

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні **кафедри хімії**
Протокол № 1 від 25.08 2020 р.

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Аналіз ґрунту і води”

Лабораторна робота №1

ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАТІВ У ВОДІ ТА ГРУНТІ

Підготувала

доц. Хацевич О.М.

Івано-Франківськ,
2020

Лабораторна робота № 1

Тема: Визначення сульфатів у воді та ґрунті.

Мета: оволодіти методами визначення сульфатів, вміти підібрати найпридатніший для досліджень води та ґрунтових витяжок.

Реактиви та обладнання:

Ваги лабораторні, піпетки мірні Мора, піпетка мірна градуйована, циліндри мірні, барій хлорид, кислота хлоридна, аргентум нітрат, кальцій хлорид, амоній молібденовокислий, калій роданід, гідроген пероксид, метиловий оранжевий, натрію гідроксид, стакани термостійкі місткістю 500 см³ і 1000 см³, лійки для фільтрування, скляні палички, ексікатори, колби-промивалки, тиглі фарфорові, водяна баня будь-якої конструкції.

1. Хід роботи

Метод вимірювання масової концентрації сульфатів базується на утворенні малорозчинного осаду барію сірчаноокислого при додаванні розчину барій хлориду до проби, що аналізується. Осад сульфату барію відділяють фільтруванням, промивають, висушують та прожарюють при 800 °С до постійної маси. Гравіметричним методом вимірюють масу осаду барій сульфату. Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію сульфатів.

1.2. Приготування розчинів

1.2.1. Приготування розчину барій хлориду.

Нажку барій хлориду 2-х водного масою (100±1) г розчиняють у термостійкому стакані у 800 см³ води бідистильованої, підігрітої до 40 °С для полегшення розчинення. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірний циліндр місткістю 1000 см³, об'єм розчину доводять до позначки водою бідистильованою. При появі муті розчин фільтрують через фільтр "синя стрічка". Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.2.2. Приготування розчину хлоридної кислоти (1:1).

У мірний циліндр вливають 500 см³ кислоти хлоридної концентрованої ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) і обережно додають 500 см³ води бідистильованої. Розчин переносять у скляну або поліетиленову посудину, перемішують. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.2.3. Приготування розчину натрію гідроксиду з концентрацією 10 %.

Наважку натрію гідроксиду масою (10,0±0,1) г вміщують у термостійкий стакан, мірним циліндром додають 100 см³ води бідистильованої, розчиняють при перемішуванні. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій поліетиленовій ємності в умовах лабораторії протягом одного місяця.

1.2.4. Приготування розчину аргентум нітрату з концентрацією 1,7 %.

Розчин застосовують для проведення якісної реакції на йон хлору. Наважку аргентум нітрату масою (1,7±0,1) г вміщують у конічну колбу,

мірним циліндром з додають 100 см³ води бідистильованої, розчиняють при перемішуванні. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці з темного скла в умовах лабораторії протягом одного року.

1.2.5. Приготування 5 % розчину амонію молібденовокислого.

Розчин використовують для проведення якісної реакції на кремній йон . Наважку амонію молібденовокислого масою (5,0±0,1) г вміщують у конічну колбу, мірним циліндром додають 100 см³ води бідистильованої, розчиняють при перемішуванні. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом шести місяців.

1.2.6. Приготування розчину калій роданіду з масовою часткою 20 %.

Розчин застосовують для проведення якісної реакції на ферум іон. Наважку калію роданіду масою (20,0±0,1) г вміщують у конічну колбу, мірним циліндром додають 100 см³ води бідистильованої, розчиняють при перемішуванні. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом шести місяців.

1.3 Відбір та консервування проб

Відбір проб поверхневих вод виконують згідно з ГОСТ 17.1.5.05, очищених стічних вод – згідно з КНД 211.1.0.009. Проби відбирають у склянці або поліетиленові ємності. Об'єм проби води для визначення масової концентрації сульфатів за даною МВВ має бути не менше ніж 2 дм³. Проби не консервують. Їх допустимо зберігати при кімнатній температурі. Якщо у воді, яку аналізують, присутні нестійкі сполуки сірки, їх видаляють кип'ятінням, або виконують аналіз зразу після відбору проб.

Вибір об'єму аліквоти для осадження

Аліквота проби, що використовується для осадження, має містити не більше 50 мг сульфатів. Об'єм аліквоти вибирають у залежності від концентрації сульфатів, яку попередньо визначають якісно. Для цього мірним циліндром відміряють 5 см³ проби води, додають 5 крапель хлоридної кислоти і піпеткою 0,5 см³ розчину барій хлориду. Характер муті або осаду орієнтовно свідчить про рівень концентрації сульфатів у пробі. Орієнтовна концентрація сульфатів у залежності від характеру муті або осаду та рекомендовані об'єми аліквоти проби для осадження наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Орієнтовний вміст сульфатів у залежності від характеру муті або осаду та рекомендовані об'єми аліквоти для осадження

Характер муті та осаду	Масова концентрація сульфатів, мг/дм ³	Об'єм проби для аналізу, см ³
Слабка муть, з'являється через 2 хв.	15 – 25	1000-500
Слабка муть, з'являється зразу	25 - 100	500-200
Сильна муть, швидко осідає	200 - 5000	100-10

Якщо при проведенні якісної реакції осад барію сульфату швидко осідає, то воду розводять щонайменше в 5 разів і проводять ще раз якісну реакцію

для уточнення вмісту сульфатів. На підставі результатів цієї реакції розраховують необхідний для осадження об'єм сульфату барію так, щоб у ньому було не більше 50 мг і не менше 15 мг сульфатів.

1.4 Методика визначення

Воду, відібрану для аналізу, фільтрують через фільтр “синя стрічка”. Проби поверхневих вод для видалення гумусових речовин пропускають через колонку, заповнену активованим вугіллям зі швидкістю 2 см³/хв, згідно вимог, з фільтрату відбирають аліквоту для осадження. Фільтрат перевіряють на наявність кремнієвої кислоти за допомогою якісної реакції з розчином амонію молібденовокислого. Для цього мірним циліндром відміряють 5 см³ проби води або фільтрату, отриманого, додають 5 крапель кислоти хлоридної і піпеткою 3 см³ розчину амонію молібденовокислого. Поява жовтого забарвлення свідчить, що у пробі присутній кремній у концентрації більшій ніж 7,5 мг/дм³.

Наявність заліза у фільтраті при концентрації, що заважає вимірюванню, виявляють за реакцією з роданід-йонем. Для цього мірним циліндром відміряють 10 см³ проби води, додають 2 краплі кислоти нітратної концентрованої, 2 краплі гідроген пероксиду концентрованого та піпеткою 0,5 см³ розчину калію роданіду.

Поява рожевого забарвлення свідчить, що у пробі присутній ферум-йон у концентрації не більшій ніж 2 мг/дм³. Поява оранжевого забарвлення свідчить, що у пробі присутній ферум-йон у концентрації від 2 мг/дм³ до 10 мг/дм³.

Поява червоного забарвлення свідчить, що у пробі присутній ферум-йон у концентрації вище 10 мг/дм³. У цьому разі для більш точного встановлення концентрації ферум-йону якісну реакцію повторюють, попередньо розбавивши воду у фіксоване число разів так, щоб отримати розчин рожевого або оранжевого кольору. Оцінку концентрації ферум-йону проводять із урахуванням ступеню розведення.

При наявності тільки кремнієвої кислоти, при концентрації, що перевищує 2,5 мг в аліквоті, відібраній для осадження, цей об'єм води випарюють насухо у фарфоровій чашці при температурі не вище 95 °С, попередньо підкисливши пробу додаванням 5 см³ розчину кислоти соляної. Сухий залишок нагрівають протягом 1 години при температурі 105 °С у сушильній шафі, змочують 5 см³ розчину кислоти хлоридної (1:1), нагрівають і розбавляють до 50 см³ водою бідистильованою. Гарячий розчин фільтрують через фільтр “біла стрічка” і промивають розбавленим розчином кислоти хлоридної (1:50).

При наявності тільки ферум-йону, у концентрації, що перевищує 20 мг в аліквоті, відібраній для осадження, до аліквоти додають 1 см³ розчину кислоти нітратної (1:1), кип'ятять 10 хвилин на слабкому вогні. Після цього додають розчин амоніаку (1:1) до лужної реакції і суміш нагрівають на водяній бані 30 хвилин. Осаджені гідроксиди відфільтровують через фільтр “біла стрічка” і промивають гарячою бідистильованою водою.

Фільтрати використовують для осадження сульфатів. При сумісній присутності кремнієвої кислоти і феруму, коли їх вміст перевищує відповідно 2,5 мг та 20 мг в аліквоті, відібраній для осадження, спочатку видаляють кремнієву кислоту, як вказано вище, а потім ферум у фільтраті, що залишився після видалення кремнієвої кислоти.

Аліквоту, відібрану з фільтрату і оброблену, за необхідності переносять у термостійкий стакан і доводять об'єм розчину до 200 см³, випарюючи його на водяній бані або додаючи у розчин бідистильовану воду. Розчин нейтралізують за метиловим оранжевим розчином хлоридної кислоти або розчином натрій гідроксиду, після чого піпеткою додають 2 см³ кислоти хлоридної для доведення рН розчину до 2-3.

Розчин нагрівають до 90 °С, краплями з піпетки приливають 5 см³ розчину барій хлориду, безперервно перемішуючи розчин скляною паличкою (повільне осадження з гарячого розбавленого підкисленого розчину приводить до утворення кристалів більшого розміру і зменшує співосадження супутних йонів). Суміші дають відстоятися до появи над осадом прозорого шару, потім по стінці стакану додають 5 крапель розчину барій хлориду. Поява муті свідчить про неповне осадження барій сульфату. У цьому випадку піпеткою додають ще 1 см³ розчину барію хлориду до створення його надлишку, що приводить до зниження розчинності осаду барію сульфату і сприяє повноті осадження сульфатів.

Протягом 1 хвилини суміш перемішують паличкою, не торкаючись стінок стакану, протягом 2 годин нагрівають на водяній або пісочній бані при 90 - 95 °С, баню вимикають і залишають на ній стакан на 8 - 10 годин для визрівання осаду. Осад спочатку промивають декантацією, фільтруючи промивну рідину через фільтр "синя стрічка", кількісно переносять осад на цей фільтр, змиваючи залишки осаду зі стінок стакану водою та клаптиком фільтру "синя стрічка", який додають до осаду на фільтрі. Осад на фільтрі промивають невеликими порціями води бідистильованої з температурою 25 - 40 °С, кожний раз обов'язково змивають верхній край фільтра і очікують повного звільнення фільтра від попередньої порції. Промивку ведуть до відсутності у промивній воді хлорид-йонів за якісною реакцією з розчином аргентум нітрату (наявність хлорид-йону у фільтраті перевіряють вже через 3 - 4 промивки). Відсутність муті через 2 хвилини свідчить про відмивання осаду від хлориду.

Фільтр з осадом обережно складають так, щоб осад залишався в нижній частині фільтра, вміщують у попередньо доведений до постійної маси тигель і висушують при слабкому нагріванні. Повільно підвищують температуру, обвуглюють фільтр без спалахування паперу і при достатньому доступі повітря (за умов нестачі кисню можливе утворення карбон оксиду, який відновлює барій сульфат). Після обвуглювання фільтру тигель прожарюють при 750 - 800 °С (при вищій температурі можлива часткова термічна дисоціація барію сульфату). Прожарювання ведуть не менше однієї години до тих пір, поки попіл не зробиться білим. Тигель охолоджують в ексикаторі над кальцієм хлористим і зважують. Прожарювання повторюють протягом 20

хвилин, тигель охолоджують в екзикаторі над кальцієм хлористим і знову зважують. Результати зважування записують до четвертої значущої цифри. Прожарювання вважають закінченим, коли різниця між двома повторними зважуваннями складає не більше 0,0008 г. Виконують два паралельних вимірювання з двох однакових аліквот.

1.5 Обробка результатів

Результат одиничного вимірювання масової концентрації сульфатів, ρ_i , мг/дм³, знаходять за формулою:

$$\rho_i = \frac{0,4115 \cdot m \cdot 1000}{V}, \quad (1)$$

де: 0,4115 - коефіцієнт для перерахунку з барію сульфату на сульфати;

m - маса осаду барій сульфату, мг;

1000 - коефіцієнт перерахунку в мг/дм³;

V - об'єм вихідної проби, взятий для осадження сульфатів, см³;

i - номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результати обчислень за формулою (1) заокруглюють і записують до третьої значущої цифри. Результат вимірювань масової концентрації сульфатів розраховують за формулою (2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ρ_1, ρ_2 :

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (2)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{3\sigma}$, %.

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_{3\sigma}. \quad (3)$$

Для поверхневих вод у діапазоні від 15 до 2000 мг/дм³ включно значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ становить 15 %. Результат обчислень за формулою (2) заокруглюють і записують до другої значущої цифри. За результат вимірювання масової концентрації сульфатів у поверхневих і очищених стічних водах приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань, ρ_1 і ρ_2 , масової концентрації сульфатів у підготованій пробі.

Результат вимірювання представляють у вигляді:

$$(\rho \pm \Delta), \text{ мг/дм}^3; P = 0,95; n = 2,$$

де: $\pm \Delta$ - границі абсолютної похибки результату вимірювання масової концентрації сульфатів для довірчої ймовірності $P = 0,95$, мг/дм³;

n - кількість паралельних вимірювань, $n = 2$;

або результат вимірювання масової концентрації сульфатів у поверхневих і очищених стічних водах (ρ), мг/дм³, границі сумарної відносної похибки ($\pm \delta$), %; $P = 0,95$; $n = 2$.

Границі абсолютної похибки результату вимірювання масової концентрації сульфатів у поверхневих і очищених стічних водах обчислюють за формулою:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \rho}{100}. \quad (4)$$

Результат обчислень заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

Результат вимірювання повинен закінчуватись тим же десятковим розрядом, що і абсолютна похибка вимірювання.