

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 №5

**СПЕКТОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ
АМОНІЮ У ПОВЕРХНЕВИХ, ПІДЗЕМНИХ ТА
ЗВОРОТНИХ ВОДАХ**

Підготувала

доц. Хацевич О.М.

Івано-Франківськ,
2020

Лабораторна робота №5

Тема: Спектрофотометричне визначення йонів амонію у поверхневих, підземних та зворотних водах.

Мета: оволодіти методами визначення йону амонію. Визначити амоній у запропонованій пробі води.

Обладнання та реактиви: Фотоелектроколориметр КФК-2, або спектрофотометр Ulab 102 UV) укомплектований кюветами з робочою довжиною 10 та 50 мм, колби мірні, піпетки Мора, реактив Неслера ($K_2HgJ_4 + KOH$), Натрій гідроксид ($NaOH$ 3 н) Калій гідроксид (KOH), Натрій сірчистоокислий (Na_2SO_3) Натрій миш'яковистоокислий, Na_3AsO_3 , Натрій сіркуватистоокислий 5-водний (тіосульфат натрію), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, Цинк сульфат 7-водний, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, Калій-натрій винноокислий 4-водний (сіль сегнетова), $KNaH_4C_4O_6 \cdot 4H_2O$, Етилендіамін N,N,N',N' - тетраоцтової кислоти дінатрієва сіль (трилон Б), $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, Калій марганцевоокислий, $KMnO_4$ Калій йодистий, KJ , Галун алюмокалієвий ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), Меркурій (II) йодид, HgJ_2 , Кислота сульфатна (H_2SO_4), Амоніак (NH_4OH).

1. Приготування реактивів та очищення води

1.1 Підготовка води

Варіант 1. Воду дистильовану підкиснюють кислотою сульфатною до рН 1- 2 та додають калій марганцевоокислий до чіткого малинового забарвлення. Повторно переганяють.

Варіант 2. Воду бідистильовану пропускають через колонку, заповнену катіонітом КУ-2 у H^+ -формі, зі швидкістю не більш ніж $5 \text{ см}^3/\text{хв}$, при цьому елюат повинен витікати окремими краплями. Підготовку катіоніту до роботи здійснюють у відповідності до вимог ГОСТ 10896.

Отриману воду перевіряють на присутність амоніаку реактивом Неслера і використовують для приготування реактивів та розведення проб.

1.2. Приготування реактиву Неслера

Наважку натрію гідроксиду масою ($160 \pm 0,1$) г вміщують у хімічний стакан і розчиняють у 500 см^3 води безаміачної, розчин охолоджують.

Наважки ртуті (II) йодистої безводної масою ($100,0 \pm 0,1$) г та калію йодистого безводного масою ($70,0 \pm 0,1$) г вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм^3 і розчиняють у $\sim 300 \text{ см}^3$ води безаміачної додають приготовлений розчин натрію гідроксиду, ретельно перемішують і доводять об'єм розчину до позначки водою безаміачною. Використовують прозорий розчин після відстоювання не менше чотирьох годин.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

Допустимо використовувати готовий реактив, що можна придбати в спеціалізованих магазинах.

1.3. Приготування розчину трилону Б з масовою часткою 50 %.

У мірній колбі місткістю 100 см^3 розчиняють наважку натрію гідроксиду масою $(10,0 \pm 0,1)$ г у 60 см^3 води безаміачної, додають наважку трилону Б масою $(50,0 \pm 0,1)$ г і об'єм розчину доводять до позначки водою безаміачною. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.4. Приготування розчину калію-натрію виннокислого з масовою часткою 37,5 % (у перерахунку на безводний калій-натрій виннокислий).

У мірній колбі місткістю 100 см^3 розчиняють наважку калію-натрію виннокислого 4-водного масою $(50,0 \pm 0,1)$ г водою безаміачною, об'єм розчину доводять до позначки такою ж водою і піпеткою додають $0,5 \text{ см}^3$ реактиву Неслера. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.5. Приготування розчину натрію миш'яковистокислого з масовою концентрацією 1 г/дм^3 .

У мірній колбі місткістю 1000 см^3 розчиняють наважку натрію метаарсеніт (III) масою $(1,00 \pm 0,01)$ г водою безаміачною, об'єм доводять до позначки такою ж водою. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закритій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.6. Приготування розчину натрію тіосульфату з масовою концентрацією $2,2 \text{ г/дм}^3$ (у перерахунку на безводний натрій тіосульфат).

У мірній колбі місткістю 1000 см^3 розчиняють наважку натрій тіосульфату 5-водного масою $(3,50 \pm 0,01)$ г водою безаміачною, об'єм розчину доводять до позначки такою ж водою. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.7. Приготування розчину цинку сульфату з масовою концентрацією $56,2 \text{ г/дм}^3$ (у перерахунку на безводний цинк сульфат)

У мірній колбі місткістю 1000 см^3 розчиняють наважку цинку сульфату 7-водного масою $(100,0 \pm 0,1)$ г водою безаміачною, об'єм розчину доводять до позначки такою ж водою. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.8. Приготування суспензії алюміній гідроксиду

Наважку галуни алюмокалієвого масою (125 ± 1) г розчиняють у хімічному стакані в 1000 см^3 води дистильованої, нагрівають до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ і поступово циліндром додають 55 см^3 розчину амоніаку концентрованого при безперервному перемішуванні. Суміш охолоджують і відстоюють приблизно 1 годину, осад алюмінію гідроксиду промивають багаторазовою декантацією водою дистильованою до вилучення хлоридів, нітритів, нітратів і амоніаку. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

1.9. Приготування вихідного розчину з масовою концентрацією амоній-іонів 5 мг/дм^3 .

Піпеткою відбирають 1 см^3 концентрованого розчину амоніаку (ДСЗУ 022.5-96), переносять у мірну колбу місткістю 200 см^3 і доводять об'єм

розчину до позначки водою безаміачною. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом дванадцяти годин.

2. Теоретичні відомості

Метод вимірювання масової концентрації амоній-йонів у поверхневих, підземних та зворотних водах ґрунтується на реакції взаємодії йонів амонію з тетраїодомеркуратом калію у лужному середовищі (реактивом Несслера: $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$) з утворенням коричневої, нерозчинної у воді йодистої солі основи Міллона $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{J}\cdot\text{H}_2\text{O}$, яка перебуває у колоїдному стані за незначного вмісту йонів амонію.

Фотоколориметричним методом вимірюють оптичну густину отриманих забарвлених розчинів. Оптимальним для вимірювання оптичної густини є використання довжини хвилі $\lambda = 425$ нм. За градууювальною характеристикою визначають масову концентрацію амоній-йонів у аліквоті проби. Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію амоній-йонів у вихідній пробі.

3. Методика визначення

При підготовці до виконання вимірювань масової концентрації амоній-йонів виконують: підготовку до роботи фотоелектроколориметра; приготування розчинів; приготування градууювальних розчинів; побудову градууювальної характеристики; відбір та консервування проб; пробопідготовку.

Підготовку фотоелектроколориметра до вимірювань проводять згідно вимог до експлуатаційної документації на прилад:

- приготування розчинів;
- приготування води безаміачної.

3.1. Приготування розчинів для побудови градууювальної характеристики

У мірну колбу місткістю 50 см^3 піпеткою відміряють необхідний об'єм вихідного розчину з масовою концентрацією амоній-йонів 5 мг/дм^3 , піпетками додають $0,5-1,0 \text{ см}^3$ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б, 1 см^3 реактиву Неслера і доводять об'єм розчину до позначки водою безаміачною.

У такий спосіб готують усі градууювальні розчини.

Холосту пробу готують додаванням у мірну колбу місткістю 50 см^3 приблизно 10 см^3 води безаміачної, піпетками $0,5-1,0 \text{ см}^3$ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б, 1 см^3 реактиву Неслера. Доводять об'єм розчину до позначки водою безаміачною, ретельно перемішують.

Відомості про необхідні піпетки, об'єми вихідного розчину для приготування розчинів для побудови градууювальної характеристики, відповідні масові концентрації амоній-йону у цих розчинах наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Відомості про розчини для побудови градуовальної характеристики

№ розчину для побудови градуовальної характеристики	Номинальна місткість піпетки, см ³		Об'єм стандартного розчину, см ³	Масова концентрація амоній-іонів у розчині для побудови градуовальної характеристики, $\rho_{гр}$, мг/дм ³
1	1,0	–	1,0	0,1
2	2,0	–	2,0	0,2
3	–	5,0	3,0	0,3
4	–	5,0	4,0	0,4
5	5,0	–	5,0	0,5
6	10,0	–	10,0	1,0
7	20,0	–	20,0	2,0
8	–	50,0	30,0	3,0
9	–	50,0	40,0	4,0

Для кожного значення масової концентрації амоній-іонів готують серію з п'яти градуовальних розчинів.

Виконання вимірювань оптичної густини проводять за процедурою, викладеною, через 10 хвилин після завершення процедури приготування градуовальних розчинів.

3.2. Побудова градуовальної характеристики

Вимірюють оптичну густину градуовальних розчинів і холостої проби за допомогою фотоелектроколориметра, підготовленого, з використанням довжини хвилі 425 нм для Ulab 102UV (або світлофільтру 440 нм для КФК-2) (розчин порівняння – вода безаміачна). Для вимірювання оптичної густини градуовальних розчинів №1 - №5 (0,1–0,5 мг/дм³) використовують кювети з оптичною довжиною шляху 50 мм. Для вимірювання оптичної густини градуовальних розчинів №5 - №9 (0,5–4,0 мг/дм³) використовують кювети з робочою довжиною 10 мм. Для кожного значення масової концентрації виконують по п'ять паралельних вимірювань оптичної густини відповідно до кількості градуовальних розчинів у серії.

Оптичну густину холостої проби віднімають від оптичної густини градуовального розчину. За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійних градуовальних характеристик: оптична густина, D_λ , Б - масова концентрація амоній-іонів, ρ , мг/дм³, для діапазонів градування: від 0,1 до 0,5 мг/дм³ включно і від 0,5 до 4,0 мг/дм³ включно та відповідні похибки градування.

3.3. Визначення амоній йонів у досліджуваному розчині

У мірну колбу місткістю 50 см³ вміщують 40 см³ підготованої вихідної проби (або менший її об'єм у залежності від вмісту амоній-йонів), піпеткою додають 0,5-1,0 см³ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б, 1 см³ реактиву Неслера. Доводять об'єм до позначки водою безаміачною, ретельно перемішують. Одночасно готують холосту пробу. Для цього у мірну колбу місткістю 50 см³ вміщують приблизно 40 см³ води безаміачної, піпеткою додають 0,5-1,0 см³ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б, 1 см³

реагенту Неслера. Доводять об'єм до позначки водою безаміачною, ретельно перемішують.

Виконання вимірювань оптичної густини проводять через 10 хвилин після завершення процедури приготування градувальних розчинів.

Таблиця 2

Фактори перешкоджаючого впливу домішок та способи їх усунення

№№ п/п	Фактори перешкоджаючого впливу домішок	Способи усунення перешкоджаючого впливу домішок
1	Твердість	Додавання 0,5–1,0 см ³ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б на 50 см ³ проби
2	Залізо, сульфід	До 100 см ³ проби додають 1 см ³ розчину цинку сірчаноокислого і суміш ретельно перемішують. рН суміші доводять до 10,5, додаванням 25 % розчину калію гідроксиду чи натрію гідроксиду. Перевіряють рН. Після збовтування і утворення лапатої муті осад відокремлюють центрифугуванням або фільтруванням через скляний фільтр. Збільшення об'єму рідини необхідно враховувати при розрахунку.
3	Завислі речовини	Центрифугування або фільтрування (перші порції фільтрату відкидають)
4	Гумінові речовини	Додавання 2-5 см ³ суспензії алюмінію гідроксиду на 300 см ³ проби або розведення проби.
5	Хлор	Додавання натрій тіосульфату або натрій арсеніту. Для видалення кожних 5 мг хлору додають 1 см ³ одного з розчинів.
6	Мутність	Діють як в пункті 4 або 5.

4. Розрахунки

Оптичну густину отриманого розчину вимірюють за допомогою фотоелектроколориметра (або спектрофотометра), з використанням довжини хвилі світлофільтру 440 нм для КФК-2 (розчин порівняння – вода безаміачна) в залежності від масової концентрації амоній-йонів у пробі використовують кювети з робочою довжиною 10 мм або 50 мм. Одночасно вимірюють оптичну густину холостої проби. Оптичну густину холостої проби віднімають від оптичної густини підготовленої проби. Результати вимірювань оптичної густини записують до третьої значущої цифри.

Обробку результатів вимірювань виконують наступним способом. Масову концентрацію амоній-йонів у аліквоті проби, підготовленої, $\rho_{гр(i)}$, мг/дм³ знаходять за допомогою попередньо встановлених параметрів відповідної градувальної характеристики. Результат записують до третьої значущої цифри.

Результат одиничного вимірювання масової концентрації амоній-йонів у вихідній пробі, C_i , мг/дм³ знаходять за формулою (1):

$$C_i = \frac{C_{гр} \cdot k \cdot 50}{V} \quad (1)$$

де: $C_{гр}$ – масова концентрація амоній-йонів, знайдена за допомогою попередньо розрахованих параметрів градувальної характеристики, мг/дм³;

k – ступінь попереднього розбавлення вихідної проби ($k = 1$, якщо попереднє розбавлення вихідної проби не проводили);

50 – об'єм мірної колби, яку використовують для підготовки аліквоти проби до фотоколориметрування, см³;

V – об'єм аліквоти проби (попередньо розбавленої проби), взятий для аналізу, см³; i – номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результат обчислень за формулою (1) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

Питання для самоконтролю

1. Опишіть хімізм процесу визначення амоній-йонів з допомогою реактиву Несслера.
2. Наведіть основні фактори заважаючого впливу домішок на визначення амоній-йонів та способи їх усунення.
3. Якими якісними реакціями можна визначити присутність амоній-йонів у розчині.

Розв'язати задачі:

1. При визначенні заліза у вигляді моносольфосаліцилату оптична густина розчину, що містить в 50 мл 0,23 мг заліза, виявилась тотожною 0,264 при товщині шару (кювети) 2 см. Розрахуйте значення молярного коефіцієнта світлопоглинання ферум моносольфосаліцилату.
2. Оптичні густини розчинів роданідного комплексу феруму (III) містять 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 і 3,0 мл стандартного розчину солі феруму (III) з титром 0,1 мг/мл, відповідно рівні 0,15; 0,27; 0,32; 0,40 і 0,46. Скільки мг феруму містить проба, фотометрована в ідентичних умовах, якщо її оптична густина рівна 0,30?
3. При визначенні марганцю у вигляді перманганату оптична густина розчину, що містить в 100 мл 0,12 мг марганцю, рівнялась 0,152. Вимірювали її при 525 нм в кюветі з товщиною шару 3 см. Обрахуйте значення молярного коефіцієнту світлопоглинання.
4. Оптична густина розчину трисульфосаліцилату заліза, виміряна при 433 нм в кюветі з товщиною шару 2 см, рівна 0,149. Для реакції взяли 4 мл розчину феруму концентрацією 0,000582 моль/дм³, реакція проходила в колбі ємністю 50 мл. Розрахуйте значення молярного коефіцієнта світлопоглинання для даної реакції.