

Державний вищий навчальний заклад  
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”  
Кафедра теоретичної та прикладної хімії

**Методичні вказівки і інструкція  
до виконання лабораторної роботи з курсу  
“Хімічна експертиза”**

**Лабораторна робота №1**

**Визначення сульфатів у воді та ґрунті**

Затверджено на засіданні кафедри теоретичної та прикладної хімії  
(протокол № від “30” серпня 2017 р.)

Завідувач кафедрою \_\_\_\_\_ Миронюк І.Ф.

Підготувала доцент \_\_\_\_\_ Федорченко С.В.

**Івано-Франківськ  
2017**

В даних методичних вказівках описана лабораторна робота, виконання якої дозволить студентам використати певні аналітичні уміння та знання для формування навичок вимірювання параметрів навколишнього середовища.

Теоретична частина роботи містить відповідний теоретичний матеріал і опрацьовується студентами, в основному, самостійно. Практична частина включає лабораторну роботу, при виконанні яких студент ознайомлюється з апаратурою, технікою виконання аналізу. Особлива увага приділяється описанню техніки хімічного експерименту, розбору умов проведення реакцій, методикам визначення, правилам та способам розрахунків.

### **Порядок виконання лабораторних робіт.**

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику апаратури, приладів, методика виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методика її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання апаратури, хімізму процесу і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту.
7. Скласти після виконання лабораторної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, навести графіки на міліметровому папері, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

### **Запитання для допуску до лабораторної роботи:**

- 1) пояснити, в чому полягає зміст роботи;
- 2) описати фізичні і хімічні взаємодії, які лежать в основі методу;
- 3) описати передбачувану залежність функції, що реєструється від концентрації (об'єму розчину) реагента;
- 4) пояснити принцип роботи вимірювального приладу, назвати його основні вузли;
- 5) пояснити порядок підготовки розчинів;
- 6) викласти послідовність операцій при проведенні вимірів на приладі.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

**1.ТЕМА:** визначення вмісту сульфатів в об'єктах навколишнього середовища.

**2.МЕТА:** визначити вміст сульфатів в об'єктах навколишнього середовища – в воді і ґрунті.

### 3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

1. Плюмбум ацетат  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$
2. Плюмбум нітрат  $Pb(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
3. Натрій сульфат  $Na_2SO_4$
4. Концентрована ацетатна кислота – 1 см<sup>3</sup>
5. 1М розчин ацетатної кислоти – 40 см<sup>3</sup>
6. Дитизон – 0,10 г
7. Бензойна кислота – 25 см<sup>3</sup>
8. Хлороформ – 425 см<sup>3</sup>
9. Дистильована вода
10. Катіоніт КУ- 2– 10 г
11. Етанол або пропаном – 80 см<sup>3</sup>
12. Ґрунт – 150 г
13. Бюретка на 25 см<sup>3</sup>
14. Конічна колба на 200-250 см<sup>3</sup>
15. Піпетка місткістю 10 см<sup>3</sup> і 25 см<sup>3</sup>
16. Магнітна мішалка
17. Електрична плитка

### 4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

#### 4.1. Загальна характеристика методів визначення сірки

Створення надійних, швидких і зручних методів визначення сірки в різних природних і промислових матеріалах має велике значення у зв'язку з поширеністю цього елемента в природі і важливістю багатьох сполук сірки в промисловості. У ряді випадків необхідно визначення сірки в різних агрегатних станах і різного ступеня окиснення. При спільній присутності сполук сірки різного ступеня окиснення це завдання є надзвичайно важким і вимагає спеціального підходу до кожної такої системи залежно від хімічного складу аналізованого зразка, іноді від його агрегатного стану та інших факторів.

Часто буває необхідно визначення сумарного вмісту сірки в аналізованому об'єкті. У більшості випадків це доцільно зробити, перевівши всі форми сірки в сполуки з найвищим ступенем окиснення сірки, тобто в сульфати. Сульфатна сірка є найбільш поширеною як у природі, так і

промисловості, тому, природно, що розробці методів визначення сульфат-іонів приділяється найбільша увага.

Природній вміст сульфатів у поверхневих і ґрунтових водах зумовлений вивітрюванням порід і біохімічними процесами у водоносних шарах. Їх вміст визначає в певній мірі некарбонатну жорсткість води. Вміст сульфатів у водоймах може бути підвищеним внаслідок скиду в них стічних вод з неорганічними і органічними сполуками сірки.

До теперішнього часу розроблено і описано в літературі більше сотні різноманітних методів визначення сульфат-іонів – фізичних, фізико-хімічних і хімічних.

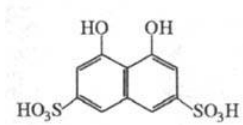
Не всі розроблені методи визначення сульфат-іонів аналітично однаково цінні. Багато які з них багатостадійні, пов'язані зі складною процедурою підготовки об'єкта до аналізу, із застосуванням складної апаратури і т.д. Це призводить до збільшення тривалості аналізу, що є суттєвою перешкодою для вирішення багатьох сучасних завдань: контролю будь-якого хімічного виробництва, контролю якості питних і стічних вод, а також природних вод є неприпустимим. Важливим фактором є зручність і простота виконання аналізу, що забезпечує проведення масових аналізів в лабораторіях і в польових умовах.

Найбільш відповідними методами визначення сульфат-іонів, які забезпечують виконання всіх перерахованих вище умов, є об'ємні й фотометричні методи з застосуванням органічних реагентів. Всі ці методи ґрунтуються на одному, досить простому принципі, а саме, на утворенні забарвлених комплексних сполук іонів металів з органічними реагентами і подальшому руйнуванні цих комплексних сполук іонами  $\text{SO}_4^{2-}$  із зникненням або зміною забарвлення розчину. Може вирішуватися і зворотна задача. Титрують досліджуваний розчин сіллю металу в присутності металохромового індикатора. Спочатку метал утворює з сульфатами важкорозчинні сполуки, забарвлення індикатора не змінюється. При переході точки еквівалентності утворюється сполука металу з індикатором і його забарвлення змінюється.

Запропоновані в різний час органічні реагенти для визначення сульфат-іонів також нерівноцінні в аналітичному відношенні. Оскільки основою методу визначення сульфат-іонів є кольорова реакція іонів металів з цими реагентами, аналітична цінність реагенту багато в чому визначається основними характеристиками цієї кольорової реакції. Велике значення має контрастність кольорової реакції, інтенсивність довгохвильової смуги поглинання комплексу, що визначає чутливість реакції. Велике значення має також вибірковість реакції, тобто ступінь впливу на основну реакцію присутніх у розчині аніонів і катіонів, і багато інших чинників. Вибір реагенту визначається також

особливостями протікання реакції взаємодії сульфат-іонів з комплексом металу і реагенту.

За багатьма з цих показників найбільш перспективними для визначення  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів є реагенти групи арсеназо III, тобто 2,7-біс-азозаміщені



хромотропової кислоти, які містять одну або дві сульфогрупи в  $\sigma$ -положеннях до азогруп в бензольних ядрах (діазоскладових): ортаніловий К, ортаніловий Б, нітхромазо (нітроортаніловий С), ортаніловий С (сульфоназоIII).

Разом з тим, для визначення сульфат-іонів широко використовуються моноазозаміщені хромотропової кислоти, наприклад, торон, арсеназо-1, сульфофенілазохромотропова кислота (СПАНДС). Безсумнівний інтерес представляють і реагенти інших класів, такі як флуорексон, ксиленовий оранжевий і дитизон.

#### 4.2. Визначення сульфат-іонів в природних і промислових водах з різними індикаторами

Методи визначення сульфат-іонів у природних і промислових водах ґрунтується на попередньому відділенні інших елементів хроматографічним методом і наступному титруванні сульфат-іонів солями барію в присутності індикаторів карбоксіарсеназо, нітхромазо, ортанілового К і хлорфосфоназо III.

У присутності індикатора карбоксіарсеназо і нітхромазо рекомендовано визначення сульфат-іонів у природній, водопровідній та фосфатованій котловій водах в інтервалі концентрацій від одного до декількох сот  $\text{мг/дм}^3$  методом безбюреткового крапельного титрування. Оптимальне значення рН при титруванні з індикатором карбоксіарсеназо становить 5,6-6,5; титрування проводять в середовищі 50 %-го ацетону або етанолу. Перехід забарвлення з фіолетової в блакитну. Визначенню  $\text{SO}_4^{2-}$  з карбоксіарсеназо заважають іони кальцію, магнію і фосфат-іони. Іони калію, натрію і амонію не є перешкодою при титруванні. На попереднє катіонування, підготовку до титрування і безпосередньо титрування проби витрачається 30-40 хв. Відносна помилка визначення не перевищує 2 %.

При титруванні сульфат-іонів у присутності індикатора нітхромазо оптимальне значення рН 2; титрування проводять в середовищі 50 %-го ацетону або спирту. Перехід забарвлення з фіолетової в світло-блакитну. В умовах титрування сульфат-іонів з нітхромазо заважають іони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , які розтягують перехід забарвлення,  $\text{Mg}^{2+}$  не заважає. Фосфат-іони не заважають до 50-кратного надлишку. Помилка визначення не вище 1,3 %.

У присутності індикатора ортанілового К рекомендується визначення сульфат-іонів в високочистій воді при вмісті 50-100 мкг/дм<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, у водопровідній, річковій, морській і океанічній водах, а також у атмосферних опадах при вмісті від 1,68 мг/см<sup>3</sup> і вище та в стічних водах при вмісті вище 50 мг/см<sup>3</sup>. Визначення сульфат-іонів у високочистій воді включає попереднє концентрування SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на аніоніті АВ- 17 в карбонатній формі та визначення при рН 5 в середовищі 80-85%-го ацетону або спирту, перехід забарвлення – з бузкового в синє.

З достатньою точністю метод дозволяє визначати 50 мкг сульфат-іонів в об'ємі 50 см<sup>3</sup>. Тому при вмісті 50-100 мкг/дм<sup>3</sup> сульфат-іонів досить пропустити через аніоніт 1 дм<sup>3</sup> води. При менших концентраціях сульфат-іонів концентрування слід проводити з великих об'ємів води. На пропускання 1 дм<sup>3</sup> води через смолу витрачається в середньому 30 хв. Середня помилка визначення складає ± 5 %. Точність можна підвищити, якщо концентрувати на смолі великі кількості іонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

В якості металоіндикатора при визначенні тих же кількостей сульфат-іонів можна також використовувати арсеназо III. Умови титрування аналогічні зазначеним вище. Закінчення титрування встановлюють за переходом рожево-фіолетового забарвлення в яскравосинє.

Визначення сульфат-іонів у водопровідній, річковій, морській, океанічній та стічній водах, а також в атмосферних опадах в присутності індикатора ортанілового К проводиться при рН 4 в середовищі 50-60%-го ацетону або спирту до переходу забарвлення з червоно-фіолетового в стійке зеленувато-блакитне. При визначенні сульфат-іонів в стічних водах сульфат-іони окиснюються бромною водою. Фторид-іон не заважає до 10-кратних кількостей. Помилка визначення становить ± 3 %. Час визначення сульфат-іонів в 1-20 пробах разом з очищенням на колонці становить 15-60 хв залежно від вмісту сульфат-іонів і об'єму взятої проби.

### **4.3. Сульфати у воді і ґрунтах в Івано-Франківській області**

Для Івано-Франківської області вміст сульфатів в об'єктах довкілля являється важливим показником, так як завжди при роботі газопереробного заводу (присутніми в області) в атмосферу викидається, разом з іншими оксидами (азоту, вуглецю) і діоксид сірки (SO<sub>2</sub> в результаті фотохімічних реакцій і окиснювання в повітрі перетворюється в SO<sub>3</sub>, утворюючи в атмосферному повітрі сульфатну кислоту, а на поверхні ґрунту – сульфати, в основі з обмеженою розчинністю, наприклад, сульфат кальцію.

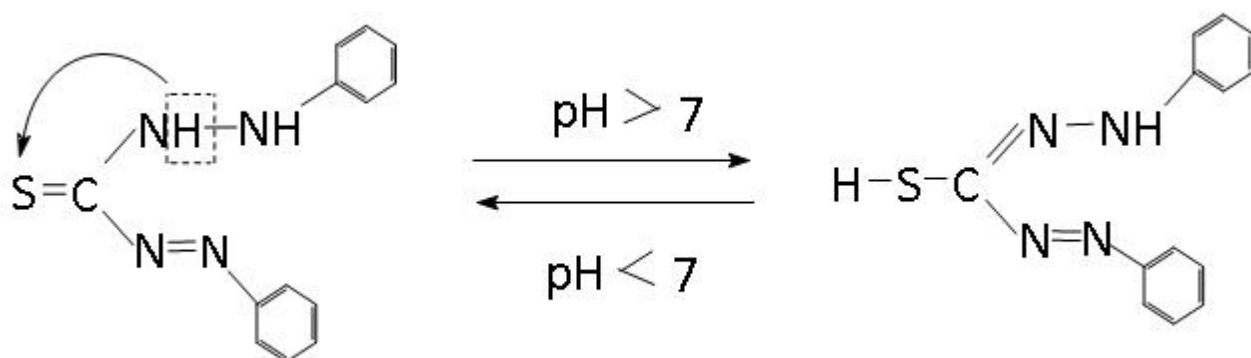
Природно, в ґрунт вносять як засоби регулювання рН різні кількості сульфату, оксиду та гідроксиду кальцію. Сульфат кальцію потрапляє в ґрунти і як частина суперфосфату. Разом з тим, газопереробний завод цілодобово

викидає в атмосферу кількість діоксиду сірки, еквівалентну сотням тонн сульфату кальцію. Це означає, що цей процес буде тривати досить тривалий період, який обчислюється багатьма десятками років. У зв'язку з цим необхідний постійний контроль за вмістом сульфатів у воді, в ґрунтах (і сульфатної кислоти в атмосфері). Сама по собі процедура визначення вмісту сульфатів сильно спрощується, якщо використовувати здатність до утворення іонами плюмбуму (II) важкорозчинної сполуки при взаємодії з сульфат-іоном. Якщо титрувати розчин, що містить сульфат-іони, розчином солі плюмбуму (нітрат, ацетат), використовуючи як індикатор дитизон, то в точці еквівалентності зелене або синьо-зелене забарвлення індикатора переходить в цегляно-червоне. Катіони, які заважають визначенню, поглинають катіонітом КУ-2.

## 5. Зміст роботи

### 5.1. Методика визначення сульфат-іонів у воді титриметричним методом з дитизоном (варіант А)

Метод досить чутливий і точний. Титрування проводять в кислому середовищі в присутності двохкратної за об'ємом кількості ацетону або етилового спирту. Дитизон вводять в твердому стані.



Дитизон – дифенілтіокарбазон, 2-фенілгідразид фенілазотіомурашиної кислоти, скорочене позначення  $H_2Dz$ , загальна формула  $C_6H_5N=NC-S-NHNHC_6H_5$

**Заважаючі впливи.** Всі катіони, які заважають визначенню, видалають, пропускаючи пробу через катіоніт в  $H^+$ -формі. Заважаючий вплив спричинюють фосфат-іони в концентраціях, які перевищують 5 мг/л. Можуть заважати і інші аніони, які осаджуються іонами плюмбуму, наприклад, хромат-, арсенат-, фторид-, йодид- і оксалат-іони, але в природних водах ці іони не зустрічаються або є присутніми в концентраціях, які виражені мікрограмами на 1 л.

### 5.1.1. Приготування реагентів

**Плюмбум нітрат, 0,01 М розчин.** Титр цього розчину встановлюють за стандартним 0,01 М розчином натрій сульфату.

**Натрій сульфат, 0,01 М розчин.** Розчиняють 1,4204 г безводного натрій сульфату (для його приготування кристалічний натрій сульфат ч.д.а. нагрівають у фарфоровій чашці при температурі близько 100 °С до тих пір, поки не залишиться пухкий білий порошок) і розводять дистильованою водою до 1 л.

**Дитизон.** Кристалічний дитизон змішують з бензойною кислотою у співвідношенні 1:50 і розтирають в порошок.

**Ацетон або етиловий спирт, 96%-вий.**

**Катіоніт КУ-2.** Близько 10 г катіоніту вміщують в стакан ємністю 50 см<sup>3</sup>, доливають 40 см<sup>3</sup> 1М розчину оцтової кислоти, перемішують 10-15 хв, зливають кислоту (відфільтровують катіоніт), промивають на фільтрі 150 см<sup>3</sup> дистильованою водою і підсушують 1 годину при 65-70°С в струмені повітря.

### 5.1.2. Виконання визначення

До 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води вносять 5 г катіоніту КУ-2, 1 краплю концентрованої оцтової кислоти, включають магнітну мішалку і перемішують 5 хв. Вимикають мішалку, через 2 хв відбирають 10-20 см<sup>3</sup> обробленої катіонітом води (якщо в ній міститься не менше 1 мг SO<sup>2-</sup><sub>4</sub>) в колбу для титрування. Якщо сульфат-йонів в пробі мало, наприклад, 10-20 мг/л, то відбирають піпеткою 50 мл або більше проби, переносять в колбу для титрування і випаровують до 10-20 мл.

Додають подвійну за об'ємом кількість ацетону або етилового спирту (20-40 мл) і порошок дитизону в такій кількості, щоб розчин став зеленим. Далі підігрівують розчин до 50 °С і титрують розчином плюмбум нітрату до переходу зеленого забарвлення в червоно-фіолетове.

### 5.1.3. Розрахунок

Вміст сульфат-йонів (x) в мг/л розраховують за формулою:

$$x = \frac{a \cdot K \cdot 0,01 \cdot 96,06 \cdot 1000}{V} = \frac{a \cdot K \cdot 960,6}{V}$$

де: a – об'єм витраченого на титрування 0,01 М розчину плюмбум нітрату, мл;

K – коефіцієнт поправки для приведення концентрації розчину плюмбум нітрату до точно 0,01 М;

V – об'єм проби, взятої для визначення, мл;

96,06 – молярна маса сульфат-йона.

## 5.2. Методика визначення сульфат-йонів у воді титриметричним методом з дитизоном (варіант Б)



### 5.2.1. Приготування реагентів

**Водний 0,01 М розчин плюмбум ацетату.** Наважку солі плюмбум ацетату  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  масою 3,794 г розчиняють в 150-200 см<sup>3</sup> води, додають 1 см<sup>3</sup> концентрованої оцтової кислоти і доводять об'єм розчину до 1000 см<sup>3</sup> водою.

**Дитизон, індикатор.** Близько 0,10 г дитизона розчиняють в 20-25 см<sup>3</sup> хлороформу, після того, як повністю розчиниться весь дитизон, доводять об'єм розчину до 200 см<sup>3</sup> хлороформом.

**Катіоніт КУ-2.** Близько 10 г катіоніту вміщують в стакан ємністю 50 см<sup>3</sup>, доливають 40 см<sup>3</sup> 1М розчину оцтової кислоти, перемішують 10-15 хв, зливають кислоту (відфільтровують катіоніт), промивають на фільтрі 150 см<sup>3</sup> дистильованою водою і підсушують 1 годину при 65-70°C в струмені повітря.

### 5.2.2. Виконання визначення

До 100 см<sup>3</sup> досліджуваної води вносять 5 г катіоніту КУ-2, 1 краплю концентрованої оцтової кислоти, включають магнітну мішалку і перемішують 5 хв. Вимикають мішалку, через 2 хв відбирають 25 см<sup>3</sup> обробленої катіонітом води в колбу для титрування, вносять туди три краплі розчину дитизона і 25 см<sup>3</sup> етанолу або пропанолу. Титрують розчином плюмбум ацетату до переходу забарвлення від зеленого (синьо-зеленого) до виразного червоного (цегляно-червоного). Зазвичай проводять три титрування, розраховуючи середній результат.

### 5.3. Методика визначення вмісту сульфатів у ґрунтах

Усереднену пробу ґрунту висушують до повітряно-сухого стану. Для цього в зважену порцелянову чашку вносять 100 г ґрунту (зважування з точністю до 0,05 г), поміщають у сушильну шафу, час від часу перелопачуючи ґрунт, доводять його масу до постійного значення.

Далі вміщують 50 г повітряно-сухого ґрунту в стакан ємністю 500 см<sup>3</sup>, доливають 100 см<sup>3</sup> води, швидко перемішують скляною паличкою і включають магнітну мішалку. Перемішують 10 хв, пропускають через лійку діаметром 100 мм з подвійним фільтром «біла стрічка». Після того, як стече вся рідина в приймальну колбу ємністю 200 см<sup>3</sup>, осад на фільтрі промивають 100 см<sup>3</sup> води.

Після того, як промивна вода стече в приймальну колбу, доводять об'єм всіх фільтратів до 200 см<sup>3</sup>, вносять туди 10 г катіоніту КУ-2 і 1 см<sup>3</sup> оцтової кислоти, включають магнітну мішалку, перемішують 5 хв. Відбирають 50 см<sup>3</sup> води, вносять 50 см<sup>3</sup> етанолу або пропанолу, 3-4 краплі індикатора (дитизон) і титрують розчином плюмбум ацетату. Колби для титрування повинні мати

об'єм не менше 500 см<sup>3</sup>. Зазвичай беруть середнє значення результатів з трьох титрувань.

## КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чому є необхідність визначення вмісту сульфатів в об'єктах навколишнього середовища?
2. Чим зумовлений природній вміст сульфатів у поверхневих і ґрунтових водах?
3. Які методи визначення сульфатів в воді і ґрунті найчастіше використовуються в моніторингу цих об'єктів навколишнього середовища?
4. З якою метою використовуються катіоніт КУ-2 в даній лабораторній роботі?
5. Яка будова катіоніту КУ-2? Як відбуваються процеси обміну і регенерації катіоніту КУ-2?

## ЛІТЕРАТУРА

1. Т.В.Алыкова. Химический мониторинг объектов окружающей среды: Монография. - Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 2002. - 210 с.
2. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю.Ю.Лурье - 2-е изд., испр.- М., "Химия", 1973 - 376 с.- С.325-327.
3. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод.- Изд. "Химия", 1966.- с.231.
4. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах.-Л.: Гидрометеоиздат, 1987.
5. Кульский Л.А., Гороновский И.Т.Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды.- Киев: Наукова думка, 1980.
6. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. - М., 1972.
7. Алесковский В.Р., Бардин В.В. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. - Л.: Химия. 1988.
8. Петрухин О. М. Практикум по физико-химическим методам анализа. - М., Химия. 1987.

