

Вода вважається придатною для господарсько-питних цілей, якщо ХСК нижче 5 мг О/дм³. У відповідності до вимог до складу та властивостей води водойм поблизу пунктів

питного водокористування величина ХСК не повинна перевищувати 15 мг О/дм³; в зонах рекреації у водних об'єктах допускається величина до 30 мг О/дм³.

Таблиця 3.1. Фізико-географічна зональність природних вод

Категорія окиснюваності	Величина, мг О/дм ³	Зона
Дуже низька	0 - 2	Високогір'я
Низька	2 - 5	Гірські райони
Середня	5 - 10	Зони широколистяних лісів, степу, напівпустелі та пустелі, тундра
Підвищена	15 - 20	Північна та південна тайга

В програмах моніторингу ХСК використовується як показник, за допомогою якого можна зафіксувати надходження побутових та промислових стічних вод (в тому числі ступеня їх очищення), а також поверхневого стоку. В таблиці наведена характеристика ступеня забрудненості водойм залежно від показника ХСК.

Вода вважається придатною для господарсько-питних цілей, якщо ХСК < 3,0 мг О/дм³ однак для живлення парових котлів вона може мати ХСК < 5,1 мг О/дм³. Для визначення ХСК природних вод запропоновано багато методів, які відрізняються природою окисників та умовами проведення реакції. За хімічною природою окисника розрізняють методи: перманганатний, йодатний, дихроматний та церієвий. Максимальний ступінь окиснення органічної речовини води досягається при застосуванні дихроматного та йодатного методів.

Найбільш поширеним для визначення ХСК стічних вод є дихроматний метод з використанням сульфатної кислоти.

Визначення ХСК треба проводити у свіжовідібраних пробах. Якщо це неможливо, тоді проби консервують, додаючи 2 мл розведеної (1:2) сульфатної кислоти на 100 см³ проби. Проби питних, поверхневих та стічних вод консервують, якщо аналіз не буде проведений протягом 48 годин.

Прискорений дихроматний метод

Цей метод використовують для серійних аналізів з метою контролю за станом води у водоймищі. Результати визначення ХСК можуть бути дещо нижчі за одержані арбітражним методом. Розходження між двома методами можуть бути значними, якщо проби містять речовини, які важко окиснюються (ацетатна кислота, анілін, бензен та інші).

Головна особливість цього методу полягає у використанні надлишку концентрованої сульфатної кислоти. При цьому нагрівання розчину непотрібне, оскільки необхідна температура реакційної суміші досягається за рахунок тепла, що виділяється при змішуванні води з концентрованою сірчаною кислотою.

Обладнання:

1. Штатив.
2. Колби для титрування (250мл).

3. Мірні піпетки (5мл, 10мл, 25 мл).
4. Мірні пробірки.

Реактиви:

1. $K_2Cr_2O_7$ ($c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0,2$ моль/дм³).
2. $HgSO_4$ тв. або насичений розчин
3. H_2SO_4 конц.
4. Сіль Мора ($c(FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 12H_2O = 0,2$ моль/дм³).
5. Індикатор фенілантранілова кислота 0,33 % (0,1 г речовини розчинити в 30 см³ 0,6% р-ну натрій карбонату).

Хід виконання роботи

1. Якщо ХСК води, яку аналізують, у межах 500-4000 мг О/дм³, то на аналіз відбирають 1,00 см³ проби; при вмісті 50-500мг О/дм³ 5,00 см³ проби; понад 4000мг О/дм³ проби розбавляють. Якщо ХСК води нижчий за 50мг О/дм³, то цей метод застосовувати неможливо.

2. У пробу води вводять 2,5 см³ розчину калій дихромату, потім 0,2 г сульфату гідраргірум (II) і додають при перемішуванні концентровану сульфатну кислоту (7,5 см³ на 1,00 см³ проби, 15 см³ на 5,00 см³ проби).

3. Через 2 хв охолоджують розчин до кімнатної температури, додають 100 см³ дистильованої води і титрують надлишок дихромату розчином солі (індикатор фенілантранілова кислота, перехід від синьо- фіолетового до зеленого).

4. Зробити холостий дослід. Відбирають 20 см³ дистильованої води і виконують усі названі вище операції.

5. ХСК, виражене числом мг О/дм³, обчислюють за формулою:

$$c_x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot M \cdot 1000}{V}, \text{ мг О/дм}^3;$$

де: V_1 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування холостого розчину, см³; V_2 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, см³; c - концентрація титрованого розчину солі Мора; V – об'єм проби води, см³; молярна маса еквівалента кисню, $M(1/2O) = 8,00$ г/моль.

Висновок: (написати)

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4. Визначення вмісту нітратів у стічних водах

Присутність нітратних іонів у стічних водах пов'язана із:

- Скидом промислових та побутових стічних вод, особливо після стадії біологічної очистки, коли концентрація нітратів може сягати 50 мг/л;
- Стоком із сільськогосподарських угідь та зі стічними водами зрошуваних полів, на яких застосовуються азотні добрива. Так, з одного гектару зрошуваних земель виноситься за сезон у водні системи 8-10 кг азоту.
- Внутрішньо-водоймищними процесами нітрифікації амонійних іонів у присутності кисню під дією нітрифікуючих молекул;

- Атмосферними опадами, які поглинають оксиди азоту, що утворюються при атмосферних електричних розрядах (концентрація нітратів сягає 0,9-1,0 мг/дм³);

Головними процесами, спрямованими на зниження концентрації нітратів, є споживання їх фітопланктоном та денітрифікуючими бактеріями, які при недостатці кисню використовують кисень нітратів для окислення органічної речовини.

Концентрація нітратів відчутно змінюється за сезонами: мінімальна у вегетаційний період, вона збільшується восени і досягає максимуму взимку, коли при мінімальному споживанні азоту відбувається розклад органічних речовин та перехід азоту із органічних форм у мінеральні. Амплітуда сезонних коливань може бути одним з показників евтрофікації водного об'єкту.

Вміст нітратів нормується також в овочевій та плодово-ягідній продукції сільського господарства (табл. 4.1). Накопичення нітратів спостерігається в таких об'єктах, як правило при застосуванні високих доз аміачної селітри NH₄NO₃.

При тривалому вживанні питної води та харчових продуктів, що містять значні кількості нітратів (від 25 до 100 мг/дм³ за азотом), різко зростає концентрація метгемоглобіну у крові. Дуже тяжко протікає метагемоглобінаемія у немовлят (передусім у тих, яких годують штучними молочними сумішами, приготованими на воді з підвищеними – порядку 200 мг/дм³ – вмістом нітратів) та у людей, які страждають серцево-судинними захворюваннями. Особливо небезпечні у цьому випадку ґрунтові води та криниці, що живляться ними, так як у відкритих водоймах нітрати частково вживаються водними організмами як біогенні сполуки.

Таблиця 4.1. – Величини гранично допустимих концентрацій нітратів для овочів та фруктів [6]

Культура	ГДК, мг/кг	Культура	ГДК, мг/кг
Листкові овочі	2000	Картопля	250
Перець солодкий	200	Капуста рання	900
Кабачки	400	Морква	250
Дині	90	Помідори	150
Кавуни	60	Огірки	150
Виноград столовий	60	Буряк столовий	1400
Яблука	60	Цибуля ріпчаста	80
Груші	60	Цибуля перо	600

Присутність нітрату амонію в концентраціях порядку 2 мг/л не викликає порушення біохімічних процесів у водоймі; підпорогова концентрація цієї речовини, яка не впливає на санітарний режим водойми, - 10 мг/л. Шкідливі концентрації сполук азоту (в першу чергу, амонію) для різноманітних видів риб складають величини порядку сотні міліграмів в 1 л води.

Щодо дії на людину розрізняють первинну токсичність власне нітрат-іону; вторинну, пов'язану з утворенням нітрит-іонів, та третинну, зумовлену утворенням із нітритів та нітрозамінів. Смертельна доза нітратів для людини складає 8-15 г; допустиме добове споживання за рекомендаціями ФАО/ВООЗ – 5 мг/кг маси тіла.

У питній воді ГДК вмісту нітратів рівний 50 мг/дм³ (за NO₃⁻). Також величина ГДК вмісту нітратів стандартів більшості європейських країн та США.

Для визначення нітратів у поверхневих водах рекомендуються методи:

- Фотометричний метод із саліциловою кислотою;
- Фотометричний метод із реактивом Грісса (відновлення до нітритів металічним кадмієм);
- Фотометричне визначення з хромотроповою кислотою;
- Потенціометричне визначення з використанням нітрат-селективного електроду.

Фотометричний метод визначення нітратів із саліциловою кислотою (саліцилатом натрію)

Метод визначення базується на взаємодії нітрат-іонів із саліцилатом натрію в сірчаноокислому середовищі, з утворенням суміші 3-нітросаліцилової і 5-нітросаліцилової кислот, солі яких у лужному середовищі забарвлені в жовтий колір. Світлопоглинання вимірюють при $\lambda = 440$ нм. Використовують кювети з товщиною шару 1 см. Фактори, що можуть впливати на визначення вмісту нітратів та способи їх усунення наведено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. – Сторонні фактори, що можуть впливати на визначення і способи їх усунення

№	Фактори впливу	Усунення
1.	Завислі речовини і кольоровість	а) До 100 см ³ проби додати 0,5 г активованого вугілля, перемішати і фільтрувати через щільний фільтр “синя стрічка”, фільтр промити дистильованою водою або: б) До 100 см ³ проби додати 2 см ³ суспензії гідроксиду алюмінію, перемішати і фільтрувати через фільтр середньої щільності “біла стрічка”, відкинувши 5-10 см ³ фільтрату.
2.	Хлориди, більше 200 мг/дм ³	Розбавлення проби
3.	Залізо, більше 5 мг/дм ³	а) див. 1б; б) осадити розбавленим розчином аміаку (1:10) до лужної реакції і кип’ятити до зникнення аміачного запаху. Гідроксид заліза, який виділився, відфільтрувати, осад на фільтрі промити дистильованою водою і об’єм фільтрату довести до попереднього значення.
4.	Нітрити, більше 2 мг/дм ³	До 20 см ³ проби додати 0,05 г сульфату амонію і випарити насухо на водяній бані.

Відбір проб і попередня обробка проводиться згідно з вимогами [5]. Об’єм проби – не менше 100 см³. Аналіз проводять у день відбору проби. Якщо визначення вмісту в день відбору не проводиться, пробу консервують додаванням концентрованої сульфатної кислоти (на 1 дм³ проби – 1 мл кислоти). Консервована проба може зберігатися не більше 2 діб.

Засоби вимірювання, реактиви та матеріали:

- Фотоколориметр або спектрофотометр, що дозволять вимірювати світлопоглинання при $\lambda = 440$ нм;
- Кювети кварцові з товщиною шару 1 см.

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

Реактиви:

- Стандартний зразок з атестованим вмістом нітрат-іонів 1 мг/см³ ;
- Нітрат калію;
- Квасці алюмокалієві;
- Активоване вугілля БАУ-Е;
- Аміак водний концентрований;
- Сульфат амонію;
- Спирт етиловий;
- Кислота саліцилова чи саліцилат натрію;
- Сульфатна кислота концентрована;
- Гідроксид натрію;
- Тартрат калію-натрію (сегнетова сіль);
- Вода дистильована.

Усі реактиви повинні бути кваліфікації х.ч. або ч.д.а. і не містити домішок нітрат-іонів.

Підготовка до вимірювань

Спектрофотометр чи фотоколориметр, що пройшов державну повірку і дозволяє вимірювати оптичну густину при 440 нм, готують до роботи, як вказано у паспорті.

Приготування розчинів:

Стандартний розчин нітрату калію. Основний розчин готують: 1,631 г нітрату калію (просушеного при 105°C до постійної маси), переносять у мірну колбу на 1 дм³, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, потім доводять до мітки. Або 10 см³ атестованого зразку переносять в мірну колбу на 100 см³ і доводять до мітки дистильованою водою. 1 см³ розчину містить 0,1 мг нітрат-іонів.

Розчин гідроксиду калію і сегнетової солі. 400 г КОН розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, після охолодження доводять об'єм розчину до 1 дм³. 60 г сегнетової солі розчиняють у дистильованій воді, переносять розчин у мірну колбу на 1 дм³, доводять об'єм дистильованою водою до риски.

Розчин саліцилової кислоти (o-оксибензойної) чи саліцилату натрію. 1 г саліцилової кислоти розчиняють у 100 см³ етилового спирту або 0,5 г саліцилату натрію розчиняють в мірній колбі на 100 см³ у дистильованій воді, доводять до мітки.

Суспензія гідроксиду алюмінію. 125 г алюмоамонійних чи алюмокалієвих квасців розчиняють в 1 дм³ дистильованої води, розчин нагрівають до 60°C, поступово додають 55 см³ концентрованого розчину аміаку, перемішують. Відстоюють 1 год., осад відділяють і промивають великою кількістю дистильованої води до повного відділення вільного аміаку (проба з реактивом Несслера).

Побудова градувального графіку

Готують серію розчинів, що містять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/мл нітрат-іонів. До 10 мл аліквотної частини розчину з вказаними концентраціями додають 7-8 крапель сегнетової солі, 1 мл 0,5%-ного розчину саліцилату натрію, випаровують на водяній бані у фарфоровій чашці насухо, охолоджують. Сухий залишок зволожують 1 мл концентрованої H₂SO₄, розтирають сухою скляною паличкою, залишають для розчинення на 10 хв. Додають 5-10 см³ дистильованої води, кількісно переносять розчин у колбу на 50 см³, додають 7 мл розчину гідроксиду натрію, залишають на 10 хв. Забарвлення не повинно змінитися. Фотометрують по відношенню до холостої проби у кюветі на 1 см при довжині хвилі 440 нм.

Виконання вимірювань

Пробу об'ємом 100 см³ обробляють (при необхідності) як вказано вище. Для аналізу тоді використовують фільтрат. Його об'єм може складати 0,5 – 10 см³ залежно від концентрації нітратів у воді. Підготувавши розчин, як описано вище, проводять вимірювання оптичної густини як мінімум тричі. Кювету кожного разу тричі ополіскують досліджуваним розчином.

Розрахунок результатів

Вміст нітратів розраховують за формулою:

$$X = \frac{C \text{ за графіком} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}, \text{ мг/дм}^3;$$

де $V_{\text{проби}}$ – об'єм проби води на аналіз, см³.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5. Контроль якості продукції спиртового бродіння

Методи виявлення фальсифікації алкогольних напоїв

За словами голови правління Українського алкогольного конгресу О. Авдєєва, біля 90% вина, яке продається в Україні, фальсифіковано. Він пояснив, що біля 60% виноробних заводів потребує реконструкції та модернізації, а у виробництво впроваджуються нові порошкові технології. За останні кілька років площі виноградників України значно зменшились – від 400 тис. га (на 1.01.2001) до 87 тис. га, реально площа яка знаходиться у промисловому плодоносінні, не перевищує 50 тис. га.

Хімічний склад алкогольних продуктів

Алкогільні напої містять не менше 9% етилового спирту C_2H_5OH . Їх отримують шляхом повного чи «перерваного», зброджування цукровмісної сировини або розбавлення спирту водою. Окремі групи цих напоїв одержують з використанням смакових чи ароматичних добавок або екстрактів з рослинної сировини. В Росії та Україні спирт вищого ступеня очищення виробляють із зерна або картоплі. Спирт класу "Екстра" і "Люкс" - тільки з кондиційного зерна. Сировина подрібнюється і розварюється, в одержану масу додають дріжджі, після чого починається процес бродіння:



Одержану суміш поміщають у ректифікаційну колону, де після багатократного випаровування і конденсації одержують очищений від домішок спирт. Виробити абсолютний, 100%-ний спирт практично неможливо, в ньому завжди присутня певна кількість домішок. Одержаний спирт розбавляють водою, очищають активованим вугіллям і додають інгредієнти згідно рецептури даного сорту горілки: лимонну кислоту, оцтову кислоту, цукор, мед, маточне молочко, сухе молоко тощо.

Важливу роль у виробництві горілки відіграє вода. Для того, щоб її пом'якшити та очистити, воду пропускають через складну систему фільтрів: піщаних, катіонообмінних, установки мембранного типу. Основна відмінність технології водопідготовки для виробництва горілки в країнах СНД та Україні, полягає в тому, що для досягнення низької твердості води (видалення солей твердості) її практично ніколи не кип'ятять та дистилують, як це прийнято в інших країнах (США, Фінляндії, Німеччині та ін.). Завдяки цьому зберігається природний смак та присмак води, що надає горілці специфічних властивостей та певної індивідуальності. Класична рецептура горілки не дозволяє використовувати будь-які ароматизатори, стабілізатори тощо. Напої, до складу яких входять вказані інгредієнти, потрібно називати особливими горілками, настоянками, наливками тощо.

Суттєво впливає на пом'якшення різкого смаку і запаху, що властиве етиловому спирту-ректифікату, очистка водно-спиртової суміші. Для цього горілку фільтрують через відмитий зернистий кварцовий пісок, відстоюють для виділення мінеральних осадів, фільтрують через активоване вугілля і перед розливом пропускають через піщаний фільтр. Швидкість фільтрації, особливо через активоване вугілля, має велике значення для якості горілки. При контакті горілки з активованим вугіллям частково адсорбуються сивушні масла (25-40% загальної кількості в горілці), оцтовий альдегід CH_3CHO (10-17%) і частково етиловий спирт. Проходить також часткове окислення етилового спирту киснем, який міститься в порах вугілля, до органічних кислот з наступним утворенням складних ефірів, ацеталів. При цьому міцність горілки знижується на 0,1-0,2% (об'ємн.), покращується її смак та аромат. Чим повільніше фільтрується горілка і чим довше вона взаємодіє з вугіллям, тим вища якість готового продукту. Класифікація алкоголю та лікєро-горілочаних виробів за вмістом домішок наведена в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 - Вміст домішок у горілчаних напоях різного походження

Класифікація	Альдегіди	Сивушні масла	Метиловий спирт	Складні ефіри
	Концентрація (мг/дм ³)			
Горілки вищої якості *	1	3	100	18
Горілки середньої якості *	4	8	300	30
Самогон	500	1500-1700	1000	700
Віскі: шотландське, ірландське, англійське	100-500	2000-5000	500-700	500-2500
Джин	50-400	1500-3000	500-700	500-2500
Шнапс	700-1000	2000-3000	1000-1200	1000-3000
Коньяк ***	100-500	1500-5000	150	500-2500
Коньяк *****				

* Значення (за Межгосударственный стандарт ГОСТ 5363-93). Водка. Правила приемки и методы анализа. Введен с 01.01.97.

Залежно від сировини, яка використовується, всі алкогольні напої ділять на наступні групи:

- Спирт етиловий харчовий;
- Горілка;
- Лікери та наливки;
- Вина - виноградні та плодово-ягідні;
- Коньяки;
- Ром, віскі, бренді, джин тощо.

Методи фальсифікації

Для вказаних груп алкогольних напоїв існують загальні та специфічні способи фальсифікації (табл. 5.2).

Шкоду для здоров'я в основному наносить фальсифікація шляхом часткової чи повної заміни харчового етилового спирту технічним, що містить багато сивушних масел, оцтового альдегіду, метилового спирту, фурфуролу тощо.

Таблиця 5.2. - Методи і засоби фальсифікації алкогольної продукції, методи їх виявлення

Найменування	Методи і способи
<i>Загальні засоби і методи</i>	
Алкогольні напої	Технічний спирт: повна чи часткова заміна. Вода: розбавлення, повна заміна
<i>Специфічні засоби і методи</i>	
Лікери та наливки	Застосування специфічних барвників та синтетичних ароматизаторів
Вина	<ul style="list-style-type: none"> • Розбавлення більш дешевим вином. В результаті змінюється інтенсивність кольору, насиченість букету, знижується міцність. Такі вина намагаються виправити, додаючи штучні барвники, цукор, спирт. • Галізація – додавання води та спирту у кислі вина для виправлення смаку. • Петиотизація – настоювання і бродіння цукристого сиропу на вижимках винограду. Букет та колір ідентичний натуральному вину. • Шеелізація - додавання гліцерину для зниження кислотності, гіркоти, для посилення солодкості та для зупинки процесу бродіння. • Шапталізація – сушло обробляють лугом з наступним додаванням цукру до або після бродіння. • Внесення консервантів для збільшення строків зберігання. • Підфарбовування вина за допомогою барвників. Для цього використовують природні (ягоди та сік бузини, чорниці, водний буряковий настій тощо) та синтетичні (анілінова, нафталінова, антраценова фарби, індигокармін, фуксин). • Підробка букета з допомогою внесення складних ефірів або сухих квітів винограду. • Порухення технологічних процесів (за сортові вина видають купажні). <p>Штучні (порошкові) вина, виготовлені без виноградного соку шляхом змішування води, дріжджів, цукру, виннокислого калію, винної чи лимонної кислоти, таніну, гліцерину, етилового спирту та енантового ефіру. Даний продукт видається за виноградне вино.</p>
Коньяки	<ul style="list-style-type: none"> • Заміна напоєм з невеликим строком витримування. Заміна спиртовим настоєм чаю. Підфарбовування коньячного спирту настоєм чаю. Заміна спиртової настойки на рослинній сировині з підвищеним вмістом дубильних речовин (дубова стружка, шкаралупа грецьких горіхів тощо).

Методи виявлення фальсифікацій

Наявність технічного етилового спирту можна виявити органолептичним, фізичним та хімічним методами.

Органолептичним методом визначають смак та запах алкогольних напоїв. Наявність сторонніх сивушних присмаків та запахів може свідчити про те, що напій небезпечний.

Невеликі, але небезпечні кількості домішок цим методом непрофесіоналу виявити важко.

Найбільш достовірні – фізичні та хімічні методи. В спеціалізованих лабораторіях найдостовірніші дані одержують за допомогою рідинних та газопо-рідинних хроматографів.

Найпростіші якісні визначення:

- розбавлення водою або повна заміна водою прозорих напоїв – визначається органолептично лише при значній заміні натурального напою водою, для чого потрібно відкривати тару. Виключення складають лише ігристі та шипучі світлі вина, фальсифікація яких шляхом заміни водою легко виявляється при перемішуванні вмісту в закритій пляшці. При цьому вина зразу ж виділяються пухирці газу та утворюється піна.

При незначному розбавленні (менше 30% маси продукту) використовують фізичний метод – з допомогою денсиметра або спиртометра. В табл. 5.3 наведені дані про густину водних розчинів етилового спирту.

Однак зниження вмісту спирту не завжди є результатом фальсифікування, це може бути наслідком випаровування спирту з негерметичної тари, що не впливає на безпеку продукту.

Для лікерів та наливок найбільш часті випадки технологічної фальсифікації, коли натуральну сировину (плоди, трави, корінці, ароматні цукри тощо) замінюють синтетичними ароматизаторами, підсолоджувачами, барвниками, гліцерином тощо (дозволені до використання барвники та консерванти наведено у Додатку 5).

Багато із цих заміників відносяться до харчових добавок і не мають потенційної небезпеки, якщо не перевищуються допустимі норми. Однак відсутність даної інформації або дезінформація (наприклад, зображення на етикетках натуральних плодів) змушує віднести такі напої до фальсифікованих.

Таблиця 5.3 - Густина водних розчинів етилового спирту

Густина, г/см ³	Вміст спирту, %		Густина, г/см ³	Вміст спирту, %	
	За масою	За об'ємом		За масою	За об'ємом
0,9858	8,1	10	0,9481	35,2	42
0,9792	13,0	16	0,9448	37,0	44
0,9752	16,3	20	0,9413	38,8	46
0,9712	19,6	24	0,9339	42,5	50
0,9669	23,0	28	0,9259	46,3	54
0,9647	24,7	30	0,9131	52,2	60
0,9623	26,4	32	0,9040	56,2	64
0,9571	29,9	36	0,8945	60,3	68
0,9542	31,6	38	0,8846	64,6	72
0,9512	33,4	40	0,8743	69,0	76

Методи виявлення синтетичних барвників:

1. Базується на зміні рН середовища шляхом додавання будь-якого лужного реагенту (лугу, аміаку тощо) в об'ємі, що перевищує об'єм напою. При зміні рН натуральні барвники

червоного, синього, фіолетового кольорів (антоціани) змінюють забарвлення: червоний – на брудно-синій; синій та фіолетовий – на червоний та бурий.

Забарвлення синтетичних барвників в лужному середовищі не змінюється.

Напої жовтого, оранжевого та зеленого кольорів після додавання лугу слід прокип'ятити. Натуральні барвники (каротин, каротиноїди, хлорофіл) знебарвлюються, зелений стає буро- або темно-зеленим.

Синтетичні ароматизатори, якщо вони приготовані на масляній основі, можна виявити при розтиранні кількох крапель напою між пальцями. При цьому у кінці розтирання, коли випаровуються спирт та вода, виникає відчуття маслянистості.

Цей метод непридатний у випадку, коли ароматизатори приготовлені на спиртовій основі.

2. Для виявлення синтетичного барвника наливають вино у невелику колбу, закривають колбу пробкою, повністю занурюють колбу у більшу ємкість із водою, виймають пробку. Якщо вміст колби не змішується з водою – вино натуральне. Якщо у воду починають перетікати забарвлені струмочки та опускаються на дно колби – вино фальсифіковане. Чим швидше змішуються рідини, тим більше у вині домішок.

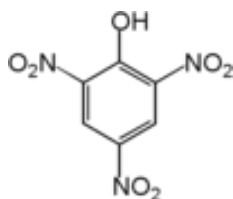
3. Якщо гліцерин налити у натуральне вино (у відношенні 1:5 по масі), він опускається на дно колби і залишається безбарвним. Якщо вино забарвлене синтетичними барвниками, то гліцерин забарвлюється у фіолетовий, червоний або світло-жовтий колір.

Відкриття анілінових барвників у вині

Приготувати 2 смужки фільтрувального паперу шириною 5-6 см. Одну смужку змочити желатиною (для цього опустити в 20% розчин желатини, потім висушити). Занурити обидві смужки паперу в досліджуване вино на половину довжини. Через 3 хв. смужки виймають і швидко промивають в холодній воді (5 с). В присутності анілінових барвників обидві смужки забарвляться в яскраві кольори. Для порівняння треба відмітити, що чисті білі і старі червоні вина майже не дають забарвлення. Молоді червоні вина дають характерне синьо-фіалкове забарвлення.

Метод виявлення фальсифікації пива:

Щоб переконатися, що гіркота у пиві натурального, а не синтетичного походження, достатньо додати до пива небагато оцтової кислоти. При цьому у рідині зразу випадає осад. Це осаджується компонент хмелю, який надає пиву гіркоти. Далі додають CH_3COOH до повного осадження, дають суміші відстоятися. Потім пробують невелику кількість фільтрату. Якщо він втратив гіркий смак – то домішок в ньому не було. Якщо гіркота залишилася – вона штучного походження, наприклад, за рахунок додавання пікринової кислоти



(2,4,6-тринітрофенолу) – токсичної сполуки жовтого кольору або гірких настоїв трав – полину.

Для того, щоб виявити навіть невеликі кількості пікринової кислоти, достатньо провести таку пробу: прокип'ятити у пиві шматок чистої білої вовняної чи бавовняної тканини протягом 10 хв., а потім тканину добре промити у холодній воді. Якщо залишається жовте забарвлення тканини, таке пиво краще не вживати.

Додаток 5

Барвники і консерванти

Позначення	Англійська назва	Українська назва
1	2	3
БАРВНИКИ		
E-100	Curcumin	Куркуміни
E-101	(i) Riboflavin, (ii) Riboflavin-5'-Phosphate	(i) Рибофлавін; (ii) Натрієва сіль рибофлавін-5-фосфата;
E-102	Tartrazine	Тартразин
E-103**	Alkanet	Алканет, алканін
E-104	Quiniline Yellow	Жовтий хіноліновий
E-107**	Yellow 2 G	Жовтий 2 G
E-110	Sunset Yellow FCF, Orange Yellow S	Жовтий "сонячний захід" FCF, оранжево-жовтий S
E-120	Cochineal, Carminic Acid, Carmines	Кошеніль, кармінова кислота, карміни
E-121*	Citris Red 2	Цитриновий червоний 2
E-122	Azorubine, Carmoisine	Азорубін, Кармуазін
E-123*	Amaranth	Амарант
E-124	Ponceau 4R, Cochineal Red A	Понсо 4R (пунцовий 4R)
E-125**	Ponceau SX	Понсо SX
E-127**	Erythrosine	Ерїтрозин
E-128**	Red 2G	Червоний 2G
E-129	Allura Red AC	Червоний чаруючий AC
E-131	Patent Blue V	Синій патентований V
E-132	Indigotine, Indigo carmine	Індіготин, індігокармін
E-133	Brilliant Blue FCF	Синій блискучий FCF
E-140**	Chlorophyllis and Chlorophyllins (i) Chlorophylls(ii)	(i) Хлорофіли та (ii) хлорофіліни
E-141	Copper Complexes of Chlorophylls (i) and Chlorophyllins (ii)	(i) Мідні комплекси хлорофілів та (ii) хлорофілінів
E-142	Greens S	Зелений S
E-143	Fast Green FCF	Зелений міцний FCF
E-150a	Plain Caramel	Цукровий колер I простий (карамель проста)
E-150b	Caustic Sulphite Caramel	Цукровий колер II, одержаний за "лужно-сульфітною" технологією

1	2	3
E-150c	Ammonia Caramel	Цукровий колер III, одержаний за "аміачною" технологією
E-150d	Sulphite Ammonia Caramel	Цукровий колер IV, одержаний за "аміачно-сульфітною" технологією
E-151	Brilliant Black BN, Black PN	Чорний блискучий BN, чорний PN
E-152	Carbon Black (hydrocarbon)	Вугілля
E-153**	Vegetable Carbon	Вугілля рослинне
E-154**	Brown FK	Коричневий FK
E-155**	Brown HT	Коричневий HT
E-160a	Carotenes: (I) Beta-Carotene (Synthetic) Natural Extracts (II)	Каротини: (I) бета-каротин синтетичний; (II) екстракти натуральних каротинів
E-160b	Annatto; Bixin, Norbixin	Аннато, біксін, норбіксін
E-160c	Paprika extract, Capsanthin, Capsorubin	екстракт паприки, капсантін, капсорубін
E-160d**	Lycopene	Лікопін
E-160e	Beta-apo-8'-carotenal (C 30)	Бета-апо-8-каротиновий альдегід (C 30)
E-160f**	Ethyl ester of beta-apo-8'-carotenic Acid (c 30)	Етиловий ефір Бета-апо-8-каротинової кислоти (C 30)
E-161a	Flavoxanthin	Флавоксантин
E-161b	Lutein	Лутеїн
E-161c	Cryptoxanthin	Криптоксантин
E-161d	Rubixanthin	Рубіксантин
E-161e	Violoxanthin	Віолоксантин
E-161f	Rhodoxanthin	Родоксантин
E-161g	Canthaxanthin	Кантаксантин
E-162	Beetroot Red, Betanin	Буряковий червоний, бетанін
E-163	Anthocyanins	Антоціани
E-164	Saffron	Шафран
E-166**	Sandalwood	Сандалове дерево
1	2	3
E-170	Calcium Carbonates	Карбонати кальцію
E-171	Titanium Dioxide	Діоксид титану
E-172	Iron Oxydes and Hydroxides	Оксиди та гідроксиди заліза
E-173**	Aluminium	Алюміній
E-174**	Silver	Срібло
E-175**	Cold	Золото
E-180**	Lithol Rubine BK	Рубіновий літол BK
E-181	Tannins, Food Grade	Танніни, харчової якості
E-182**	Orchil	Орсейл, орсин

КОНСЕРВАНТИ

Позначення	Англійська назва	Українська назва
1	2	3
E-200	Sorbic Acid	Сорбінова кислота
E-201	Sodium Sorbate	Сорбат натрію
E-202	Potassium Sorbate	Сорбат калію
E-203	Calcium Sorbate	Сорбат кальцію
E-209**	Heptyl p-hydroxybenzoate	Пара-гідроксибензойної кислоти гептиловий ефір
E-210	Benzoic Acid	Бензойна кислота
E-211	Sodium Benzoate	Бензоат натрію
E-212	Potassium Benzoate	Бензоат калію
E-213**	Calcium Benzoate	Бензоат кальцію
E-214**	Ethyl p-hydroxybenzoate	Пара-гідроксибензойної кислоти етиловий ефір
E-215**	Sodium Ethyl p-hydroxybenzoate	Пара-гідроксибензойної кислоти етилового ефіру натрієва сіль
E-216**	Propyl p-hydroxybenzoate	Пара-гідроксибензойної кислоти пропілового ефір
E-217**	Sodium Propyl p-hydroxybenzoate	Пара-гідроксибензойної кислоти пропілового ефіру натрієва сіль
E-218**	Methyl p-hydroxybenzoate	Пара-гідроксибензойної кислоти метилового ефір
E-219**	Sodium Methyl p-hydroxybenzoate	Пара-гідроксибензойної кислоти метилового ефіру натрієва сіль
E-220	Sulphur Dioxide	Діоксид сірки
E-221	Sodium Sulphite	Сульфіт натрію
E-222	Sodium Hydrogen Sulphite	Гідросульфит натрію
E-223	Sodium Metabisulphite	Піросульфит натрію
E-224	Potassium Metabisulphite	Піросульфит калію
E-225**	Potassium Sulphite	Сульфит калію
E-226**	Calcium Sulphite	Сульфит кальцію
E-227**	Calcium Hydrogen Sulphite	Гідросульфит кальцію
E-228**	Potassium Hydrogen Sulphite	Гідросульфит (бісульфит) калію
E-230**	Biphenyl, Diphenyl	Біфеніл, діфеніл
E-231**	Orthophenyl Phenol	Ортофенілфенол
E-232**	Sodium Orthophenyl Phenol	Ортофенілфенол натрію
E-233**	Thiabendazole	Тіабендазол
E-234	Nisin	Нізін
E-235	Natamycin (Pimaricin)	Натаміцин (пімаріцин)
E-236	Formic Acid	Мурашина кислота
E-237**	Sodium Formate	Форміат натрію
E-238**	Calcium Formate	Форміат кальцію

1	2	3
E-239	Hexamethylene Tetramine	Гексаметилентетрамін
E-240*	Formaldehyde	Формальдегід
E-241**	Gum Guaicum	Гваякова смола
E-242	Dimethyl Dicarboxylate	Диметилкарбонат
E-249	Potassium Nitrite	Нітрит калію
E-250	Sodium Nitrite	Нітрит натрію
E-251	Sodium Nitrate	Нітрат натрію
E-252**	Potassium Nitrate	Нітрат калію
E-260	Acetic Acid	Оцтова кислота
E-261	Potassium Acetate	Ацетат калію
E-262	Sodium Acetates: (I) Sodium Acetate (II) Sodium Hydrogen Acetate (Sodium Diacetate)	Ацетати калію: ацетат натрію, гідроацетат натрію (діацетат натрію)
E-263**	Calcium Acetate	Ацетат кальцію
E-264**	Ammonium Acetate	Ацетат амонію
E-265	Dehydroacetic Acid	Дегідрооцтова кислота (оцтовий альдегід)
E-266	Sodium Dehydroacetate	Натрієва сіль дегідрооцтової кислоти
E-270	Lactic Acid	Молочна кислота
E-280	Propionic Acid	Пропіонова кислота
E-281**	Sodium Propionate	Пропіонат натрію
E-282**	Calcium Propionate	Пропіонат кальцію
E-283**	Potassium Propionate	Пропіонат калію
E-284#	Boric Acid	Ворна кислота
E-285#	Sodium Tetraborate (Borax)	Тетраборат натрію (бура)
E-290	Carbon Dioxide	Діоксид вуглецю
E-296	Malic Acid	Яблучна (малонова) кислота
E-297	Fumaric Acid	Фумаринова кислота

* - речовина входить до списку харчових добавок, заборонених до застосування у харчовій промисловості;

** - речовина входить до списку харчових добавок, що не мають дозволу до застосування у харчовій промисловості;

- речовина не згадана у документації.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6. Контроль продукції з хлібних дріжджів на кислотність

Кислотність хліба залежить в основному від наявності молочної і оцтової кислот, що утворюються при бродінні тіста. Нормальна кислотність надає йому приємного смаку і сприяє кращому засвоєнню. Хліб з високою кислотністю (перекислий) – несмачний і може бути шкідливим для здоров'я. Крім того кислий хліб є добрим середовищем для розвитку мікроскопічних грибів, що потрапляють з повітря.

Кислотність хліба виражають у градусах кислотності, об'єм розчину луку (см³, мл) з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л, що витрачається на нейтралізацію кислот,

які містяться в м'якушці хліба масою 100 г, відповідає кількості градусів кислотності хліба. За встановленими нормами кислотність правильно випеченого хліба дорівнює 9 - 11 градусів кислотності.

Метою роботи є:

Дослідження величини відхилення кислотності досліджуваного хліба від державних стандартів.

Обладнання:

Бюретка, піпетка, мірні колби (50 см³), штатив для закріплення, 3 конічні колби для титрування, промивалки, терези, бюкси, ексикатор, банка для відходів.

Реактиви:

NaOH водн (с = 0,1 моль/л), фенолфталеїн, щавлева кислота крист. (х.ч.), дистильована вода, хліб.

Хід роботи:

1. Для визначення кислотності хліба чи хлібного виробу відбирають середню пробу хліба чи хлібного виробу. Для цього відрізають із середини виробу шматок масою 20 г, зрізають скоринку і підскоринковий шар загальною товщиною близько 1 см, а м'якушку беруть на аналіз.

2. Зважити наважку хліба - 20 г),

а) маса порожньої чашки -

б) маса чашки з хлібом -

в) маса хліба –

Приготувати витяжки кислот із хліба.

Наважку хліба поміщають в суху конічну колбу об'ємом 500 см³ (або пляшку з широкою шийкою і добре підігнаною пробкою). У мірну колбу на 200 см³ наливають до риски дистильованої води кімнатної температури і близько 50 см³ цієї води переливають у пляшку з хлібом.

Хліб швидко розтирають скляною паличкою з гумовим накінецьником доти, поки утвориться однорідна маса без помітних шматочків розтертого хліба. В одержану однорідну масу з мірної колби виливають решту води. Колбу (чи пляшку) щільно закривають пробкою, вміст її енергійно збовтують протягом 2 хв і залишають стояти при кімнатній температурі на 10 хв. Потім знову збовтують суміш протягом 2 хв і залишають її стояти ще 8 хв. Рідину обережно декантують крізь густе сито або марлю у сухий стакан.

6. Підготувати розчини до титрування.

а) у три конічні колби на 100 см³ переносять піпеткою по 10 см³ одержаного розчину витяжки кислот із хліба, додають по 1-2 краплі фенолфталеїну і перемішують.

б) у бюретку заливають стандартний розчин натрій гідроксиду.

7. Проведення титрування.

Вміст кожної колби по черзі титрують з бюретки розчином натрій гідроксиду до одержання світлорожевого забарвлення, яке не зникає при стоянні протягом 1 хв. Знаходять середній об'єм розчину натрій гідроксиду, який витрачається на титрування аліквоти витяжки кислот.

6. Виконання обчислення кислотності хліба.

Обчислення ведуть за формулою:

$$x (X) = \frac{c(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH}) * 200 * 5}{10}$$

Де: $x (X)$ – градуси кислотності хліба;

$c(\text{NaOH})$ – молярна концентрація еквівалента розчину натрій гідроксиду, моль/дм³;

$V(\text{NaOH})$ – середній об'єм розчину натрій гідроксиду, який витрачено на титрування аліквоти витяжки кислот, см³;

5 - коефіцієнт для перерахування на 100 г наважки хліба;

200 – об'єм дистильованої води, який взято для обробки наважки хліба;

10 - об'єм рідини, який взято для одного титрування, см³.

Висновок:

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7. Визначення вмісту аскорбінової кислоти у фруктових напоях

Теоретичні основи

Аскорбінову кислоту (вітамін С) додають у напої для підкислення. Кількісне визначення аскорбінової кислоти засновано на її відновних властивостях. При взаємодії з йодом вона окислюється до дегідроаскорбінової кислоти:



Висока концентрація аскорбінової кислоти в напоях перешкоджає взаємодії йоду з іншими відновниками, наприклад, із глюкозою, фруктозою, амілазою.

Для визначення аскорбінової кислоти застосовують метод зворотного титрування: до аналізованої проби додають надлишок розчину йоду, залишок йоду, який не вступив у реакцію з аскорбіновою кислотою титрують розчином натрій тіосульфату.

Мета роботи: методом зворотного йодометричного титрування визначити вміст аскорбінової кислоти в напоях.

Прилади, посуд і реактиви

Бюретка ємністю 25 чи 50 см³.

Піпетки Мора ємністю 5 і 20 см³ – по 1 шт.

Конічні колби для титрування ємністю 100 см³ – 2 шт.

Мірні циліндри ємністю 10 і 20 см³ – по 1 шт.

Лійка діаметром 3 см.

Годинникове чи покривне скло.

Промивалка з дистильованою водою.

Розчин сульфатної кислоти, $w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 20.

Розчин йоду, $c(1/2I_2) = 0,02$ моль/дм³.

Розчин калій йодиду з масовою часткою 10 %.

Розчин крохмалю з масовою часткою 0,5 %.

Стандартний розчин дикалій дихромату $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,02000$ моль/дм³.

Стандартизований розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5)

$c(Na_2S_2O_3) = 0,02$ моль/дм³.

Порядок виконання роботи

I. Приготувати 50 г розчину сульфатної (VI) кислоти з w(%)20 методом розведення з розчину наявного у лабораторії.

II. Приготувати стандартний розчин калій дихромату з $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,02000$ моль/дм³ з фіксаналу.

III. Приготувати 100 см³ розчину KI з масовою часткою 10%.

IV. Приготувати 50 см³ розчину крохмалю з масовою часткою 0,5%.

V. Приготувати та стандартизувати розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5) з $c(Na_2S_2O_3) = 0,02$ моль/дм³ за розчином дикалій дихромату.

1. Приготування розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5) з молярною концентрацією речовини еквівалента $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \approx 0,02$ моль/дм³.

1) Складання рівняння реакції взаємодії тіосульфат-іону з йодом йонно-електронним методом.

2) Розрахунок факторів еквівалентності речовин $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ і I_2 та молярної маси еквівалентів цих речовин.

3) Розрахунок наважки кристалогідрату динатрій тіосульфату для приготування 100 см³ 0,02 н. розчину.

4) Взяття наважки динатрій тіосульфат-вода (1/5).

5) Розчинення наважки водою в мірній колбі об'ємом 100 см³.

2. Стандартизація приготовленого розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)

1) Складання рівняння реакції взаємодії калій йодиду з дикалій дихроматом в кислому середовищі (H_2SO_4) йонно-електронним методом.

2) Розрахунок фактору еквівалентності речовини дикалій дихромату.

3) Запис рівняння матеріального балансу для стандартизації розчину динатрій тіосульфат-вода(1/5) за розчином дикалій дихромату (титрування замісника).

4) Стандартизація приготовленого розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)

В бюретку: стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5).

В колбу для титрування :

$V_a(K_2Cr_2O_7) = \dots\dots\dots$, см³ (відміряємо аліквотною піпеткою);

$V(20\% H_2SO_4) = 20$ см³ (відміряємо циліндром);

$V(10\% KI) = 10$ см³ (відміряємо циліндром).

Закрити колбу склом і на 5-7 хвилин залишити в темному місці. Йод, що виділився, відтитруємо стандартним розчином динатрій тіосульфату до солом'яно-жовтого кольору, додаємо 3 - 5 крапель індикатора крохмалю і титруємо до зникнення синього забарвлення розчину. (Титрування можна проводити і без індикатора).

- 4) Розрахунок характеристики робочого розчину динатрій тіосульфат -вода (1 /5) :
 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

VI. Приготування 100 см³ робочого розчину йоду та його стандартизація за стандартизованим розчином Na₂S₂O₃.

1.Складання рівняння реакції взаємодії йоду з Na₂S₂O₃·5H₂O. Визначення фактору еквівалентності йоду.

2. Розрахунок наважки йоду.

3. Взяття наважки та приготування робочого розчину I₂.

Титрування:

В бюретку: робочий розчин йоду.

В колбу: стандартизований розчин Na₂S₂O₃·5H₂O і 1-2 см³ індикатора.

Титрують до зникнення синього забарвлення розчину.

5. Розрахунок молярної концентрації розчину йоду за рівнянням матеріального балансу.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(1/2\text{I}_2)$$

8. Визначення аскорбінової кислоти у фруктових напоях.

1. У колбу для титрування поміщають 20,00 см³ фруктового напою, додають 3-4 см³ розчину сульфатної кислоти, мірною піпеткою вводять 5,00 см³ стандартизованого розчину йоду, колбу прикривають склом.

2. Впродовж 5 хв. аскорбінова кислота окислюється, потім надлишок йоду відтитрують розчином натрій тіосульфату до переходу бурого забарвлення в ясно-жовте. Додають розчин крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення розчину. Виконують два титрування. Розраховують середній об'єм титранта, витрачений на титрування.

3. Вміст аскорбінової кислоти – 20 см³ напою (*m*, г) обчислюють за формулою:

Молярна маса еквівалента аскорбінової кислоти $M(1/2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 88$ г/моль.

5. Визначити вміст аскорбінової кислоти у мг/дм³ та %.

VIII. Висновки роботи (написати).

Analytical methods for controlling the content of heavy metals in sewage sludge

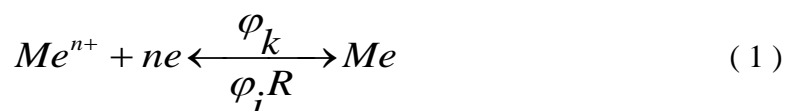
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8. Метод інверсійно-хронопотенціометричного визначення вмісту важких металів у продукції біоконверсії рослинної сировини, органо-мінеральних добривах.

Теоретичні основи методу інверсійної хронопотенціометрії

Вимірювання масової концентрації свинцю, міді, цинку та кадмію у питних, природних поверхневих, підземних та очищених стічних водах виконують методом інверсійної хронопотенціометрії (далі – ІХП)

Принцип ІХП вимірювань

Метод інверсійної хронопотенціометрії заснований на електрохімічному концентруванні металу, що визначається на індикаторному електроді, і подальшому його розчиненні при заданому опорі у ланцюзі окислення. Загальне рівняння електрохімічної інверсії:



де: Me^{n+} – іони металу у розчині;

ne – кількість електронів;

φ_i, φ_k – потенціал інверсії і потенціал концентрування, відповідно;

R – опір е ланцюзі окислення;

Me – відновлений елементний стан металу на електроді.

Електрохімічна інверсія здійснюється у ланцюзі, який представлено на рис.1:

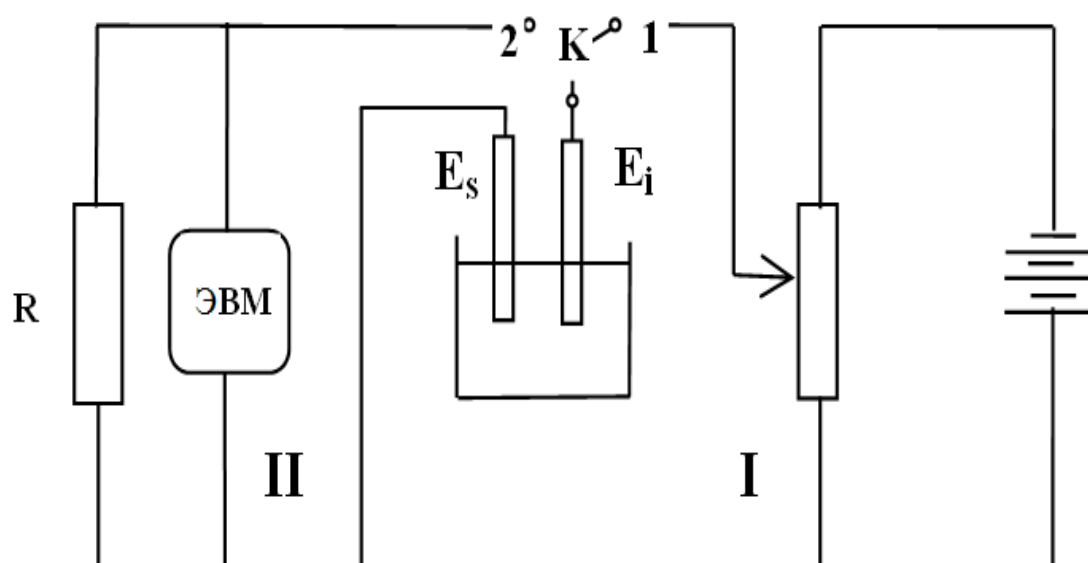


Рис. 1 – Схема інверсійно-хронопотенціометричного методу

У ланцюзі «I» при замкнутому «К» у положенні «1» здійснюється процес концентрування металу, що визначається на індикаторному «Еі» електроді при заданому потенціалі, тобто реакція з рівняння (1) протікає зліва направо. Після закінчення часу концентрування тумблер «К» перемикається в положення «2» і у ланцюзі «II» здійснюється процес електророзчинення накопленого металу, тобто реакція із рівняння (1) протікає справа наліво.

Діаграму процесу розчинення металу у залежності від опору у ланцюзі розчинення представлено на рис. 2.

Якщо опір у ланцюзі окислення невеликий, то процес розчинення здійснюється дуже швидко і потенціал миттєво падає до "0" (крива I).

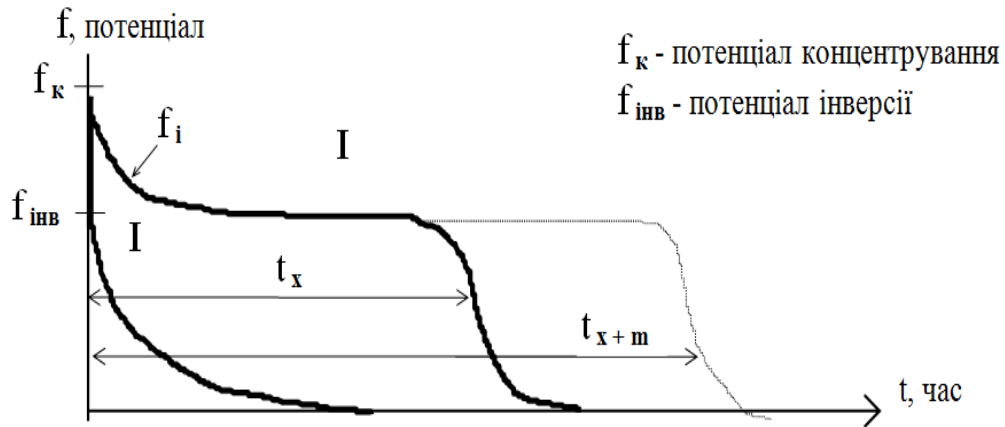


Рис. 2 – Діаграма розчинення металу у залежності від опору у ланцюзі окислення

Однак, якщо у ланцюзі розчинення є опір порядку 20-100 кОм, потенціал f падає до значення f_k і залишається постійним протягом часу, при якому на індикаторному електроді знаходиться накопичений метал. Як тільки весь метал іде із індикаторного електрода в розчин значення потенціалу $f_{инв}$ падає до "0" або до будь-якого заданого значення. Час, протягом якого $f_{инв}$ зберігає постійне значення, пропорційний концентрації досліджуваного металу на індикаторному електроді, а при стандартних умовах концентрування, прямо пропорційний концентрації Me^{n+} у розчині.

На основі аналізу теорії Нернста отримано рівняння, яке зв'язує тривалість інверсії τ_i з концентрацією іонів металу $C_{Me^{n+}}$, який визначається у розчині, заданим потенціалом інверсії φ_i та часом електролітичного концентрування t_k :

$$\tau_i = \frac{nFDSRC_{Me^{n+}}t_k}{\varphi_i\delta}, \quad (2)$$

де τ_i - тривалість інверсії;

n – валентність металу;

F – число Фарадея;

D – коефіцієнт дифузії іонів металу Me^{n+} у розчині;

S – поверхня індикаторного електроду;

R – опір в ланцюгу окислення;

$C_{Me^{n+}}$ – концентрація іонів металу в розчині;

t_k - час електролітичного концентрування;

φ_i - потенціал інверсії;

δ - товщина подвійного електричного шару.

Оскільки вираз $\frac{nFDS}{\delta} = \text{const} = k$, є константою, отримуємо спрощене основне

аналітичне рівняння методу ІХП:

$$\tau_i = \frac{kRC_{Me^{n+}}}{\varphi_i} t_k \quad (3)$$

Як видно із рівняння (3), **тривалість інверсії τ_i прямо пропорційна:** 1) величині опору у ланцюзі окислення R ; 2) концентрації іонів металу у розчині $C_{Me^{n+}}$; 3) часу електролітичного концентрування t_k і обернено пропорційна потенціалу інверсії φ_i .

Для вимірювання концентрації $C_{Me^{n+}}$ елементу, який аналізується, у досліджуваній розчин вносимо фіксовану добавку – наважку (m) каліброваного стандартного зразку такого ж металу. Оскільки об'єм досліджуваного розчину при цьому практично не змінюється ($V_{\text{розчину}} \gg V_{\text{додатку - наважки}}$), ця дія призводить до збільшення концентрації іонів металу у розчині на фіксовану величину $\Delta C_{Me^{n+}}$:

$$\Delta C_{Me^{n+}} = \frac{m}{V}, \quad (4)$$

де: m – маса добавки іонів металу Me^{n+} ;

V – об'єм досліджуваного розчину.

При повторюванні вимірювання тривалості інверсії τ_{i+} після внесення добавки (m), та приймаючи до уваги лінійну залежність τ_i від $C_{Me^{n+}}$, на основі рівняння (3), отримуємо можливість розрахувати концентрацію іонів металу Me^{n+} у розчині, що досліджується:

$$C_{Me^{n+}} = \frac{\tau_i}{\Delta \tau_i} \Delta C_{Me^{n+}} = \frac{m}{V}, \quad (5)$$

де: $\Delta \tau_i = \tau_{i+} - \tau_i$

Таким чином, основними параметрами, які визначають час розчинення металу (час інверсії), є концентрація іонів металу у розчині і час концентрування.

У разі, якщо у розчині присутні кілька іонів металів, крива їх розчинення (хронопотенціограма) має такий вигляд, як на рис. 3.

Спочатку переходить у розчин більш електронегативний елемент, а потім більш електропозитивний. Наприклад, якщо із розчину, що досліджується на індикаторному електроді сконцентровано свинець і мідь, то у циклі інверсії першим іонізується свинець, а потім мідь.

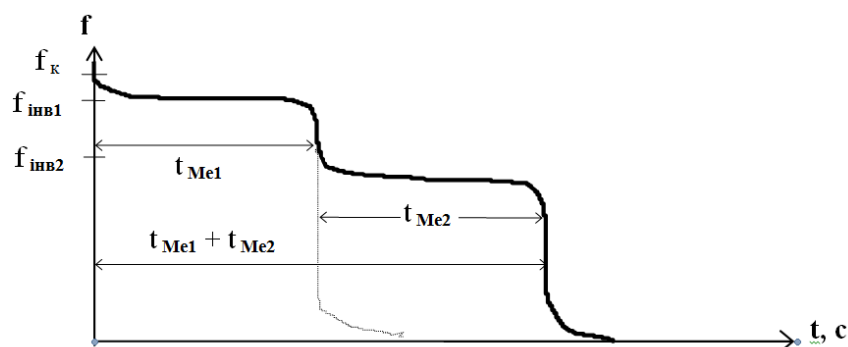


Рис.3. – Хронопотенціограма послідовного розчинення двох металів, які одночасно сконцентровані на індикаторному електроді

Однак, визначення декількох елементів з однієї хронопотенціограми при дослідженні реальних об'єктів не доцільно, оскільки концентрації їх можуть відрізнятися на 1-2 порядки, а це вимагає різних умов проведення електрохімічної інверсії і, перш за все, зміни часу концентрування.

Основними аналітичними функціями методу інверсійної хронопотенціометрії є час інверсії елементу, який при стандартизованих умовах концентрування та вимірювання прямо пропорційний його концентрації у розчині (кількісна характеристика), та пік потенціалу інверсії – якісна характеристика елементу. Чим менший вміст елемента у пробі, тим більше часу необхідно для його накопичення.

Процес інверсії накопичених елементів фіксується у вигляді хронопотенціограми (зміна значень потенціалів інверсії протягом заданого часу).

Час інверсії елементу визначається заданими електрохімічними параметрами процесу розчинення: потенціалом та часом регенерації (електрохімічне очищення поверхні вимірювального електроду), потенціалом та часом концентрування, потенціалом розчинення, потенціалом обробки (кінцевий потенціал хронопотенціограми) та значенням опору у ланцюзі розчинення.

Час інверсії елементу залежить від часу концентрування, концентрації іонів елементу, які є у розчині, та опору у ланцюзі окислення.

Оскільки, час інверсії металу є аналітичною функцією методу інверсійної хронопотенціометрії, то фактично цей метод є різновидом електрохімічної кулонометрії, тобто концентрація металу у розчині пропорційна не тільки часу інверсії, а і площі під кривою "f - t" (S). Тому є можливість, задати потенціал розчинення металу ($\varphi_{\text{під}}$), що змінює електро-рушійну силу (ЕРС) розчинення і, таким чином, впливати на час інверсії металу, а саме, збільшувати його значення і підвищувати чутливість (рис. 4):

Однак, $t_3 > t_2 > t_1$, і це впливає на підвищення чутливості вимірювань концентрацій металу.

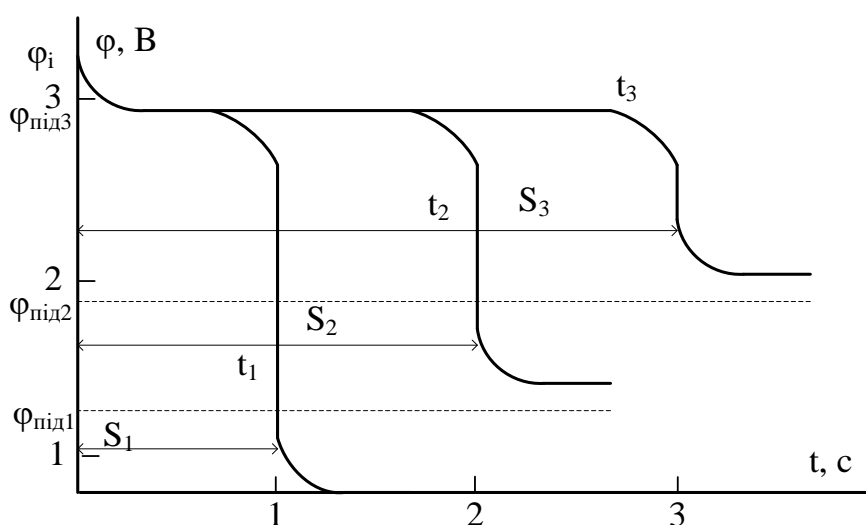


Рис. 4. – Зміна часу інверсії металу у залежності від потенціалу розчинення (ЕРС) $S_1 = S_2 = S_3$

Повний вимірювальний цикл методу інверсійної хронопотенціометрії включає в себе наступні операції:

- *регенерація* поверхні індикаторного електроду шляхом короткого замикання електродів протягом постійного часу, або накладення на електрод невеликого позитивного потенціалу;
- *електрохімічне концентрування* (відновлення) металу, яке визначається на індикаторному електроді при перемішуванні магнітною мішалкою розчину, який аналізується;
- *відключення перемішування і заспокоєння розчину* протягом постійного часу (практично цей час постійний і становить 30 с);
- *вимір часу інверсії при постійному опорі*, або вимірювання кількості електрики в циклі розчинення і перетворення цих показників у цифрові значення концентрацій.

На рис. 5 показано повну діаграму зміни режимів поляризації електродів у циклі електрохімічної інверсії:

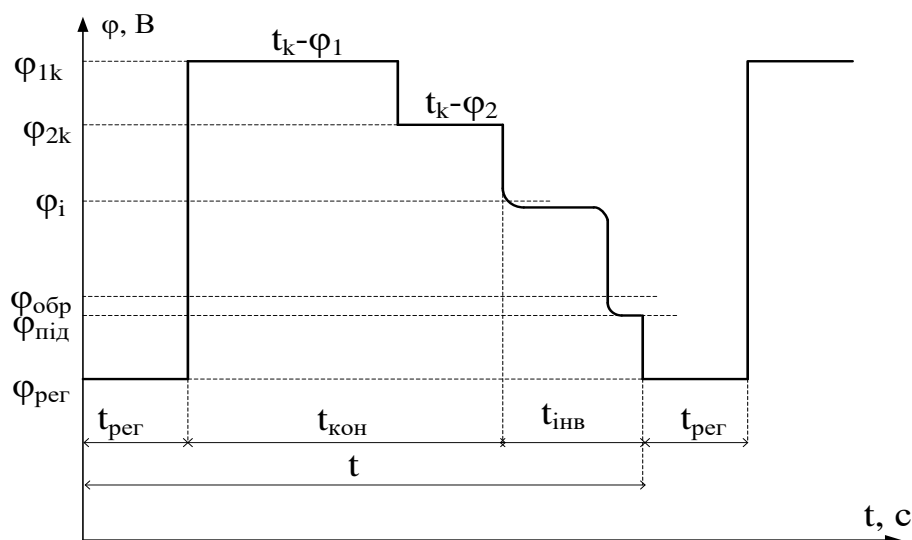


Рис. 5. – Діаграма зміни режимів поляризації електродів в інверсійній хронопотенціометрії

де: $f_{1\text{кін}}$ - найбільш електронегативний потенціал концентрування;

$f_{2\text{кін}}$ - потенціал електроконцентрування у заспокоєному розчині;

$f_{\text{інв}}$ - потенціал інверсії;

$f_{\text{обр}}$ - потенціал обробки хронопотенціограми;

$f_{\text{під}}$ - заданий потенціал розчинення, що визначає ЕРС розчинення;

$f_{\text{рег}}$ - потенціал регенерації електродів;

$t_{\text{кін}}$ - час концентрування;

$t_{к-f_1}$ - час концентрування при перемішуванні розчину;

$t_{к-f_2}$ - час концентрування у заспокоєному розчині;

$t_{\text{інв}}$ - час інверсії металу;

$t_{\text{рег}}$ - час регенерації електродів;

T - час повного вимірювального циклу.

Автоматизація обробки хронопотенціограм поляризації електродів у ІХП

На основі методу ІХП розроблено серію приладів (М-ХА1000-5, М-А1020), які створено для визначення мікрокількостей важких металів у природних і стічних водах, ґрунтах, продукції тваринництва та рослинництва, харчових продуктах та інших об'єктах навколишнього природного середовища, у яких всі операції циклу електрохімічної інверсії автоматизовано.

Прилади забезпечують обробку хронопотенціограм за спеціальною математичною програмою і здійснюють обчислення концентрації металів у пробах у цифровій формі у необхідних одиницях виміру (мг/дм³ – для рідини та мг/кг – для ґрунту, або іншої речовини)

Хронопотенціограма автоматично диференціюється, а потім підраховується площа під кожною диференційованою хронопотенціограмою (рис. 6):

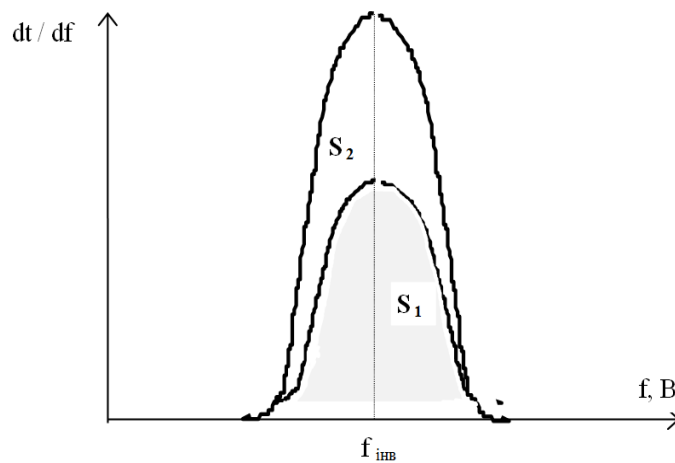


Рис. 6. – Хронопотенціограма металу після її програмної обробки

де: $f_{\text{инв}}$ - потенціал інверсії; S_1 - площа під хронопотенціограмою металу у досліджуваному розчині; S_2 - площа під хронопотенціограмою металу у досліджуваному розчині після внесення стандартної добавки ($S_2 > S_1$).

$$\Delta S = S_2 - S_1,$$

ΔS - m (добавка)

S_1 - x

$$x = \frac{S_1 \cdot m}{\Delta S}$$

Якщо у розчині присутні кілька металів, то на хронопотенціограмі буде відповідна кількість піків із характерними значеннями $f_{\text{инв}}$.

Експериментальна частина.

Підготовка до виконання вимірювань вмісту свинцю, міді, цинку та кадмію у продукції біоконверсії методом інверсійної хронопотенціометрії

При виконанні вимірювань вмісту важких металів у продукції біоконверсії використовують наступні засоби вимірювальної техніки, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали:

Засоби вимірювальної техніки

ТУ У13694790.002-95	Аналізатор М-ХА1000-5
ГОСТ 24104-88	Ваги лабораторні технічні, похибка зважування не більше $\pm 0,01$ г
ГОСТ 1770-74	Посуд мірний лабораторний скляний. Циліндри, мензурки, колби, пробірки. Загальні технічні умови
ТУ П50 295.001	Мікропіпетки ПМ3 або ПМ4 місткістю 0,002-0,20 см ³
ГОСТ 29227-91	Піпетки градуйовані 2-го класу точності місткістю 1, 2 см ³
ГОСТ 29169-91	Піпетки мірні 2-2-1, 2-2-2, 2-2-5, 2-2-10, 2-2-20

Стандартні зразки складу розчину іонів з похибкою встановлення масової концентрації не більше 1,0 % при $P = 0,95$:

ДСЗУ 022.54-96 (МСО 0525:2003)	Свинець (1,00 мг/см ³)
ДСЗУ 022.47-96 (МСО 0523:2003)	Мідь (1,00 мг/см ³)
ДСЗУ 022.48-96 (МСО 0524:2003)	Мідь (10,0 мг/см ³)
ДСЗУ 022.42-96 (МСО 0136:2000)	Кадмій (1,00 мг/см ³)
ДСЗУ 022.63-96 (МСО 0032:1998)	Цинк (1,00 мг/см ³)
ДСЗУ 022.64-96 (МСО 0033:1998)	Цинк (10,0 мг/см ³)

Допоміжне обладнання

ТУ 25.11-1592-81 або ГОСТ 28165-89	Бідистилятор або апарат для перегонки води (кварцевий або скляний)
	Бутилі скляні або поліетиленові світлонепроникні для відбору та зберігання проб місткістю від 150 до 1000 см ³
ГОСТ 25336-82Е	Лійки лабораторні
	Груші гумові місткістю 30 см ³
ГОСТ 14919-83	Електроплити, електроплитки та жарові електрошафи побутові. Загальні технічні умови
ТУ 92-891.029-91	Колби лабораторні плоскодонні із шліфами П-1-500-29/32, П-1-1000-29/32. Колби конічні із шліфами Ки-1-500-29 ТС, Ки-1-1000-29 ТС
	Магнітна мішалка з перемішуючим елементом (напруга живлення 220 \pm 22В, частота (50 \pm 1) Гц, частота обертів 100-300 об/хв.)

ГОСТ 21400-75	Палички із скла
ГОСТ 25336-82	Стакани хімічні лабораторні 100, 150, 250, 500 см ³ . Стакани хімічні термостійкі місткістю 150, 500, 1000 см ³
ГОСТ 25336-82Е	Стакани хімічні скляні високі з носиком місткістю 100,150 см ³
	Фільтри скляні № 4 (пори 10 мкм) або паперові
ТУ 6-09-16787	Фільтри знезолені "синя" або "біла смуга" діаметром 5, 7, 9 мл
ГОСТ 9147-80	Чашки фарфорові місткістю 100, 250 см ³
ТУ 16-531.639-78	Шафа лабораторна сушильна, що забезпечує підтримку заданого температурного режиму від 40° С до 150° С з похибкою ± 5° С
ГОСТ 22967-90Е	Шприці медичні місткістю 2, 5, 10, 25 см ³
КДЦТ 418546.001	Штатив лабораторний
ТУ 64-1.973-76	Щипці тигельні

Реактиви та матеріали

ГОСТ 3760-79	Аміак водний, о.с.ч. або ч.д.а., густиною 0,91 г/см ³ . Технічні умови
ГОСТ 6709-72	Вода дистильована, бідистильована. Технічні умови
ГОСТ 10929-76	Водню пероксид, 30 % х.ч. або ч.д.а. Технічні умови
ГОСТ 11125-84	Кислота азотна, о.с.ч. Технічні умови
ГОСТ 4461-77	Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см ³ . Технічні умови
ФС 42-2668-95	Кислота аскорбінова, фарм. Технічні умови
ГОСТ 4304-77	Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см ³ . Технічні умови
ГОСТ 14261-77	Кислота соляна, о.с.ч. або х.ч., густиною 1,19 г/см ³ . Технічні умови
ГОСТ 4220-75	Калій двохромовокислий, х.ч. Технічні умови
ГОСТ 20490-75	Калій марганцевокислий (калію перманганат). Технічні умови
ГОСТ 4658-73	Ртуть металева Р0 або Р1. Технічні умови
ГОСТ 18300-87	Спирт етиловий, ректифікований. Технічні умови

Відбір та зберігання проб води

Відбір та зберігання проб води виконують згідно із ДСТУ ISO 5667-3-2001 – ДСТУ ISO 5667-19:2007.

Проби води відбирають у поліетиленові або скляні бутілі ємністю 0,1 – 0,5 дм³, попередньо промиті азотною кислотою (1:1), бідистильованою водою та водою, що відбирається для проби. Об'єм проби повинен бути не менше 0,1 дм³.

Відбирають три паралельних проби (одна резервна).

Відібрані проби консервують соляною кислотою. Для цього добавляють 0,5 см³ концентрованої соляної кислоти на об'єм проби 0,1 дм³. Законсервовані таким чином проби зберігають при температурі 4° С не більш ніж один місяць.

При відборі проб складають акт, в якому вказують:

- ціль аналізу;
- місце відбору проби;
- номер проби;

- посаду, прізвище особи, що відбирає проби;
- дату та час відбору проби.

Підготовка хімічного посуду

Весь лабораторний скляний посуд, який використовують для приготування фонових електролітів, стандартних розчинів, для підготовки та мінералізації проб, а також при проведенні аналізу, заливають хромовою сумішшю і залишають на годину.

Промивають водою та азотною кислотою, густиною $1,40 \text{ г/см}^3$, декілька разів дистильованою водою. Споліскують двічі бідистильованою водою та висушують у витяжній шафі або протирають етиловим спиртом.

Приготування бідистильованої води

Бідистильовану воду одержують шляхом повторної дистиляції дистильованої води, що відповідає ГОСТ 6709-72, у бідистилляторі або у лабораторній установці із кварцу або скла для перегонки води.

Дистильовану воду додатково переганяють із розчином лужного марганцевокислого калію (п. 11.3.6), періодично додають у колбу для перегонки $2\text{-}3 \text{ см}^3$ розчину лужного марганцевокислого калію до появи рожевого забарвлення.

Під час виконання аналізів використовують бідистильовану воду, яка не містить іонів важких металів та токсичних елементів.

Приготування градувальних розчинів свинцю, міді, цинку та кадмію

Основні градувальні розчини, які містять 100 мкг/см^3 іонів елементу, готують із ДСЗУ складу розчину іонів елементів (див. п. 5.1). Градувальні розчини з меншими номінальними значеннями атестованих концентрацій $10,0 \text{ мкг/см}^3$ та $1,0 \text{ мкг/см}^3$ готують методом розбавлення. Перед приготуванням розчинів ампулу зі стандартним зразком обмивають зовні бідистильованою водою і висушують фільтрувальним папером. Відкривають ампулу, виливають вміст у чисту суху склянку. Відбирають із склянки розчин стандартного зразку сухою мірною піпеткою у відповідності до таблиці 1 і кількісно переносять у мірну колбу. Доводять до мітки розчином 2M HCl та ретельно перемішують.

Градувальні розчини свинцю, міді, цинку та кадмію з концентрацією 100 мкг/см^3 (АС-1) зберігають не більш ніж три місяця у склянці з темного скла з притертою пробкою у захищеному від світла місці; стандартні розчини 10 мкг/см^3 (АС-2) – не більш ніж один місяць; стандартні розчини елементу з концентрацією 1 мкг/см^3 (АС-3) – готують у день проведення аналізу.

Таблиця 1 – Приготування градувальних розчинів об'ємом 50,0 см³

Концентрація стандартного зразку, який використовують, мг/см ³	Об'єм стандартного зразку, який відбирають, см ³	Концентрація градувального розчину, який готують, мкг/см ³	Позначення атестованої суміші
10,0	0,5	100	АС-1
1,0	5,0	100	АС-1
1,0	0,5	10	АС-2
0,1	0,5	1	АС-3

Градувальні розчини свинцю, міді, цинку та кадмію з концентрацією 100 мкг/см³ (АС-1) зберігають не більш ніж три місяця у склянці з темного скла з притертою пробкою у захищеному від світла місці; стандартні розчини 10 мкг/см³ (АС-2) – не більш ніж один місяць; стандартні розчини елемента з концентрацією 1 мкг/см³ (АС-3) – готують у день проведення аналізу.

При зберіганні градувальних розчинів у новому посуді враховують адсорбцію іонів елементів поверхнею скляних стінок, внаслідок чого концентрація градувальних розчинів з часом зменшується.

Робота із градувальним розчином, що знаходиться у новому посуді, не повинна перебільшувати три дні, після чого його виливають і, не споліскуючи посуд, заливають у нього свіжоприготовлений градувальний розчин. Дану операцію повторюють тричі.

Приготування робочих розчинів

Розчин 2М НСІ

У мірну колбу місткістю 500 см³ наливають біля 200 см³ бідистильованої води, додають 80 см³ соляної кислоти (НСІ), густиною 1,19 г/см³, доводять до мітки бідистильованою водою та добре перемішують. Розчин зберігають у конічній колбі з притертою пробкою. Термін зберігання розчину не більш ніж один місяць.

Розчин 4М NH₄ОН

Очистку аміаку виконують за ГОСТ 26933-86, концентрацію аміаку (NH₄ОН) у розчині визначають по таблицях на основі виміряних ареометром значень його густини. До концентрації 4 моль/дм³ розчин аміаку розбавляють бідистильованою водою. Розчин зберігають у конічній колбі з притертою пробкою. Термін зберігання розчину не більш ніж один місяць.

Розчин лужного марганцевокислого калію

Розчин готують розчиненням 1 г твердої солі калія перманганату (KMnO₄) у 100 см³ бідистильованої води. Розчин зберігають у конічній колбі з притертою пробкою. Термін зберігання розчину не більш ніж один місяць.

Розчин аскорбінової кислоти

Розчин аскорбінової кислоти (4% - водний розчин) готують безпосередньо перед проведенням вимірювань. Для цього зважують 1 г аскорбінової кислоти (кристали) і додають 24 см³ бідистильованої води, розчин розмішують до повного розчинення кристалів. Аскорбінову кислоту зберігають у темній склянці із притертою кришкою у темному місці. Термін зберігання розчину – три доби.

Розчин хромової суміші

Для приготування хромової суміші у хімічному стакані розчиняють 5 г дихромату калію (K₂Cr₂O₇) у 10 см³ води та у отриманий розчин обережно вливають 100 см³ концентрованої сірчаної кислоти (H₂SO₄). Термін зберігання розчину – один рік.

Фоновий розчин для вимірювання свинцю та міді

I. Розчин А: 2М HCl

II. Розчин Б: 4% водний розчин аскорбінової кислоти

Для приготування фонового розчину у мірний циліндр місткістю 10 см³ відміряють 10 см³ розчину А, переносять в електролізер та додають 0,5 см³ розчину Б.

Розчин проби для вимірювання свинцю та міді

I. Розчин А: розчин мінералізату проби за п. 2.2.4

II. Розчин Б: 4% водний розчин аскорбінової кислоти

Для приготування розчину проби у мірний циліндр місткістю 10 см³ відміряють 10 см³ розчину А, переносять в електролізер та додають 0,5 см³ розчину Б.

Фоновий розчин для вимірювання цинку та кадмію

I. Розчин А: 2М HCl;

II. Розчин Б: 4М NH₄OH

III. Розчин В: 4% водний розчин аскорбінової кислоти

Для приготування фонового розчину у мірний циліндр місткістю 10 см³ відміряють 5 см³ розчину А, додають 5 см³ розчину Б переносять в електролізер та додають 0,5 см³ розчину В.

Розчин проби для вимірювання цинку та кадмію

I. Розчин А: розчин мінералізату проби за п. 2.2.4

II. Розчин Б: 4М NH₄OH

III. Розчин В: 4% водний розчин аскорбінової кислоти

Для приготування розчину проби у мірний циліндр місткістю 10 см³ відміряють 5 см³ розчину А, додають 5 см³ розчину Б переносять в електролізер та додають 0,5 см³ розчину В.

Підготовка проб води різного природного походження для визначення свинцю, міді, цинку та кадмію

Підготовка проб питної води, поверхневих та підземних вод

Пробу для дослідження (вода різного природного походження) попередньо фільтрують, отриманий фільтрат у кількості 100 см³ випаровують у термостійкому хімічному стакані до об'єму 5-8 см³ на електричній плитці та охолоджують. Для повної мінералізації

органічних речовин через лійку додають 2 см³ 70%-ої HNO₃ та через лійку додають 2 см³ 30%-го H₂O₂ і через 15-20 хвилин випаровують суміш досуха. Після охолодження сухий залишок у стакані розчиняють у 15-20 см³ 2М HCl та кількісно переносять у мірну колбу на 25 см³ і доводять до мітки 2М HCl (розчин мінералізату).

Підготовка проб очищеної стічної води

Пробу для дослідження (очищена стічна вода) попередньо фільтрують, отриманий фільтрат у кількості 100 см³ випаровують у широкому термостійкому хімічному стакані необхідної місткості на електричній плитці та охолоджують. Для повної мінералізації органічних речовин через лійку додають 2 см³ концентрованої HNO₃ і випаровують пробу на водяній бані до вологих солей. До залишку через лійку додають 2 см³ концентрованої HNO₃ та через лійку додають 0,5 см³ H₂SO₄, густиною 1,84 г/см³, і випаровують на водяній бані досуха (якщо осад темний, то обробку по цьому пункту повторюють). До залишку через лійку додають 0,5 см³ 30%-го H₂O₂ та через лійку додають 1 см³ концентрованої HNO₃ і випаровують на водяній бані до вологих солей. Для видалення парів кислоти додають до залишку 10 см³ бідистильованої води і випаровують на водяній бані до вологих солей (зробити двічі). Після охолодження залишок розчиняють у 15-20 см³ 2М HCl та кількісно переносять у мірну колбу на 25 см³ і доводять до мітки 2М HCl (розчин мінералізату).

Підготовка холостої проби

Для приготування холостої проби у конічну колбу або хімічний стакан наливають 0,1 дм³ бідистильованої води та проводять всі операції, які необхідні для проби, що досліджується, із застосуванням тих же реактивів та розчинів. Холосту пробу використовують замість фонового розчину для кожної нової партії хімреактивів.

Підготовка до роботи обладнання

Перед початком виконання вимірювань масової концентрації елементів підготовлюють вимірювальний, порівняльний електроди, електрохімічну комірку та аналізатор.

Вимірювальний електрод «ЕІ»

Визначення свинцю, міді, цинку та кадмію методом інверсійної хронопотенціометрії виконують на твердому срібному електроді, який амальгамують плівкою ртуті. Вимірювальний електрод – срібний циліндричний електрод, заполімеризований у тефлоновий корпус за допомогою епоксидної смоли.

У перервах між аналізами вимірювальний електрод, покритий амальгамою ртуті, зберігають у хімічному стакані, під прошарком бідистильованої води.

Під час тривалої перерви в роботі, з вимірювального електроду знімають амальгаму ртуті наступним чином. У витяжній шафі електрод занурюють у розчин концентрованої азотної кислоти та витримують 2-5 с, потім електрод промивають бідистильованою водою. Поверхня срібного стержню має бути матовою, однорідною, мати характерний металевий блиск без різних краплень та плям.

Перед початком роботи вимірювальний електрод, з нанесеною новою амальгамою ртуті, "тренують" у відповідному фоновому розчині, у якому будуть визначати перший

елемент, добиваючись стабільних показників часу інверсії. Це може бути 3-10 циклів вимірювання фону.

Порівняльний електрод «ES»

Порівняльний електрод – мембранний хлорсрібний електрод у тефлоновому корпусі, у якому мембрана виконана з пористого поліетилену. Перед початком робочої зміни порівняльний електрод промивають бідистильованою водою та заповнюють свіжим розчином 2М HCl за допомогою медичного шприца. Обов'язково стежать за герметичністю електрода (рідина не повинна витікати через мембрану).

Електрохімічна комірка

Вимірювальна електрохімічна комірка складається із штативу для вимірювального та порівняльного електродів, магнітної мішалки, електролізеру (хімічного стаканчика, місткістю 10-25 см³), перемішуючого елемента та **блоку керування магнітною мішалкою (БКММ), який приєднується до комп'ютера.**

Перед вимірюванням електроди закріплюють у штативі та приєднують їх до відповідних гнізд приладу, електролізер розміщують по центру магнітної мішалки, у розчин опускають перемішуючий елемент.

Готують 4 електролізери: 2 електролізери для виміру фонових розчинів (окремо для свинцю і міді та для цинку та кадмію) та 2 електролізери – відповідно для розчинів проби. Для запобігання забруднення електролізери маркують.

Аналізатор

Аналізатор конструктивно складається із електрохімічної комірки (далі – ЕК), блоку попередньої обробки хімічного сигналу (БПОХП) та блоку керування магнітною мішалкою (БКММ), який приєднується до комп'ютера (далі – ПК).

Електрохімічна комірка

Електрохімічна комірка складається зі штатива для електродів (ШЕ), магнітної мішалки (ММ), електролізера (хімічного стаканчика об'ємом 20-25 см³), в який переноситься розчин фону або проби, елемента перемішування розчину та двох електродів: вимірювального (ЕІ) та порівняльного (ES), які кріпляться на штативі зануреними в розчин.

Запуск та виведення аналітичної системи на робочий режим виконують згідно з експлуатаційною документацією на аналізатор та допоміжні пристрої системи.

Умови одержання оптимальних результатів у методі ІХП на аналізаторі М-ХА1000-5

1 Урахування фонових показників

У багатьох аналітичних вимірюваннях мікрокількостей елементів чутливість обмежена відносно великим вмістом елемента, що визначається, в самих реактивах, які використовуються при підготовці проб до аналізів. Реальна чутливість визначається відношенням корисного сигналу до сигналу фонових показників. У зв'язку з цим для підвищення чутливості необхідно збільшувати відношення корисного сигналу до сигналу фону, що досягається багаторазовою очисткою реактивів та стерильними умовами роботи. Така попередня підготовка до аналізів потребує спеціальної кваліфікації хіміка-аналітика

і значних витрат часу.

Аналізатор М-ХА1000-5 має можливість автоматично врахувати фонові показники, що значною мірою спрощує підготовку і скорочує час проведення аналізу.

Перед кожним визначенням будь-якого металу при постійних умовах електрохімічної інверсії проводяться вимірювання показників фону. У деяких випадках декілька перших вимірювань можуть значно відрізнятися одне від одного і їх потрібно відкинути. Надалі необхідно досягти різниці паралельних вимірювань, що не перевищує 0,05 - 0,10 с.

Середні показники фону будуть автоматично враховуватись у наступних аналізах проб при незмінних умовах електрохімічної інверсії.

2 Визначення оптимальних потенціалів електрохімічної інверсії

Основним потенціалом у методі ІХП є потенціал концентрування елемента, що визначається. Його вибирають у межах граничного струму дифузії іонів металу, що концентрується на електроді. Він повинен бути на 0,2-0,5В більш негативним ніж потенціал інверсії відповідного металу. Потенціал інверсії для одного і того ж елемента не є строго постійною величиною. Він залежить від фонового електроліту - його комплексоутворюючої здатності, а також від концентрації фону:

1) чим більшу комплексоутворюючу здатність має фоновий електроліт, тим більш від'ємним буде $\varphi_{\text{інв}}$, елемента що визначається;

2) для одного і того ж фонового електроліту, особливо якщо він має комплексоутворюючі властивості, $\varphi_{\text{інв}}$, елемента буде зміщуватися у негативний бік із збільшенням концентрації фону (табл. 2). Визначення потенціалів концентрування металів доцільно проводити експериментально (табл. 2).

Для цього будується графік $t_{\text{інв}} - f_{\text{кон}}$, з якого визначається ефективний потенціал концентрування.

Таблиця 2. Залежність потенціалу інверсії від концентрації фонового електроліту на прикладі електрохімічної інверсії Pb(II)

Концентрація фонового електроліту KCl, моль/дм ³	Потенціал інверсії $\varphi_{\text{інв}}$, В
0,012	-0,373
0,1	-0,386
0,3	-0,404
0,7	-0,421
1,0	-0,431
2,0	-0,457
3,0	-0,483
4,0	-0,506

Так, практично встановлено, що для Pb(II) потенціал інверсії знаходиться у межах: -0,510 – -0,360 В [130]; Cu(II): -0,350 – -0,160; Zn(II): -1,300 – -0,900 В; Cd(II): -0,850 – -0,650 В.

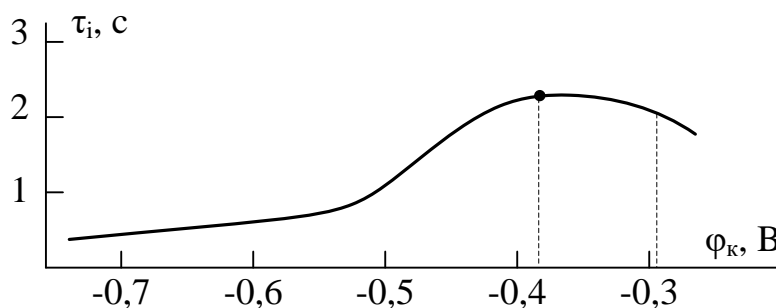


Рис. 7. – Залежність тривалості τ_i металу від потенціалу φ_k концентрування

З рис. 7. випливає, що час інверсії металу значною мірою визначається заданим потенціалом розчинення ($\varphi_{\text{под.}}$).

Потенціал обробки хронопотенціограм вибирається так, щоб він був на 0,15-0,20 В менш від'ємним порівняно з потенціалом інверсії відповідного металу. Однак ($f_{\text{обр.}}$ повинен бути більш від'ємним на 0,05 - 0,10В.

Регенерацію індикаторного електрода доцільно проводити при $\varphi_{\text{рег}} = (+0,01) - (+0,05)$ В. Більш позитивні значення $\varphi_{\text{рег}}$. неприпустимі, оскільки виникає небезпечність розчинення ртутної плівки індикаторного електрода.

3.Визначення оптимальних часових параметрів електрохімічної інверсії.

Із загального рівняння ЕХП (2) час електрохімічної інверсії металу пропорційний часу його концентрування при постійних значеннях концентрації іонів металу в розчині та інших параметрів електрохімічної інверсії (рис. 8).

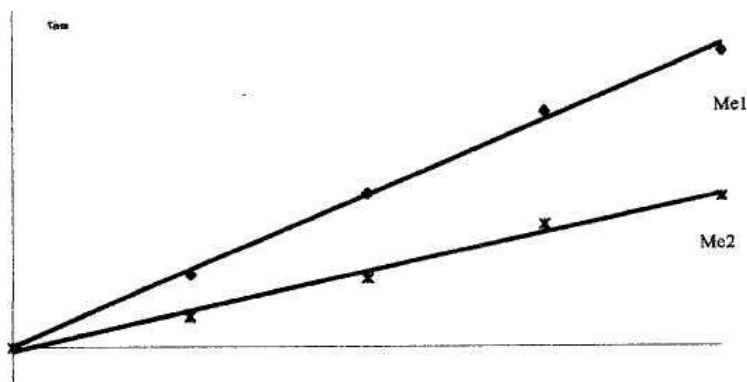


Рис. 8. Залежність часу інверсії металів від довготривалості їх концентрування

В ІХП вимірюваннях $t_{\text{інв}}$ підбирається так, щоб $t_{\text{кон}}$ знаходилося у межах 0,5-3,0 с (з урахуванням фону). При більш низьких величинах $t_{\text{інв}}$ значно зростає помилка вимірювань. Значення $t_{\text{інв}} > 3\text{с}$ небажано, оскільки на індикаторному електроді осаджується багато металу і утруднюється його наступна регенерація.

На практиці ІХП вимірювань $t_{\text{кон}}$. у переважній більшості випадків не перевищує 10-20 хв. Цього часу достатньо для того щоб виміряти вміст металу в концентрації до $0,005\text{мкг/см}^3$.

У практичній роботі з невідомими об'єктами оптимальний час концентрування підбирають починаючи з $t_{\text{кон}} = 1\text{хв}$ і при необхідності збільшують його в такій послідовності: 2, 3, 5,10, 20.

4. Вплив опору на час інверсії металу.

Опір у циклі розчинення металу поряд з іншими факторами впливає на $t_{\text{інв}}$. Згідно з рівнянням (2) ця залежність прямо пропорційна, в чому можна переконатися, якщо виконати вимірювання $t_{\text{інв}}$ при різних значеннях R для різних металів на відповідних фонах (рис.9). Всі умови електрохімічної інверсії повинні бути постійні (в тому числі і концентрація металу в розчині). Вимірювання фонових показників для кожного значення R також обов'язкове.

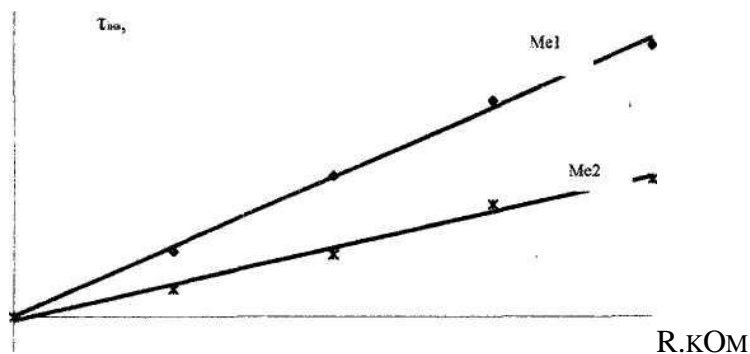


Рис. 9. Залежність часу інверсії металів від опору ланцюга розчинення.

5. Залежність часу інверсії, металів від їх концентрації у розчині

Залежність $t_{\text{інв}}^{\text{TM}} - C_{\text{Me}^+}$ є основною аналітичною функцією методу ІХП (рівняння 2). Перш ніж приступити до досліджень реальних об'єктів хімік аналітик повинен на чистих розчинах експериментально вивчити цю закономірність у різних концентраційних діапазонах з урахуванням відповідних фонових показників і побудувати графіки $t_{\text{інв}} - C_{\text{Me}^{\text{tt+}}}$ (рис. 10). Переконавшись у лінійності цих графіків (вони повинні виходити з початку координат), можна переходити до аналізу конкретних зразків.

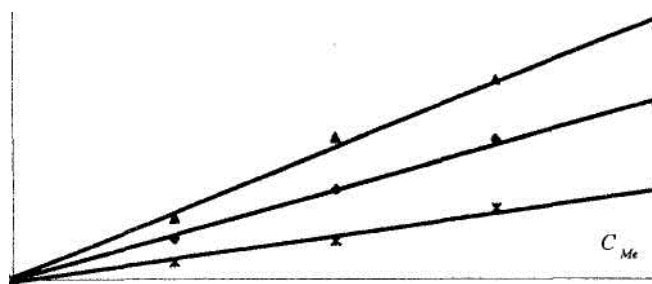


Рис. 10. Залежність часу інверсії металів від їх концентрації у розчині.

Приклад визначення міді в розчині на фоні 2М НСІ з урахуванням фону

Об'єм розчину для дослідження 10 см³. Для аналізу взято розчин, що містить 0,15 мкг/см³ міді. Виконано 8 вимірювань фону і 3 вимірювання міді в досліджуваному розчині методом добавок з урахуванням показників фону.

Методика проведення досліджень

Визначення масової концентрації токсичних елементів здійснюють за методом добавки стандартного розчину іонів елементу у наступній послідовності:

- аналізують фоновий розчин або холосту пробу та визначають час інверсії фону;
- аналізують розчин проби, який підготовлено згідно методики на пробопідготовку, та визначають час інверсії проби;
- у розчин проби вносять добавку (одну або декілька добавок) стандартного розчину іонів елементу, який аналізують, та визначають час інверсії проби з добавкою;
- за визначеними значеннями часу інверсії фону, проби та проби з добавкою та відомою масою добавки іонів елементу розраховують концентрацію, як це зазначено у п. 12.7.

Кожний аналіз фону, проби або проби з добавкою виконується автоматично та включає такі дії:

- регенерація електродів протягом заданого часу (очистка електродів від залишків іонів попередніх вимірювань);
- електрохімічне концентрування іонів елементів, які аналізуються, на вимірювальному електроді протягом заданого часу при перемішуванні розчину магнітною мішалкою;
- електрохімічне концентрування іонів елементів без перемішування протягом заданого часу для заспокоєння розчину перед початком процесу інверсії;
- вимірювання в часі значень потенціалу процесу інверсії (електролітичного розчинення іонів елементів з вимірювального електроду у розчин проби) та формування хронопотенціограми.

Вимірювання контрольного розчину

Для перевірки працездатності та правильності виконання вимірювань масової концентрації елементів перед початком робочої зміни проводять вимірювання контрольного розчину.

Для цього здійснюють наступні операції:

- 1) в електролізер, призначений для вимірювання проби свинцю, мірною піпеткою відібрати 10 см³ фонового розчину, приготованого за п. 2.2.3;
- 2) вибрати набір електрохімічних параметрів аналізу, що забезпечує вимірювання концентрації свинцю 0,1 мкг/см³ у контрольному розчині;
- 3) виконати 3-10 циклів вимірювання фонового розчину. Якщо покази стабільні (час інверсії) та не відрізняються більше ніж на 0,01 с, то проводять подальший аналіз. Якщо покази не стабільні, то замінюють фоновий розчин та повторюють вимірювання.
- 4) визначити середнє значення часу інверсії фону τ_f ;
- 5) мірною піпеткою, ємністю 0,1 см³, або мікропіпеткою відібрати 0,01 см³ атестованої суміші свинцю АС-1 (концентрація 100 мкг/см³) та помістити у фоновий розчин. В отриманому контрольному розчині масова концентрація свинцю складає 0,1 мкг/см³;
- 6) не змінюючи вибраного набору електрохімічних параметрів аналізу провести 3 цикли вимірювання контрольного розчину та визначити середнє значення часу інверсії проби τ_n ;

7) мірною піпеткою або мікропіпеткою відібрати $0,01 \text{ см}^3$ атестованої суміші свинцю АС-1 та помістити у контрольний розчин;

8) не змінюючи вибраного набору електрохімічних параметрів аналізу провести 3 цикли вимірювання контрольного розчину та визначити середнє значення часу інверсії проби із добавкою τ_d ;

9) розрахувати значення масової концентрації свинцю.

10) виконати контроль похибки вимірювання масової концентрації свинцю у контрольному розчині:

1) якщо одержане значення масової концентрації свинцю у контрольному розчині знаходиться у границях відносної сумарної похибки, тобто у діапазоні від $0,08 \text{ мкг/см}^3$ до $0,12 \text{ мкг/см}^3$ згідно з таблицею 1, то вимірювання масової концентрації за методом ІХП виконуються вірно, електроди працездатні і аналітична система може використовуватися для визначення вмісту токсичних елементів;

2) якщо результат визначення масової концентрації свинцю у контрольному розчині знаходиться за границями відносної сумарної похибки, то виконання вимірювань припиняють, з'ясовують та усувають причини, що призвели до незадовільних результатів.

Вибір режиму вимірювання за значенням ГДК елемента

При вимірюванні масової концентрації елемента спочатку визначають його вміст у розчині проби, а потім розраховують масову концентрацію елемента у пробі води.

При визначенні вмісту елемента у розчині проби використовують набори електрохімічних параметрів, які характеризуються значенням концентрації елемента, що визначається.

Час регенерації та час концентрування іонів елемента на вимірювальному електроді залежить від його концентрації у розчині проби: чим менша концентрація елемента тим більші час регенерації та час концентрування.

Набір електрохімічних параметрів для аналізу вибирають наступним чином:

1) припускають, що у розчині проби вміст елемента є наближений до значення ГДК;

2) використовують набір електрохімічних параметрів, що забезпечує визначення концентрації елемента у розчині проби, яка дорівнює значенню ГДК.

Концентрацію елемента у розчині проби, яка дорівнює значенню ГДК, розраховують за формулою:

$$\rho_0 = \frac{\rho_{ГДК}}{V_0 \cdot k}, \quad (1)$$

де ρ_0 – концентрація іонів елемента у розчині проби, мкг/см^3 ;

$\rho_{ГДК}$ – значення ГДК елемента у воді, мг/дм^3 або мкг/см^3 ;

V_0 – об'єм розчину проби в електролізері, см^3 ;

k – коефіцієнт нормування (для розрахунку масової концентрації елемента у пробі води), $1/\text{см}^3$.

Коефіцієнт нормування розраховують за формулою:

$$k = \frac{V_1}{V_2 \cdot H}, \quad (2)$$

де V_1 – об'єм розчину, в якому розчинено мінералізація, см³;
 V_2 – об'єм розчину мінералізатору, взятий для аналізу, см³;
 H – об'єм проби води, взятий для мінералізації, см³.

Для вимірювання масової концентрації свинцю, міді, цинку та кадмію відбирають проби води об'ємом $H = 0,1$ дм³, проби мінералізують та розчиняють у об'ємі $V_1 = 25$ см³. Об'єм розчину проби в електролізері $V_0 = 10$ см³.

Для кожного елемента за формулою (1) розраховують його концентрацію у розчині проби, яка дорівнює значенню ГДК, та вибирають набір електрохімічних параметрів, що забезпечує вимірювання розрахованої концентрації елемента у розчині проби (таблиця 3).

Таблиця 3 – Значення концентрації елемента у розчині проби, яка дорівнює ГДК

Об'єкт дослідження	Елемент	ГДК елемента $\rho_{ГДК}$, мг/дм ³	Об'єм розчину мінералізатору, взятий для аналізу V_2 , см ³	Коефіцієнт нормування k , 1/см ³	Концентрація елемента у розчині проби, яка дорівнює ГДК ρ_0 , мг/дм ³
Питна вода [3]	Свинець	0,01	10,0	0,025	0,04
	Мідь	1,0	10,0	0,025	4,0
	Цинк	1,0	5,0	0,05	2,0
	Кадмій	0,001	5,0	0,05	0,002
Вода для зрошення [4]	Свинець	0,03	10,0	0,025	0,12
	Мідь	0,08	10,0	0,025	0,32
	Цинк	0,5	5,0	0,05	1,0
	Кадмій	0,005	5,0	0,05	0,01
Вода для рибо-господарського користування [5]	Свинець	0,1	10,0	0,025	0,4
	Мідь	0,005	10,0	0,025	0,02
	Цинк	0,01	5,0	0,05	0,02
	Кадмій	0,005	5,0	0,05	0,01

Виконання вимірювання масової концентрації елемента

1. Для кожної із паралельних проб води виконують методом ІХП вимірювання фону, проби та проби з добавкою (до 5 добавок) для визначення масової концентрації елемента.
2. Масу добавки стандартного розчину іонів елемента розраховують по формулі:

$$m = \rho_{ш} \cdot V_0, \quad (3)$$

де $\rho_{ш}$ – концентрація елемента у вибраному наборі електрохімічних параметрів аналізу, мкг/см³;

V_0 – об'єм розчину проби в електролізері, см^3 .

3. Необхідний об'єм стандартного розчину іонів елемента, що відповідає масі добавки, визначають по формулі:

$$V_{AC} = \frac{m}{\rho_{AC}}, \quad (4)$$

де V_{AC} – об'єм стандартного розчину іонів елемента, см^3 ;

m – маса добавки стандартного розчину іонів елемента, мкг ;

ρ_{AC} – концентрація стандартного розчину іонів елемента, $\text{мкг}/\text{см}^3$.

4. Значення маси добавки та необхідний об'єм стандартного розчину іонів елемента вибирають в залежності від набору електрохімічних параметрів для електролізера з об'ємом розчину проби 10 см^3 , згідно з таблицею 4.

5. При виконанні аналізу проби з добавкою у програмі вказують фактичну масу добавки m (в мкг), відповідно об'єму стандартного розчину іонів елемента, який було внесено у розчин електролізера.

6. При розрахунку концентрації елемента автоматично враховується сумарна маса добавки, якщо добавок було декілька.

7. На диференціальній хронопотенціограмі за допомогою комп'ютерної системи обробки даних фіксують піки у діапазонах потенціалів інверсії елементів та визначають площу відповідного піку, що відповідає часу інверсії елемента.

Таблиця 4 – Значення маси добавки та об'єму стандартного розчину іонів елемента

Концентрація елемента в наборі електрохімічних параметрів $\rho_{ш}$, $\text{мкг}/\text{см}^3$	Стандартний розчин іонів елемента			Маса добавки іонів елемента m , мкг
	Позначення атестованої суміші	Концентрація ρ_{AC} , $\text{мкг}/\text{см}^3$	Об'єм V_{AC} , см^3	
0,001	АС-3	1	0,01	0,01
0,01	АС-2	10	0,01	0,1
0,1	АС-1	100	0,01	1,0
1,0	АС-1	100	0,1	10,0

8. Межі діапазонів потенціалів інверсії елементів вибирають по точках мінімуму диференціальної хронопотенціограми, що розташовані зліва та справа від піку по середній кривій інверсії проби з добавкою.

9. Якщо вміст елемента у розчині проби виходить за верхню межу діапазону вимірювань концентрації, згідно таблиці 1, то допускається розбавлення розчину мінералізату або зменшення об'єму проби води для аналізу.

10. Якщо концентрація елемента виходить за нижню межу діапазону вимірювань концентрації, згідно таблиці 1, то допускається збільшення об'єму проби води для аналізу або збільшення часу концентрування в наборі електрохімічних параметрів у 1,5-2 рази.

11. Ідентифікацію елементів виконують по значенням потенціалів піків на диференціальній хронопотенціограмі або по значенням діапазону, що належать елементам, згідно таблиці 5.

Порядок виконання вимірювання вмісту елементів

При виконанні вимірювання масової концентрації свинцю, міді, цинку, кадмію здійснюють наступні операції:

1. В електролізер, який призначений для вимірювання фону свинцю, мірною піпеткою відібрати 10 см³ фоновому розчину, або холостої проби.

2. Вибрати набір електрохімічних параметрів аналізу, що забезпечує вимірювання концентрації свинцю, яка дорівнює значенню ГДК, згідно таблиці 5.

Таблиця 5– Орієнтовні значення потенціалу піку та діапазону інверсії елементу

Елемент	Орієнтовний потенціал піку елементу, мВ	Орієнтовний діапазон потенціалів інверсії елементів, мВ
Цинк	-1100 ± 100	Від - 1130 до - 850
Кадмій	- 700 ± 50	Від - 850 до - 550
Свинець	- 420 ± 50	Від - 530 до - 350
Мідь	- 210 ± 50	Від - 370 до - 140

3 Провести 3 цикли аналізу фоновому розчину та визначити середнє значення часу інверсії фону τ_{ϕ} .

4 Безпосередньо перед вимірюванням приготувати розчин проби за п. 11.3.10, та помістити в електролізер для вимірювання проби свинцю.

5 Провести 3 цикли аналізу розчину проби та визначити середнє значення часу інверсії проби $\tau_{п}$.

6 Відповідно до значення концентрації елементу у наборі електрохімічних параметрів внести необхідний об'єм стандартного розчину іонів свинцю згідно таблиці 5.

7 Провести 3 цикли аналізу розчину проби з добавкою та визначити середнє значення часу інверсії проби з добавкою $\tau_{д}$.

8 Розрахувати значення масової концентрації ртуті за п. 12.7.

Розрахунок масової концентрації елемента

1 За одержаними значеннями часу інверсії фону, проби та проби з добавкою розраховують масову концентрацію елемента (ρ_n), мг/дм³, для кожної із паралельних проб за формулою:

$$\rho_n = \frac{\tau_{п} - \tau_{\phi}}{\tau_{д} - \tau_{п}} \cdot m \cdot k, \quad (5)$$

де ρ_n – концентрація іонів елементу в мг/дм³ або мкг/см³;

τ_{ϕ} , $\tau_{п}$, $\tau_{д}$ – відповідно час інверсії фону, проби та проби з добавкою, мс;

m – маса добавки стандартного зразку розчину іонів елементу в мкг;

k – коефіцієнт нормування, $1/\text{см}^3$, визначений за формулою (2).

Результати обчислень записують до третьої значущої цифри.

12.7.2 Виконують процедуру контролю збіжності визначення масової концентрації кожного елемента в пробі за п. 14.1.

Результати вимірювань

Обробка результатів вимірювань

Обробку результатів вимірювання масової концентрації елемента виконують наступним чином:

1. За результат вимірювання масової концентрації елемента у пробі (ρ), $\text{мг}/\text{дм}^3$, приймають середнє значення визначень масової концентрації елемента у двох паралельних пробах для довірчої ймовірності $P = 0,95$, що обчислюють за формулою:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (6)$$

де ρ_1, ρ_2 – значення визначень масової концентрації елемента у двох паралельних пробах, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

2. Похибку результату вимірювання масової концентрації елемента у пробі (Δ), $\text{мг}/\text{дм}^3$, обчислюють за формулою:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \rho, \quad (7)$$

де δ – відносна сумарна похибка вимірювання, %, згідно таблиці 1;

ρ – результат вимірювання масової концентрації елемента у пробі, який обчислено за п. 13.1, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

3. Результат вимірювання масової концентрації елемента представляють у вигляді:

$$(\rho \pm \Delta), \text{ мг}/\text{дм}^3 (P = 0,95; n = 2). \quad (8)$$

4 Якщо одержаний результат вимірювання для елемента менше нижньої межі діапазону масової концентрації згідно таблиці 1, то у протоколах вказують значення «менше», тобто результат вимірювання менше нижньої границі діапазону масових концентрацій даного елемента, що визначається даним методом.

5. Результати обчислень записують до третьої значущої цифри.

Норми похибки вимірювань

Норми похибок вимірювань відповідають вимогам, встановленим нормативними документами: ГОСТ 27384:2005 «Вода. Норми похибки вимірювань показників складу і властивостей (ГОСТ 27384-2002, IDT)»; ДСТУ ISO/TR 13530:2007 «Якість води. Настанови щодо аналітичного контролю якості аналізування води (ISO/TR 13530:1997, IDT)»; ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та

екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання»; ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (Затверджено наказом МОЗ від 12.05.10 № 400)»; СанПіН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения»; ВБН 33-5.5-02-97 «Якість води для зрошення. Екологічні критерії» (Затверджено наказом Держводгоспу України від 22.12.97 № 115); СОУ 41.00-37-688:2007 «Води стічні та їх осади в тваринництві та птахівництві. Компости на їх основі»; СОУ 41.00-37-422:2006 «Води поверхневі та підземні. Настанови щодо використання у тваринництві та птахівництві».

9.3 Підготовка проб ґрунтів та органо-мінеральних добрив (ОМД)

9.3.1 Відбір та зберігання проб ґрунту, ОМД

Відбір та зберігання проб ґрунту та проб ОМД виконують згідно з ДСТУ 10381-1 – ДСТУ 10381-6, ДСТУ 23909, ДСТУ 7030, користуючись практичними рекомендаціями [1, 3, 6]. При відборі проб записують інформацію щодо ґрунту й ділянки згідно з ДСТУ 15903.

При відборі проб із сільськогосподарських угідь беруть зразки ґрунту з місць, однорідних за характером рельєфу, рослинністю та агротехнічним станом.

Зразки ґрунту та ОМД відбирають буром (Некрасова, Качинського чи іншими) безпосередньо з поверхні ділянки.

Зразки відбирають по діагоналі для кожного елементу рельєфу із декількох точок. Змішують, із кожного змішаного зразку беруть середню пробу масою не менше 0,5 кг.

Якщо досліджують великі масиви земель, то зразки беруть з генетичних горизонтів – окремо з усіх виявлених генетичних типів ґрунтів на даній території.

При відборі проб ґрунту з розрізу горизонту зразки відбирають знизу вгору, починаючи з нижнього горизонту і закінчуючи верхнім (орним шаром). Зразки виймають у вигляді монолітів з середини генетичного горизонту завдовжки 10, завширшки 8–10 і завтовшки 6-8 см. В орному шарі беруть два зразки – з глибини 0-10 і 10-20 см, а у підорному – один зразок (з його середини). В ілювіальному горизонті, залежно від його величини, беруть два або три зразки: в нижній, середній і верхній частинах.

При відборі проб органо- мінеральних добрив відбирають зразки методом конверту.

9.3.2 Попереднє оброблення проб ґрунту та добрив для аналізу

Попереднє оброблення проб ґрунту та органо-мінеральних добрив для хімічного аналізу виконують згідно з ДСТУ 11464.

Сирий зразок ґрунту подрібнюють, відбирають рослинні рештки і доводять до повітряно-сухого стану.

Для прискорення процесу висушування необхідно подрібнити найбільші грудки (більші за 15 мм), злегка роздрібнити їх вручну за допомогою дерев'яного молотка або фарфорової ступки.

Зразок ґрунту висушують доти, поки втрата маси ґрунтового зразку не стане менше 5 % за 24 години.

Висушування на повітрі

Зразок ґрунту переносять в окрему кімнату, розподіляють тонким шаром, не товщим за 15 мм, на папері або на підносі, які не вбирають з ґрунту вологи та не спричиняють забруднення. Зразок висушують протягом 10-14 днів без доступу прямого сонячного світла.

Висушування у сушильній шафі

Зразок ґрунту розподіляють тонким шаром, не товщим за 15 мм, на підносі, який не вбирає з ґрунту вологи та не спричиняє забруднення, поміщають піднос у сушильну шафу та висушують при температурі не вищій за 40 °С.

Відбір середньої проби

Із зразка ґрунту, доведеного до повітряно-сухого стану, відбирають середню пробу масою 300-500 г і вилучають з неї механічні включення (камінці, коріння та ін.), просівають крізь сито із отворами діаметром 2 мм, знову розтирають і просівають. Так повторюють доти, поки на ситі не залишаться пісок або дрібні камінці.

Ґрунт, який пройшов крізь сито, переносять у банку з притертою пробкою. Банку підписують або маркують та зберігають для виконання аналізу.

Для кожного виду аналізу виконують відбір проби за методом квартування згідно з ДСТУ 11464. Середню пробу ретельно перемішують та розподіляють тонким шаром на підносі такого типу, який не вплине на склад проби. Розділяють ґрунт на чотири рівні порції (квадранти). За допомогою шпателя відбирають пробу, для цього об'єднують діагонально дві порції з чотирьох, відкинувши інші дві. Повторюють цю процедуру доти, поки не буде одержано потрібну кількість ґрунту.

Увага!

Необхідно вживати особливих заходів щодо зразків потенційно небезпечного ґрунту. Уникати будь-якого контакту із шкірою та застосовувати спеціальні заходи безпеки при висушуванні (видалення повітря, вентиляція та ін.). Зразки можуть бути небезпечні з причини хімічних забруднювачів та ін., грибкових спор або патогенів, наприклад, лептоспірозу.

Треба забезпечувати відсутність забруднення зразка через повітря або з пилом (з навколишньої лабораторної атмосфери або між зразками, що зберігаються або обробляються поруч один біля одного).

Рекомендується попередню обробку зразків ґрунту завжди проводити в окремій кімнаті, застосованій лише для цього.

Довготривале зберігання ґрунтових зразків (необроблені, висушені на повітрі, охолоджені) може впливати на якість хімічного аналізу.

Аналіз ґрунту та ОМД

Для аналізу ґрунтів використовують дві паралельні і одну холосту пробу ґрунту окремо для визначення свинцю, міді, цинку, кадмію, кобальту та нікелю.

9.3.3 Підготовка проб ґрунту для визначення свинцю, міді, цинку, кадмію, кобальту та нікелю

Підготовку проб ґрунту або ОМД для визначення рухомих (кислото розчинних) форм токсичних елементів свинцю, міді, цинку, кадмію, кобальту та нікелю виконують наступним чином:

Середню пробу ґрунту або ОМД масою 1,0 г зважують з точністю $\pm 0,01$ г та вносять у конічну колбу об'ємом 100-150 см³, додають 50 см³ водного розчину HCl з молярною концентрацією 1 моль/дм³. Збовтують суспензію на апараті для струшування рідини протягом 1 години і витримують 12 годин. Колби повинні бути закриті пробками.

Витяжку фільтрують через сухий складчатий фільтр “біла смуга” в стакан місткістю 100 см³. Відбирають 25 см³ фільтрату у термостійкий стакан і випаровують при повільному нагріванні на електроплитці із закритою спіраллю до об'єму 5-7 см³. Охолоджують, додають 2 см³ концентрованої азотної кислоти (HNO₃), 2 см³ пероксиду водню (H₂O₂) з масовою часткою 30 % та витримують 15 хвилин. Далі випаровують до об'єму 2-4 см³. Стакан охолоджують, повторно вносять 2 см³ концентрованої HNO₃ та 2 см³ H₂O₂ з масовою часткою 30 % і знову випаровують до об'єму 2-4 см³ не допускаючи підгоряння та утворення коричневого забарвлення розчину. У випадку появи коричневого забарвлення – процедуру повторюють. Мінералізацію вважають закінченою, якщо розчин після охолодження залишається безбарвним. Розчин у стакані випаровують до стану вологих солей.

Залишок розчиняють у водному розчині HCl з молярною концентрацією 2 моль/дм³ та кількісно переносять у мірну колбу місткістю 25 см³ (розчин мінералізату).

9.4 Підготовка холостої проби

Холосту пробу використовують замість фонового розчину для кожної нової партії хімреактивів.

9.4.1 Підготовка холостої проби для визначення свинцю, міді, цинку, кадмію, кобальту та нікелю

Для приготування холостої проби для визначення свинцю, міді, цинку, кадмію, кобальту та нікелю у термостійкий стакан наливають 25 см³ бідистильованої води (в якості фільтрату проби) та проводять всі операції, які необхідні для проби, що досліджується, із застосуванням тих же реактивів та розчинів згідно п. 9.3.3.

9.5 Підготовка до роботи обладнання

Перед початком виконання вимірювань масової частки рухомих форм токсичних елементів проводять підготовку срібного та золотого вимірювальних електродів, двох порівняльних електродів, електрохімічної комірки та аналізатора.

Для вимірювання масової частки рухомих форм токсичних елементів свинцю, міді, цинку та кадмію використовують срібний вимірювальний електрод, покритий амальгамою ртуті, та перший порівняльний електрод, на якому нанесено спеціальну помітку «Es Ag».

9.6 Срібний вимірювальний електрод

Визначення свинцю, міді, цинку та кадмію методом інверсійної хронопотенціометрії виконують на твердому срібному електроді, який амальгамують плівкою ртуті.

Амальгаму ртуті наносять на вимірювальний електрод наступним чином. У витяжній шафі срібний стержень електроду занурюють у розчин концентрованої азотної кислоти (HNO₃) та витримують 2-5 с, потім електрод терміново промивають бідистильованою водою.

Поверхня срібного стержню має бути матовою, однорідною, мати характерний металевий блиск без різних краплень та плям. У протилежному випадку операцію повторюють.

Срібний стержень занурюють у склянку з невеликою кількістю металевої ртуті, яка знаходиться під прошарком бідистильованої води, та покривають його плівкою ртуті. Електрод обережно струшують над поверхнею води у склянці. Темну склянку з притертою пробкою, в якій знаходиться ртуть під прошарком води, зберігають в ексікаторі з кришкою у витяжній шафі (п. 6.5).

В залежності від інтенсивності експлуатації вимірювального електроду амальгама може давати стабільні показники протягом 5-8 днів, після чого її необхідно обновити. Для

цього електрод промивають бідистильованою водою, срібний стержень занурюють на 1-2 с у склянку з невеликою кількістю металевої ртуті, яка знаходиться під прошарком бідистильованої води, та покривають його плівкою ртуті. Електрод обережно струшують над поверхнею води у склянці.

У перервах між аналізами вимірювальний електрод, покритий амальгамою ртуті, зберігають у хімічному стакані, під прошарком бідистильованої води.

Під час тривалої перерви в роботі з вимірювального електроду знімають амальгаму ртуті наступним чином. У витяжній шафі срібний стержень електроду занурюють у розчин концентрованої азотної кислоти (HNO_3) та витримують 2-5 с, потім електрод терміново промивають бідистильованою водою. Поверхня срібного стержню має бути матовою, однорідною, мати характерний металевий блиск без різних вкраплень та плям ртуті.

Перед початком роботи вимірювальний електрод, з нанесеною новою амальгамою ртуті, у парі з порівняльним електродом з міткою «Es Ag», "тренують" у фоновому розчині до отримання стабільних показників часу інверсії (3-10 циклів вимірювання фону).

9.8 Порівняльні електроди

Перед початком робочої зміни порівняльні електроди промивають бідистильованою водою та заповнюють свіжим водним розчином HCl з молярною концентрацією 2 моль/дм³ за допомогою медичного шприца місткістю 5 см³. Обов'язково стежать за герметичністю порівняльних електродів (рідина не повинна витікати через мембрану).

9.9 Електрохімічна комірка

Електрохімічна комірка складається із штатива для вимірювального та порівняльного електродів, магнітної мішалки та електролізера (хімічний стаканчик місткістю 20-25 см³).

Перед вимірюванням електроди закріплюють у штативі та підключають їх до відповідних гнізд аналізатора, електролізер розміщують по центру магнітної мішалки, у розчин опускають вимірювальний, порівняльний електрод та перемішувачий магнітний елемент.

Готують 4 електролізери: 2 електролізери для вимірювання масової частки рухомих форм свинцю, міді, (окремо для фону та проби) та 2 електролізери для вимірювання масової частки цинку, кадмію, нікелю та кобальту (окремо для фону та проби). Для запобігання взаємного забруднення електролізери маркують.

9.10 Аналізатор

Запуск комп'ютерної аналітичної системи на робочий режим виконують згідно з експлуатаційною документацією на аналізатор та допоміжні пристрої системи.

9.11 Вимірювання контрольного розчину

Для перевірки працездатності електродів та правильності виконання вимірювань масової частки рухомих форм елементів на аналізаторі перед початком робочої зміни проводять вимірювання контрольних розчинів:

- контрольний розчин свинцю (перевірка працездатності срібного вимірювального електроду та порівняльного електроду з міткою «Es Ag»);
- контрольний розчин кобальту (перевірка працездатності золотого вимірювального електроду та порівняльного електроду з міткою «Es Au»).

9.11.1 Вимірювання контрольного розчину свинцю

Для перевірки працездатності срібного вимірювального електроду та порівняльного електроду з міткою «Es Ag» здійснюють наступні операції:

- 1) *підготовлюють до роботи електрохімічну комірку та аналізатор*
готують срібний вимірювальний електрод, покритий амальгамою ртуті (п. 9.6), порівняльний хлорсрібний електрод з міткою «Es Ag» (п. 9.8), електрохімічну комірку (п. 9.9) та аналізатор (п. 9.10); у програмі аналізатора вибирають шаблон набору електрохімічних параметрів для вимірювання свинцю з концентрацією 0,1 мкг/см³ у розчині проби;
- 2) *готують фоновий розчин для вимірювання свинцю*
у мірний циліндр місткістю 10 см³ відміряють 10 см³ фонового розчину для вимірювання свинцю та міді (п. 9.2.15) та переносять в електролізер;
- 3) *виконують 3 цикли вимірювання фонового розчину*
якщо показники часу інверсії фону стабільні та не відрізняються більше ніж на 0,01 с, то проводять подальший аналіз; якщо показники не стабільні, то замінюють фоновий розчин та повторюють вимірювання;
- 4) *визначають середнє значення часу інверсії фону τ_{ϕ}* ;
- 5) *готують розчин проби для вимірювання контрольного розчину свинцю*
мірною піпеткою, місткістю 0,1 см³, або мікропіпеткою відбирають 0,01 см³ атестованої суміші свинцю АС-1 (концентрація 100 мкг/см³) та поміщають у фоновий розчин – в отриманому розчині проби концентрація свинцю складає 0,1 мкг/см³ (ρ_0);
- 6) *виконують 3 цикли вимірювання розчину проби*
вибраний набір електрохімічних параметрів та положення електродів в електрохімічній комірці не змінюють;
- 7) *визначають середнє значення часу інверсії проби τ_{Π}* ;
- 8) *вносять добавку іонів свинцю у розчин проби*
мірною піпеткою, місткістю 0,1 см³, або мікропіпеткою відбирають 0,01 см³ атестованої суміші свинцю АС-1 (концентрація 100 мкг/см³) та поміщають у розчин проби;
- 9) *виконують 3 цикли вимірювання розчину проби з добавкою*
вибраний набір електрохімічних параметрів та положення електродів в електрохімічній комірці не змінюють;
- 10) *визначають середнє значення часу інверсії проби з добавкою τ_{Δ}* ;
- 11) *розраховують значення концентрації свинцю*
розраховують значення концентрації свинцю у контрольному розчині (п. 12.2.3);
- 12) *виконують контроль похибки вимірювання*
виконують контроль похибки вимірювання концентрації свинцю у контрольному розчині (п. 12.2):
– якщо одержане значення концентрації свинцю у контрольному розчині знаходиться у границях відносної сумарної похибки, тобто у діапазоні від 0,08 мкг/см³ до 0,12 мкг/см³ згідно з табл. 1, то роблять висновок, що вимірювання концентрації за

методом ІХП виконуються вірно, срібний вимірювальний електрод, покритий амальгамою ртуті, та порівняльний хлорсрібний електрод з міткою «Es Ag» працюватиме і аналізатор може використовуватися для визначення масової частки рухомих форм іонів елементів свинцю, міді, цинку та кадмію у пробах ґрунту;
 – якщо результат визначення концентрації свинцю у контрольному розчині знаходиться за границями відносної сумарної похибки, то виконання вимірювань припиняють, з'ясовують та усувають причини, що призвели до незадовільних результатів, та знову повторюють вимірювання контрольного розчину свинцю.

10 Виконання вимірювань

10.1 Вибір шаблону набору електрохімічних параметрів вимірювання елементу

При вимірюванні масової частки рухомих форм елементу спочатку визначають концентрацію іонів елементу у розчині проби, а потім розраховують масову частку рухомих форм цього елементу у пробі ґрунту.

При визначенні концентрацію іонів елементу у розчині проби використовують шаблони наборів електрохімічних параметрів для різних діапазонів концентрацій елементів.

Шаблон набору електрохімічних параметрів для аналізу вибирають наступним чином:

- 1) припускають, що у розчині проби концентрація іонів елементу відповідає значенню допустимої масової частки рухомих форм цього елементу у пробі ґрунту;
- 2) використовують шаблон набору електрохімічних параметрів, що забезпечує визначення цієї концентрації іонів елементу у розчині проби.

Концентрацію іонів елементу у розчині проби, яка відповідає значенню допустимої масової частки рухомих форм елементу у пробі ґрунту, розраховують за формулою:

$$\rho_0 = \frac{w_{ДК}}{V_0 \cdot k}, \quad (1)$$

де ρ_0 – концентрація іонів елементу у розчині проби, мкг/см³;

$w_{ДК}$ – значення допустимої масової частки рухомих форм елементу у повітряно висушеному ґрунті, мг/кг (1 мг/кг = 1 мкг/г);

V_0 – об'єм розчину проби в електролізері, см³;

k – перевідний коефіцієнт (для розрахунку масової частки рухомих форм елементу у пробі ґрунту по значенню концентрації іонів елементу у розчині проби), г⁻¹.

Перевідний коефіцієнт розраховують за формулою:

$$k = \frac{V_1}{V_2 \cdot m}, \quad (2)$$

де V_1 – об'єм розчину, в якому розчинено мінералізація проби ґрунту, см³;

V_2 – об'єм розчину мінералізату, взятий для аналізу елементу, см³;

m – маса проби ґрунту, взята для мінералізації, г.

Для кожного елементу за формулою (1) розраховують концентрацію іонів елементу у розчині проби, яка відповідає значенню допустимої масової частки рухомих форм елементу у пробі ґрунту, та вибирають шаблон набору електрохімічних параметрів, що забезпечує вимірювання розрахованої концентрації.

Для кобальту, міді, нікелю, свинцю та цинку допустима масова частка рухомих форм елементу нормуються значенням гранично допустимої концентрації рухомих форм елементу у повітряно висушеному ґрунті, згідно ГН 2.1.7.2041-06 (п. 14.23).

10.2 Виконання вимірювання масової частки рухомих форм елементу

10.2.1 Для кожної із паралельних проб ґрунту виконують методом ІХП вимірювання фону, проби та проби з добавкою для визначення масової частки рухомих форм елементу.

10.2.2 Масу добавки m стандартного розчину іонів елементу розраховують за формулою:

$$m = \rho_{ш} \cdot V_0, \quad (3)$$

де $\rho_{ш}$ – концентрація елементу у вибраному шаблоні набору електрохімічних параметрів аналізу, мкг/см³;

V_0 – об'єм розчину проби в електролізері, см³.

10.2.3 Необхідний об'єм стандартного розчину іонів елементу, що відповідає масі добавки, визначають по формулі:

$$V_{AC} = \frac{m}{\rho_{AC}}, \quad (4)$$

де V_{AC} – об'єм стандартного розчину іонів елементу, см³;

m – маса добавки стандартного розчину іонів елементу, мкг;

ρ_{AC} – концентрація стандартного розчину іонів елементу, мкг/см³.

10.2.4 Значення маси добавки та необхідний об'єм стандартного розчину іонів елементу вибирають у залежності від концентрації елементу в шаблоні набору електрохімічних параметрів.

Для електролізера з об'ємом розчину проби 10 см³ параметри добавки стандартного розчину іонів елементу вибирають згідно з табл. 6.

10.2.5 При виконанні аналізу проби з добавкою у програмі вказують фактичну масу добавки m (в мкг), відповідно об'єму стандартного розчину іонів елементу, який було внесено у розчин електролізера.

10.2.6 При розрахунку масової частки рухомих форм елементу автоматично враховується сумарна маса добавки, якщо добавок було декілька.

10.2.7 На диференціальній хронопотенціограмі за допомогою комп'ютерної системи обробки даних фіксують діапазон зміни потенціалів інверсії та визначають час інверсії елементу

Таблиця 6 – Значення маси добавки та об'єму стандартного розчину іонів елементу

Концентрація елементу в наборі електрохімічних параметрів $\rho_{ш}$, мкг/см ³	Стандартний розчин іонів елементу			Маса добавки іонів елементу m , мкг
	Позначення атестованої суміші	Концентрація ρ_{AC} , мкг/см ³	Об'єм V_{AC} , см ³	
1,0	АС-1	100	0,1	10,0
0,1	АС-1	100	0,01	1,0
0,01	АС-2	10	0,01	0,1
0,001	АС-3	1	0,01	0,01
0,0001	АС-4	0,1	0,01	0,001

10.2.8 Межі діапазонів зміни потенціалів інверсії елементу, що аналізується, вибирають по точках мінімуму диференціальної хронопотенціограми, що розташовані ліворуч та праворуч від максимального значення середньої кривої інверсії проби з добавкою.

10.2.9 Якщо масова частка рухомих форм елементу у пробі виходить за верхню границю діапазону вимірювань, згідно табл. 1, то допускається розбавлення розчину мінералізату або зменшення маси проби ґрунту, взятої для мінералізації.

10.2.10 Якщо масова частка рухомих форм елементу виходить за нижню границю діапазону вимірювань, згідно табл. 1, то допускається збільшення маси проби ґрунту, яка взята для мінералізації, або збільшення часу концентрування в наборі електрохімічних параметрів у 1,5-2 рази.

10.2.11 Ідентифікацію елементів виконують за значеннями потенціалів на диференціальній хронопотенціограмі або за значенням діапазону, що належить елементу, згідно табл. 7.

Таблиця 7. – Орієнтовні значення потенціалу та діапазону інверсії елементу

Елемент	Орієнтовний потенціал елементу, мВ	Орієнтовний діапазон потенціалів інверсії елементів, мВ
Срібний вимірювальний електрод, покритий амальгамою ртуті		
Свинець	- 420 ± 50	Від - 530 до - 350
Мідь	- 210 ± 50	Від - 370 до - 140
Цинк	-1100 ± 50	Від - 1130 до - 850
Кадмій	- 700 ± 50	Від - 850 до - 550

10.3 Порядок виконання вимірювання масової частки рухомих форм елементів

10.3.1 Вимірювання масової частки рухомих форм виконується для кожного елементу окремо.

10.3.2 Перед початком вимірювання необхідно виконати підготовку проб ґрунту

- для визначення свинцю, міді, цинку, кадмію нікелю та кобальту за п. 9.3.3;
- для визначення ртуті та миш'яку за п. 9.3.4.

10.3.3 Порядок виконання вимірювання для всіх елементів є однаковим та включає наступні операції:

10.3.4 Підготувати до роботи електрохімічну комірку за п. 9.9:

- для визначення свинцю, міді, цинку та кадмію встановити срібний вимірювальний електрод у парі із порівняльним електродом з міткою «Es Ag» та відповідний електролізер для вимірювання фону;
- для визначення ртуті, миш'яку, нікелю та кобальту встановити золотий вимірювальний електрод у парі із порівняльним електродом з міткою «Es Au» та відповідний електролізер для вимірювання фону.

10.3.4 В електролізер, призначений для вимірювання фону, мірною піпеткою відібрати 10 см³ фонового розчину або холостої проби

- для свинцю та міді фоновий розчин за п. 9.2.15 або холосту пробу за п. 9.4.1;
- для цинку та кадмію фоновий розчин за п. 9.2.17 або холосту пробу за п. 9.4.1;
- для нікелю та кобальту фоновий розчин за п. 9.2.19 або холосту пробу за п. 9.4.1;
- для миш'яку фоновий розчин за п. 9.2.21 або холосту пробу за п. 9.4.2;
- для ртуті фоновий розчин за п. 9.2.23 або холосту пробу за п. 9.4.2.

10.3.5 Вибрати шаблон набору електрохімічних параметрів аналізу, який забезпечує вимірювання масової частки рухомих форм елементу згідно п. 10.1.

10.3.6 Провести 3 цикли аналізу фоновому розчину та визначити середнє значення часу інверсії фону τ_{ϕ} .

10.3.7 Безпосередньо перед вимірюванням приготувати розчин проби, який помістити в електролізер для вимірювання проби:

- для свинцю та міді розчин проби за п. 9.2.16;
- для цинку та кадмію розчин проби за п. 9.2.18;

10.3.8 Провести 3 цикли аналізу розчину проби та визначити середнє значення часу інверсії проби τ_{Π} .

10.3.9 Відповідно до значення концентрації елементу у шаблоні набору електрохімічних параметрів внести мірною піпеткою необхідний об'єм стандартного розчину іонів елементу (добавку), згідно табл. 3.

10.3.10 Провести 3 цикли аналізу розчину проби з добавкою та визначити середнє значення часу інверсії проби з добавкою τ_{Δ} .

10.3.11 Розрахувати значення масової частки рухомих форм елементу за п. 10.4.

10.3.12 При необхідності внести мірною піпеткою об'єм наступної добавки (до 5 добавок) стандартного розчину іонів елементу, що аналізується, повторити п. 10.3.10 та п. 10.3.11.

10.4 Розрахунок масової частки рухомих форм елементу

10.4.1 За одержаними значеннями часу інверсії фону, проби та проби з добавкою розраховують значення масової частки рухомих форм елементу (w_n), мг/кг, для кожної із паралельних проб за формулою:

$$w_n = \frac{\tau_{\Pi} - \tau_{\phi}}{\tau_{\Delta} - \tau_{\Pi}} \cdot m \cdot k, \quad (5)$$

де w_n – масова частка рухомих форм елементу, мг/кг або мкг/г;

τ_{ϕ} , τ_{Π} , τ_{Δ} – відповідно час інверсії фону, проби та проби з добавкою, мс;

m – маса добавки стандартного зразку розчину іонів елементу, мкг;

k – перевідний коефіцієнт, г^{-1} (для розрахунку масової частки рухомих форм елементу у пробі ґрунту по значенню концентрації іонів елементу у розчині проби), визначений за формулою (2).

Результати обчислень заокруглюють та записують до третьої значущої цифри.

10.4.2 Виконують процедуру контролю збіжності визначення масової частки рухомих форм елементу в пробі за п. 12.1.

Література

1. Карнаухов О.І., Полумбрик О.М., Безніс А.Т., Суровцев І.В. Інверсійно-хронопотенціометричне визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища // Науково-методична розробка. – К.: УГУПТ, 1997. – 88 с.
2. ДСТУ7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролю якості.
3. СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения».

4. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М: Изд-во ВНИРО, 1999. – 304 с.
5. Пат. 56867 Україна, МПК G01N 27/49, G01N 27/48, C01G 21/00. Спосіб визначення свинцю методом інверсійної хронопотенціометрії у водних розчинах / Суровцев І.В., Галімова В.М., Копілевич В.А.; Заявник та власник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № у 2010 09510; заявл. 29.07.2010; опубл. 25.01.2011, Бюл. № 2.
6. Пат. 60066 Україна, МПК G01N 27/00. Спосіб визначення кадмію методом інверсійної хронопотенціометрії у водних розчинах / Суровцев І. В., Галімова В.М., Копілевич В.А.; Заявник та власник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № у 2010 13729; заявл. 19.11.2010; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11.
7. Пат. 60067 Україна, МПК G01N 27/00. Спосіб визначення міді методом інверсійної хронопотенціометрії у водних розчинах / Суровцев І. В., Галімова В.М., Копілевич В.А.; Заявник та власник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № у 2010 13730; заявл. 19.11.2010; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11.
8. Пат. 60068 Україна, МПК G01N 27/00. Спосіб визначення цинку методом інверсійної хронопотенціометрії у водних розчинах / Суровцев І. В., Галімова В.М., Копілевич В.А.; Заявник та власник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № у 2010 13731; заявл. 19.11.2010; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 11.

ДОДАТОК 1 ЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЮ СТЬЮДЕНТА (t_p, n)

n	P=0,75	P=0,90	P=0,95	P=0,98	P=0,99
1	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
2	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
∞	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

ДОДАТОК 2 ЧИСЛОВІ ЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЮ Q (P, n)

n – кількість вимірювань	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58