

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Медичний факультет  
Кафедра хімії та фармації

**ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНОГО ТА ФІЗИКО-  
ХІМІЧНОГО МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ ФЕРУМУ У  
ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩІ**

**Кваліфікаційна робота (проект)**  
на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

Виконав: студент II курсу

Спеціальності 102 Хімія

Освітньо-професійної програми

Хімія

Щоткін Володимир Вікторович

Керівник к.т.н., доц. Попович Т.А.

Рецензент к.б.н., доц. Гасюк О.М.

Херсон – 2020

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. Забруднювачі поверхневих вод та їх хімічна природа</b> .....	7
1.1. Хімічний склад поверхневих вод та антропогенні забруднювачі водних об'єктів.....	7
1.2. Стан поверхневих вод річок Херсонського регіону.....	13
<b>РОЗДІЛ 2. Окремі хімічні та інструментальні методи аналізу водних об'єктів</b> .....	16
2.1. Хімічний комплексонометричний аналіз .....	16
2.2. Фотоколориметричний метод аналізу .....	27
<b>РОЗДІЛ 3. Дослідження вмісту йонів Феруму у водному середовищі</b> .....	34
3.1. Метод комплексонометричного визначення йонів Феруму (II, III).....	34
3.2. Метод фотоколориметричного визначення вмісту Феруму (II,III) з калій тіоціанатом.....	36
3.3. Метод фотометричного визначення вмісту Феруму(II, III) з сульфосаліциловою кислотою.....	39
3.4. Аналіз результатів дослідження та їх аналіз.....	40
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	52
<b>ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА</b> .....	54
<b>ДОДАТКИ</b> .....	59
Додаток А. Калібрувальний графік фотометричного визначення йонів Феруму(III) з тіоціанатом.....	60
Додаток Б. Калібрувальний графік фотометричного визначення йонів Феруму(III) з сульфосаліциловою кислотою та з тіоціанатом .....	61

Додаток В. Результати оцінки точності вимірювання вмісту Феруму фотометричним методом за допомогою сульфосаліцилової кислоти....	63
Додаток Г. Результати оцінки точності вимірювання вмісту Феруму фотометричним методом за допомогою тіоціанатом .....	64
Додаток Д. Кодекс академічної доброчесності здобувача вищої освіти Херсонського державного університету.....	65

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день спостерігається негативна тенденція до забруднення водних об'єктів, тому з'являється необхідність контролювати якість поверхневих вод. Хімічний склад поверхневих і підземних вод різноманітний за вмістом йонів, серед яких є катіони Феруму(II) і Феруму(III). Підвищений їх вміст у воді надає їй буре забарвлення і залізний присмак. Крім того, наявність у воді солей Феруму(II) слугує розвитку залізистих бактерій, колонії яких, а також продукти їхньої життєдіяльності забивають, приміром каналізаційні труби. Згідно з ДСанПіН2.2.4-171-10 гранично припустима концентрація всього Феруму в питній воді не повинна перевищувати  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , у воді водоймищ  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ . Тому головна увага в достроковій перспективі оздоровлення довкілля повинна бути адресована на охорону підземних і поверхневих вод та визначення їх якості [25].

Для цього по перше потрібено постійний контроль за їх станом. Однак методи визначення різняться, як за точністю, так і трудоємністю. Знаючи кількісний аналіз хімічних речовин у водних об'єктах може бути реалізованим хімічними і фізико-хімічними методами аналізу [9].

Серед фізико-хімічних методів найбільш поширеними є оптичні, а саме фотоколориметричні та спектрофотометричні методи, які різняться точністю визначення, але вимагають вміння і навичок при побудові калібрувальних графіків, в розрахунках, а також вимагають багатовартісного обладнання. На відміну від оптичних методів, титриметричні забезпечують швидкість визначення і простоту лабораторного оформлення. Тому тема даної роботи «Порівняльна характеристика хімічного та фізико-хімічного методів визначення йонів

феруму у водних середовищі» є актуальною для аналітичного контролю за станом водних об'єктів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:** кваліфікаційна робота виконувалась у відповідності до тематики наукової роботи кафедри за темою « Аналітичні дослідження та сучасні ресурси зберігаючі і екологічно чисті процеси і технології».

**Мета дослідження:** з'ясувати переваги та недоліки певних хімічних та фізико-хімічних методів кількісного визначення йонів Феруму та можливість їх застосування в аналізі при різному кількісному вмісті йонів Феруму(II, III) у водних розчинах.

**Завдання дослідження:**

1. Здійснити літературний огляд з питань хімічного складу поверхневих вод та антропогенних забруднювачів водних об'єктів.
2. Охарактеризувати стан поверхневих вод річок Херсонського регіону.
3. Розкрити сутність хімічного комплексонометричного методу аналізу та фізико-хімічного фотоколориметричного методу аналізу.
4. Опрацювати методики титриметричного і фотоколориметричного визначення йонів Феруму (II, III) в поверхневих водах .
5. Проаналізувати переваги та недоліки застосованих в роботі методів кількісного аналізу (комплексонометричного та фотоколориметричного) визначення йонів Феруму у водних розчинах та визначити межі точності даних методів.

**Об'єкт дослідження:** хімічний аналіз.

**Предмет дослідження:** порівняльна характеристика титриметричного і фотометричного методів аналізу при визначенні йонів Феруму у водних об'єктах.

**Методи дослідження:** титриметричний та фотометричний методи кількісного аналізу.

**Практичне значення:** результати роботи можуть бути використані для аналізу якості поверхневих вод в ході виконання курсових і дипломних робіт, а також в вищій школі в курсі лабораторних занять з дисципліни «Хімія природних, стічних вод та хімія атмосфери».

**Апробація результатів дослідження.** За результатами роботи опубліковані тези на VII Міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих учених «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії та фармації»(м.Ніжин, 21 квітня 2020 року) за темою «Порівняльна характеристика титриметричного і фотометричного методів визначення йонів Феруму у водних об'єктах». [47].

**Структура роботи:** робота складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків.

## РОЗДІЛ 1

### ОКРЕМІ ХІМІЧНІ ТА ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

#### 1.1. Хімічний склад поверхневих вод та антропогенні забруднювачі водних об'єктів

Хімічний склад природних вод є наслідком дії низки фізичних, фізико-хімічних та біологічних процесів, граничні параметри яких задаються фізико-географічними умовами. Переміщення продуктів взаємодії з твердою та газовою складовими забезпечується водою як основним носієм енергії. Водний режим, швидкість води в річках, процеси зовнішнього та внутрішнього водообміну водойм є важливою фізичною основою формування хімічного складу води. Зміна таких елементів водного режиму як рівень води, швидкість течії, внутрірічний розподіл призводить до значних коливань хімічного складу водних мас., а хімічний склад поверхневих вод формується як за рахунок природних, так і антропогенних факторів, таких як надходження забруднень і пов'язаних з ними хімічних перетворень. Антропогенні викиди в біосферу часто перевищує її природні здатності до самоочищення і призводять до того, що в ґрунтах, природні води, поверхневий шар повітря і, як наслідок, збільшується вміст токсичних елементів у флорі та фауні - Арсену, Кадмію, Меркурію, Плюмбуму, Селену та інших [45].

Процеси зовнішнього водообміну визначають надходження та стік води й хімічних компонентів, які вона переносить, унаслідок чого спостерігається різноманітний розподіл показників в окремих частинах водойми. Річки істотно відрізняються за своїм хімічним складом, передусім вмістом органічних речовин, головну частину яких складають природні компоненти гумусового походження – ГК та ФК. У водах верхнього Дніпра в середньому міститься 0,73 мг/дм<sup>3</sup> ГК та 18,6 мг/дм<sup>3</sup>

ФК, тоді як у прип'ятській воді ці величини майже вдвічі вищі і становлять відповідно  $\sim 2,0$  мг/дм<sup>3</sup> та 32,0 мг/дм<sup>3</sup>. Така відмінність зберігається й під час подальшого просування водних мас водосховищем. Використовуючи вміст ГК і ФК як індикатор перемішування водних мас, встановлено, що від надходження у водосховище двох генетично різних водних мас Прип'яті й Дніпра до створу с. Сухолуччя вони рухаються практично не змішуючись. Нижче зазначеного створу водні маси частково перемішуються і досягають повного змішування лише в нижній частині водосховища [46].

Хімічний склад води, її фізичні характеристики, швидкість трансформації забрудників залежні від природних чинників:

1. хімічного складу ґрунту берегів і мулу;
2. температури;
3. багатства рослинного й тваринного світу водойми;
4. швидкості течії;
5. глибини водойми;
6. рН води;
7. вмісту розчиненого кисню.

Тако ж, хімічний склад води та її властивості залежить від антропогенних чинників:

1. тваринницьких ферм, звалищ;
2. сільськогосподарських угідь, особливо рисових чеків та виноградників, на яких використовують різноманітні пестициди;
3. промислових підприємств, енергетичних об'єктів;
4. штучних водосховищ;
5. місць скидання господарсько-побутових чи промислових стічних вод.

Постійність і трансформація хімічних сполук у воді залежні від



наявності декількох забруднюючих речовин, які, взаємодіючи між собою, можуть генерувати як нетоксичні, так і ще більш токсичні, ніж вихідні, сполуки [5].

Певною мірою позначаються на хімічному стані водою водонаповнення, скидання теплих вод, активізація різних мікробіологічних процесів [14].

Природні води це складні комплекси розчинів різноманітних речовин. Хімічний склад природних вод це комплекс розчинених газів, різних мінеральних солей і органічних сполук, які перебувають у вигляді зависей, колоїдних та розчинених форм [13].

Сукупність компонентів хімічного складу природних вод умовно розділяються на (V) груп: 1) головні іони, чи макрокомпоненти, до яких відносять хлорид, сульфат, гідрокарбонат, карбонат -іони натрію, калію, магнію і кальцію; 2) розчинні гази (кисень, азот, карбон (IV)оксид, гідрогенсульфід та ін.); 3) біогенні елементи (сполуки N, P і Si); 4) мікроелементи - сполуки усіх інших хімічних елементів; 5) органічні речовини.

Такий поділ хімічного складу природних вод умовний, оскільки, певні елементи (Кальцій, Калій) також засвоюються і потрібний організмам, як і біогенні елементи, а інтенсивність біогенних елементів більш всього бувають ще менші, ніж мікроелементів [4].

Джерела надходження природних та антропогенних хімічних інгредієнтів у водні об'єкти.

Макроелементи в природні води потрапляють з гірських порід і мінералів, ґрунту, а також в наслідок виробничої діяльності людини. При вилуговуванні виверджених порід, іони (Ca, Mg, Na і K), які входять до складу кристалічної ґратки, заміщуються іонами водню води. Розчинність гірських порід і мінералів на багато зростає при їх взаємодії

з кислими водами, особливо болотними з багатим вмістом гумусових речовин [44].

Грунти мають велике значення на формування хімічного складу вод, з якими контактують збільшується мінералізація маломінералізованих атмо-сферних опадів, змінюється йонний склад води, підвищується здатність ґрунтового розчину атмосферних опадів (які від фільтруються через ґрунт) розчиняти породи і мінерали. При взаємодії природних вод з ґрунтами катіони поглинаючого комплексу останніх обмінюються на еквівалентну кількість інших катіонів, які містяться в воді.

Не менш важливе значення в побудові хімічного складу природних вод має виробнича діяльність людини, в результаті якого в обіг залучаються різні силікати, метали та ін.

Тако ж до груп біогенних елементів хімічного складу природних вод відносяться N, P і Si в різних сполуках. Більш частіше в групу біогенних елементів включають і Ферум, тому що його вміст в певних випадках досягає міліграмових кількостей на 1 дм<sup>3</sup> води. Виділення біогенних елементів в окрему групу до деякої міри умовно, оскільки більша частина де яких елементів також необхідні для стабільного функціонування організмів рослинного і тваринного світу [42].

В більш широких межах концентрація біогенних елементів у природному водному середовищі коливається межах: від слідів, які часто не вловлюються існуючими методами знаходження, до одиниць і десятків міліграм на 1 дм<sup>3</sup>. В мінімальних кількостях в природних водах спостерігається Фосфор - вміст, як правило, не перевищує 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Найбільші концентрації характерні для Силіцію і досягають інколи 15 мг/дм<sup>3</sup>. Проміжне положення займають Нітроген і Ферум, причім морські і океанські води мають в своєму складі данні елементи в

менших кількостях, ніж річні [18].

Найголовніші дуже важливі джерела надходження біогенних елементів в природні води слід поділити на декілька великих груп: зовнішні і за рахунок внутрішньоводоймних процесів. Надходження біогенних речовин в водойми з річковим стоком, атмосферними опадами, промисловими, господарсько-побутовими і сільсько-господарськими стічними водами це є зовнішні джерела. Значне місце має виробнича діяльність людини. В накопиченні біогенних елементів за рахунок внутрішньоводоймних процесів особлива роль належить первинній продукції органічної речовини, мінералізації деревинної, лугової та вищої рослинності, відмерлого планктону, а також донним відкладам.

Інша група компонентів хімічного складу природних вод – це яка є однією органічна речовина є одною з найскладніших за якісним і кількісним складом група і включає різноманітні органічні сполуки: органічні кислоти, феноли, гумусові речовини, азотовмісні сполуки, вуглеводи, вільних редуруючих цукрів та ін. [17].

Середня концентрація органічного вуглеця для річкових та озерних вод рідко перевищують  $20 \text{ мг/дм}^3$ . Морські і океанські води характеризуються значно малими величинами. Склад білково-подібних речовин, вільних амінокислот і амінів коливається в межах 20-340, 2-25 і 6-200  $\text{мкг N/дм}^3$  відповідно. Концентрація органічних кислот і складних ефірів рідко перевищує межі 40-200 і 50-100  $\text{мкг-екв/дм}^3$ . Наявність редуруючих цукрів і складних вуглеводів трішки більша і нерідко досягає одиниць міліграмів на 1 л. Гумусові речовини складають значну частину органічної речовини природних вод: гумінові і фульвокислоти. За походженням органічні речовини природних вод можна поділити на декілька великих груп: продукти біохімічного розпаду залишків організмів обміну речовин найголовішим чином

планктонного походження і органічні речовини, які приходять з річковим стоком, атмосферними осадами, промисловими, господарсько-побутовими і сільсько-господарськими стічними водами. Деяке місце в групі займають надходження в водойми гумусових речовин, які вимиваються водою з ґрунтів, торф'яників, лісного перегною і інших видів природних утворень, які включають залишки рослин. Досить нерідко в водах рік з болотним живленням гумусові речовини представляють головну частину їх хімічного складу. Більш важливі джерела надходження органічної речовини для різних водних об'єктів мають різне значення [35]. Органічні відходи, які потрапляють з водозбірної площадки, більш характерні для річкових вод. Для водосховищ, озер, особливо морів і океанів, на ряду з першим набуває важливе значення і стає домінуючим друге джерело - внутрішньоводоймні процеси [8].

Мікроелементи представляють найбільшу за чисельністю групу в складі природних вод. Її складають всі елементи періодичної системи, не включені в попередні групи. Мікроелементи умовно поділяють на декілька підгруп: 1) типові катіони (та ін.); 2) іони важких металів (та ін.); 3) амфотерні комплексоутворювачі (Cr, Mo, V, W); 4) типові аніони; 5) радіоактивні елементи [39].

На сьогоднішній час стає все більш очевидним, що нема ні одного якого-небудь важливого біохімічного процесу, ні однієї фізіологічної функції, які виконуються без участі того чи іншого мікроелементу. Зростаючий інтерес до мікроелементів природних вод обумовлений насамперед виявом їх важливої фізіологічної ролі в життєдіяльності гідробіонтів. Концентрація мікроелементів в природних водах звичайно більш мала і знаходиться в припустимих межах від одиниць до десятків, чуть рідше сотень мікрограмів на 1 дм<sup>3</sup>. З усіх мікроелементів найбільш

поширені Манган, слідує цинк і Купрум. Багато з мікроелементів зустрічаються в дуже мізерних концентраціях, частіше недоступних визначенню звичайними хімічними або фізико-хімічними методами. Особливо це характерно для морських і океанських вод [40].

Джерела надходження мікроелементів в природні води, як і для інших компонентів, можна розподілити на декілька великих груп: надходження зовнішньо і накопичення за рахунок внутрішньоводоймних процесів. Можна підкреслити, що в останні роки в багатьох країнах світу антропогенний фактор у формуванні хімічного складу природних вод стає домінуючим і тенденція забруднення їх мікроелементами (особливо важкими металами) значно підсилюється [24].

## **1.2. Стан поверхневих вод річок Херсонського регіону**

Річка Дніпро – головне джерело води в Україні. Стан води й повноводність Дніпра, як і інших річок, залежить від стану їх приток – малих річок, яких в Україні нараховують приблизно 63 тис. [3].

Підземні води України мають не менше значення для забезпечення водою населення: близько 70% жителів сіл і селищ міського типу задовольняють свої потреби в питній воді за рахунок ґрунтових вод чи глибших водоносних горизонтів (свердловини). Стан підземних вод в Україні загалом кращий, ніж поверхневого стоку, хоча місцями вони забруднюються стоками промислових підприємств, тваринницьких комплексів тощо [32].

Херсонщина забезпечується питною водою якість якої виконується через водозабірні споруди та водопровідні мережі які сильно зношені і не виконують свої функції. На них витрачається до 50% води, що добувається, як наслідок засолення водоносних горизонтів. Після чого

реорганізації сільськогосподарських підприємств залишаються безгосподарними 800 свердловин [43].

Більша частка сільських водозаборів працюють на родовищах з незатвердженими запасами прісних підземних вод, які вимагають геологічного вивчення з метою підтвердження запасів прісних підземних вод. Такі роботи потребують великих фінансових витрат [15]. Привізною водою завжди користуються 6,62 тис. мешканців 17 населених пунктів, ще у 9 населених пунктах воду для 2,15 тис. осіб привозять при необхідності. По м.Херсону 35% свердловин надають воду, яка має відхилення від ГОСТ за хімічним складом, а саме хлоридам, сульфатам, сухому залишку і загальній жорсткості. Вода, що подається різними свердловинами, неоднорідна за складом, але схема водопостачання побудована так, що вода із джерел, які мають відхилення від ГОСТ, змішується з якісною водою, що надає можливість покращити її якість в розподільчій мережі [30].

На протязі 2018 року відбирались проби води р. Дніпро у 9 створах: 6 км нижче Каховської ГЕС, 600 м вище скиду КП «Міський водоканал» м. Нова Каховка, 600 м нижче скиду КП «Міський водоканал» м. Нова Каховка, с. Іванівка, вихід р. Інгулець, 600 м нижче впадіння р. Інгулець, м. Херсон, 600 м нижче впадіння р. Кошової, с. Кизимис. Окрім того, періодично відбирались проби в фоновому і контрольному створах МКП «Миколаївводоканал», с. Микільське. За результатами проведених досліджень у 2018 році вміст хлоридів складав  $37,12 \text{ мг/дм}^3$  (мінімальна концентрація –  $27,66 \text{ мг/дм}^3$ , максимальна –  $51,12 \text{ мг/дм}^3$ ), сульфатів  $48,59 \text{ мг/дм}^3$  (мінімальна концентрація –  $32,28 \text{ мг/дм}^3$ , максимальна –  $97,32 \text{ мг/дм}^3$ ). Середні та максимальні значення цих показників знаходяться в межах, значно нижчих гранично допустимих концентрацій (ГДК) для рибогосподарських водойм. [39]. Вміст

розчинених солей становив 362 мг/дм<sup>3</sup> з коливаннями від 255 мг/дм<sup>3</sup> до 634 мг/дм<sup>3</sup>, що відповідає середнім багаторічним даним [6].

Дослідженнями Херсонської гідробіологічної станції Національної Академії Наук України встановлено, що в русловій мережі нижнього Дніпра за основними структурно-функціональними показниками фітопланктону виділяються найменш порушені ділянки: русло Дніпра від м. Нова Каховка до м. Херсон, рукав Конка. Якість води в цих водотоках відповідає  $\beta$ -мезосапробній зоні («забруднені води» за категорією якості «задовільна») з тенденцією переходу до осапробної зони («чисті води» за категорією якості «дуже добрі») [7].

За показниками зоопланктону відмічена тенденція до покращення якості води на ділянці нижнього Дніпра від греблі Каховської ГЕС до м. Херсона від класу «задовільної чистоти» до класу «чиста» (додаток В).

## РОЗДІЛ 2

### ОКРЕМІ ХІМІЧНІ ТА ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

#### 2.1. Хімічний комплексонометричний аналіз

Комплексонометрія (трилонометрія, хелатометрія) – титриметричний метод аналізу, який складається на реакціях утворення розчинних, дуже міцних комплексів полідентатних лігандів-комплексонів із катіонами лужноземельних та тяжких металів. Як титранти застосовують амінодіоцтову, нітрилодіоцтову (комплексон I, трилона), етилендіамінтетраоцтову кислоти (комплексон II) і динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (комплексон III, трилон Б, ЕДТА, який використовують найчастіше). Титранти утворюють з катіонами ряду металів (Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cu, Zn та ін.) комплексні сполуки у співвідношенні 1:1 незалежно від валентності іона металу. [41]. Кінцеву точку титрування визначають візуально з використанням металохромних індикаторів, а також потенціометрично, фотометрично та іншими методами. Металохромні індикатори утворюють у водних розчинах з іонами металу забарвлені комплекси, менш міцні, ніж комплекс металу з трилоном Б. Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від рН-середовища. Більшість катіонів у кислому середовищі не утворює стійких комплексів, тому визначення проводять у присутності аміачного буферного розчину (рН 8–9). Багато кількості прийомів надає змогу визначати велику кількість катіонів та аніонів. [31].

#### *Класифікація методів комплексонометрії*

Прямим комплексонометричним титруванням можна визначати багато іонів металів: магнію, кальцію, стронцію, барію, скандію, ітрію, лантаноїдів, титану, Zr, Hf, Th, V, Mo, U, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, Bi. Стрибок кривої титрування при цьому знаходять



за допомогою відповідного індикатора або шляхом вимірювання відповідної фізичної величини. Якщо розчин, який титрують містить декілька іонів металів і умовні константи стійкості відповідних комплексонатів мало відрізняються між собою, ці іони титруються разом. Коли логарифми умовних констант різняться більше ніж на 4 одиниці, іони металів можна титрувати в певній послідовності, маючи не значну похибку при встановленні першого стрибка титрування не більшу  $\pm 1\%$ . На сьогоднішній день ця умова виконується достатньо рідко і можливості прямого комплексонометричного титрування розширюють маскуванню [38].

Найпростіший спосіб маскування – встановлення відповідної кислотності середовища в розчині, який титрують. Так, наприклад, іони Fe(III), Ga(III), In(III), Tl(III), Bi(III), Zn(IV), Th(IV), комплексонати яких мають  $\lg\beta^C > 20$ , можна титрувати у порівняно кислих розчинах (pH~2), для яких константи стійкості інших комплексонатів є малі. Аналогічно при pH 5 розчином комплексону можна титрувати такі іони, як  $\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ , в присутності іонів лужноземельних металів [37].

Маскувати можна також за допомогою речовин, з якими іони металів утворюють комплекси. Тобто часто застосовують на практиці іони  $\text{F}^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ , тирон, ацетилацетон, тіолучевину, унітіол та ін. Так, наприклад при титруванні іонів лужно-земельних металів іони Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) і Hg(II) можуть бути замасковані ціанід-іонами.

В деяких окремих випадках маскувати можна зі зміною ступеня окислення. Так, наприклад, коли титрування виконують в сильно – кислому середовищі,  $\text{Fe}^{3+}$  маскується відновленням до  $\text{Fe}^{2+}$ . Деякі іони повільно реагують з комплексонами, тоді їх присутність не заважає визначенню. Так,  $\text{Cr}^{3+}$  повністю реагує з Na EDTA при кімнатній

температурі, тому в присутності іонів  $\text{Cr}^{3+}$  можна титрувати деякі інші іони металів. [29].

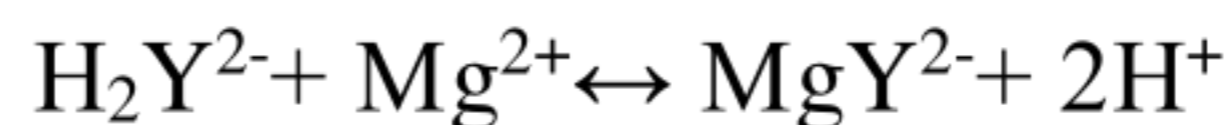
*Зворотнє титрування* застосовують, коли:

1. Неспромога підібрати індикатор або ще якусь фізичну величину для знаходження стрибка кривої при прямому титруванні;
2. Повільно утворюються комплексонати;
3. При рН розчину, яке має необхідність для виконання прямого титрування, визначуванні іони металу утворюють осад відповідного гідроксиду або основної солі.

При виконання зворотнього титрування до розчину, який має в своєму складі визначуваний іон металу, додають розчин комплексона (III) в надлишку. Якщо є необхідність, вичікують до практично повного утворення комплексоната, а потім надлишок комплексона III відтитровують розчином іонів відповідного металу:



визнач. іон надлишок надлишок 2



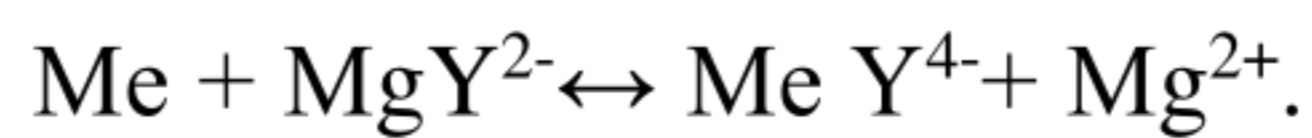
надлишок 2ст. р-н

Коли визначуваний іон утворює кінетично стабільний комплексонат, для зворотнього титрування вибирають іони такого ж металу, логарифм умовної константи стійкості комплексонату якого більше 7, але менше логарифму умовної константи комплексоната визначуваного іона металу. Завжди майже ці умови виконуються, якщо для зворотнього титрування користуються іонами магнію. Інколи для зворотнього титрування можна застосувати також іони інших металів, наприклад:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Якщо визначуванні іони металів утворюють кінетично інертні комплексонати, зворотнє титрування можна виконувати іонами металів, які утворюють більш стійкі комплексонати. Так,

наприклад, при визначенні іонів  $Al^{3+}$ , для зворотнього титрування можна скористатися іонами  $Fe^{3+}$ , при визначенні  $Cr^{3+}$  – іонами  $Fe^{3+}$ , при визначенні  $Th^{IV}$  – іонами  $Bi^{3+}$  [2].

Непряме титрування (титрування замісника) застосовують у двох випадках:

1. До розчину іонів, що визначаються, додають менш стійкий комплексонат магнію. Виконується реакція обміну, утворюється більш стійкий комплексонат визначуваного металу і вивільняється стехіометрична кількість іонів  $Mg^{2+}$ .



Іони  $Mg^{2+}$  відтитровують розчином комплексона III так визначають іони  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  та інші.

2. Визначуваний іон спочатку осаджують у вигляді малорозчинної сполуки. В якості осаджувача при цьому вибирають іон, який зручно визначати комплексонометричним титруванням. Аналіз завершують або визначенням іона – осаджувача в осаді або визначенням його надлишку в розчині після виділення осаду.

Наприклад, фосфат – іони осаджують у вигляді  $MgNH_4PO_4$ , осад видділяють від розчину, розчиняють в кислоті і комплексонометрично титрують іони магнію. Аналіз можна завершити також комплексонометричним титруванням надлишку іонів  $Mg^{2+}$  в розчині після відділення осаду [29].

Для визначення сульфат – іонів їх осаджують у вигляді сульфату барію. Осад потім розчиняють в аміачному розчині комплексону III і аналіз завершують титруванням надлишку комплексона III розчином іонів магнію.

Таблиця 2.1

Титрант	Пряме титрування : розчин трилона Б - 0,1 моль/л 0,05 моль/л.
Індикатори методу	1. Індикаторний : Металохромні індикатори - ерихром чорний Т, мурексид
Стандартні речовини	Zn , ZnO , CaCO <sub>3</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>
Можливість методу	Визначають: Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Умови титрування	Визначення проводять при фіксованому значенні рН розчину
Рівняння реакцій	$H_2a^{2-} + Me^{2+} = [Mea]^{2-} + 2H^+$ <p>до розчину, що містить катіони металу додають аміачний буферний розчин, індикаторну суміш та титрують стандартним розчином трилону Б до зміни забарвлення</p>

### Основні характеристики комплексометричного титрування

Комплексними називаються елементарні об'єкти, що утворені з більш складних об'єктів (іонів, молекул), здатних до самостійного існування в розчинах. [33].

У багатьох випадках у комплексному іоні (молекулі) є один чи кілька центральних атомів (іонів), що називаються комплексо-

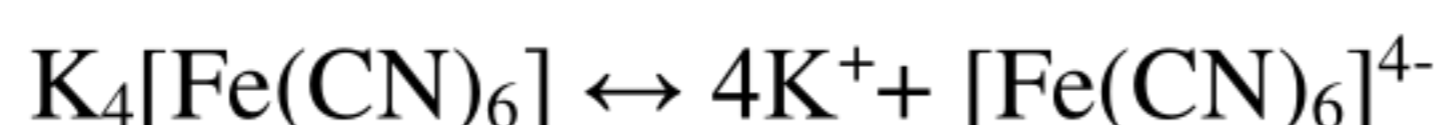
утворювачами. Навколо комплексоутворювача розміщуються (координуються) інші, більш прості елементарні об'єкти, що називаються лігандами (адендами). Координаційні сполуки – мають загальну назву це речовини, що складаються з таких елементарних об'єктів. [28].

Однак, відомі також комплексні сполуки, в елементарних об'єктах яких центра координації немає. Так, наприклад, органічні речовини гідрокінон  $C_6H_4(OH)_2$  і хінон  $C_6H_4O_2$  взаємодіють з утворенням комплексної речовини – хінгідрону. При цьому молекула гідрокінону зв'язується з молекулою хінону за рахунок взаємодії їх р-електронів,

Однак, на практиці звичайно між ними різниці не роблять внаслідок того, що більшість комплексних елементарних об'єктів містить координаційний центр [12]. Так, поняття “комплексна сполука” ширше, ніж поняття “коорди-на-ційна сполука”.

Комплексоутворювач разом з лігандами утворює внутрішню координаційну сферу сполуки. Крім внутрішньої сфери, у більшості випадків є також зовнішня координаційна сфера, що складається з негативних чи позитивних іонів.

Іони зовнішньої сфери зв'язані з комплексним іономіоногенно, тобто при розчиненні речовини у воді вони відриваються у вигляді вільних іонів:



Зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами має неіоногену природу, і вся внутрішня координаційна сфера знаходиться у водних розчинах у вигляді комплексного іона. Загальне число лігандів, що координуються з даним комплексоутворювачем у комплекс, називається координаційним числом комплексоутворювача. У більшості комплексоутворювачів ( $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$  іт.д.) коорди-наційне число дорівнює 6. Координаційне число 4 спостерігається в іонів  $Cd^{2+}$ ,

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  і ін. Існують також комплекси, у яких комплексоутворювач може мати й інші координаційні числа, наприклад: 2, 3, 8. При деяких визначених умовах характерне для даного комплексоутворювача максимально координаційне число може не досягатися, причому утворюються координаційно ненасичені сполуки.

Як показали дослідження, велике значення мають концентраційні умови. Наприклад, при реакції між солями  $\text{Fe(III)}$  і роданідами ( $\text{SCN}^-$ ) комплексний іон  $[\text{Fe(SCN)}_6]^{3-}$ , що відповідає максимальному координаційному числу  $\text{Fe}^{3+}$ , утвориться лише при дуже великому надлишку  $\text{SCN}^-$ . При менших концентраціях  $\text{SCN}^-$  утворюються інші комплекси феруму (III) з меншими координаційними числами аж до  $[\text{Fe(SCN)}]^{2+}$  [16].

Лігандами в багатьох випадках служать однозарядні негативно заряджені іони, а також молекули, подібні  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , та інші, котрі можуть займати лише одне координаційне місце в комплексі. Відомі, однак, ліганди, що можуть займати одночасно декілька місць. Такі ліганди називають бідентатними, тридентатними, тетрадентатними і т.д., в залежності від того, скільки місць займає у внутрішній сфері ліганд. [32].

Через велику розмаїтість комплексні сполуки доцільно виділити в окремі групи, що володіють тими чи іншими особливостями.

1. В результаті тільки електростатичної взаємодії між протилежно зарядженими іонами, утворюються Іонні асоціати (іонні пари) у розчинах наприклад:



У водних розчинах умови для утворення іонних асоціатів несприятливі, тому що вода має високу діелектричну проникність

( $\epsilon=78,5$ ). Однак у розчинниках з низькою діелектричною проникністю утворення іонних асоціатів – звичайне явище.

## 2. Координаційні комплексні сполуки.

У водних розчинах комплексні елементарні об'єкти, як правило, утворюються за рахунок більш-менш сильної взаємодії між електронними орбіталями комплексоутворювача і лігандів. Ліганди найчастіше надають неподільну пару електронів, що приймає комплексоутворювач на вільну орбіталь. Електронна пара стає спільною і внаслідок цього виникає хімічний зв'язок між комплексоутворювачем і лігандом, який називається донорно-акцепторним зв'язком. Якщо при цьому відбувається нейтралізація зарядів іона - комплексоутворювача й іона – ліганда, то зв'язок прийнятий позначати рискою. Якщо ж нейтралізації зарядів не відбувається, то зв'язок позначають стрілкою, що обернена від донора неподільної пари електронів до акцептора цієї пари. Наприклад, якщо іони Fe(III) утворять комплексний аніон  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [21].

3. Якщо в комплексоутворенні беруть участь полідентатні іони, то комплекси, що утворюються називають хелатами. Характерна риса хелатів – наявність циклів, що складаються з атомів ліганда і включають комплексоутворювач.

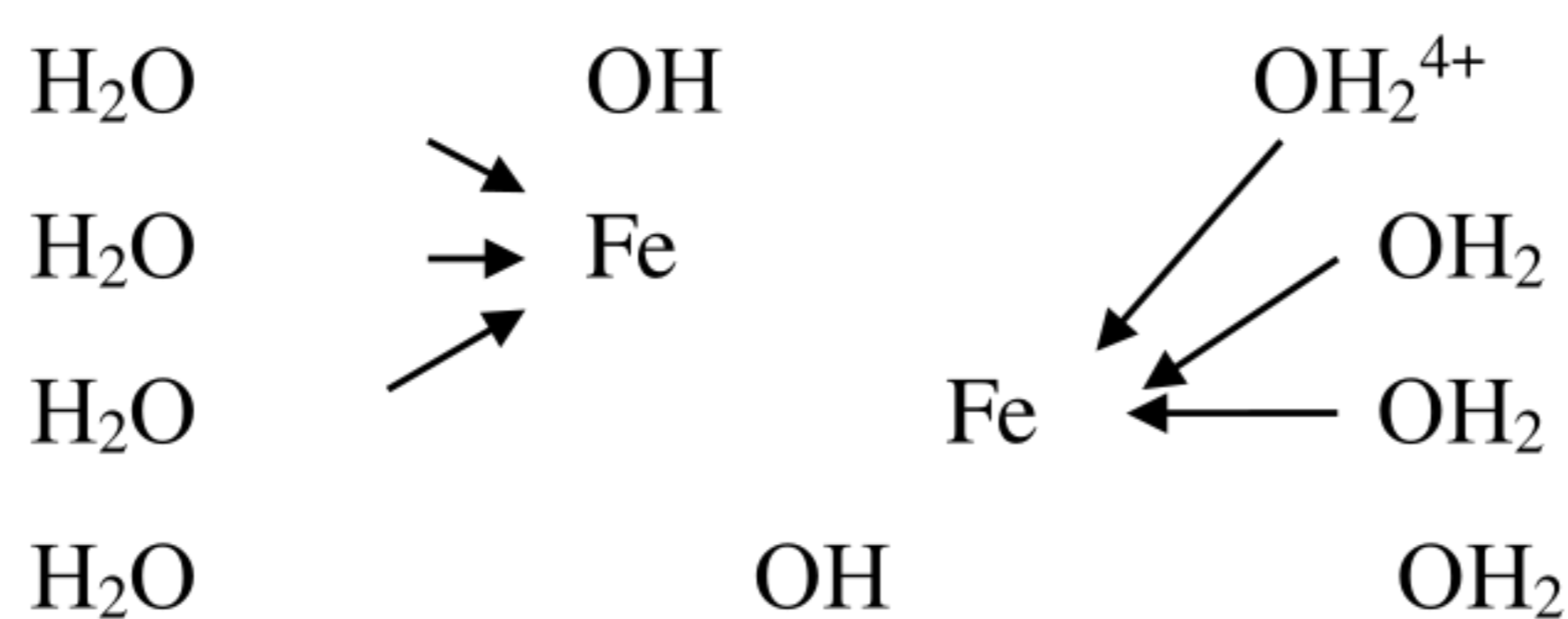
Полідентатними називають ліганди, що являють собою органічні речовини. Якщо вони містять такі групи, як -OH, -SH, =NH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, при комплексоутворенні на місце протона стає комплексоутворювач. Однак такі групи атомів, як -OH, -H<sub>2</sub>, -O, C=O:, C=:, взаємодіють з комплексоутворювачами за допомогою своїх неподілених пар електронів, що утворюють донорно-акцепторні зв'язки між комплексоутворювачем і лігандами. Органічна речовина може відігравати роль хелатоутворюючого (полідентатного) ліганда при наявності в його

складі не менше 2-х груп, що можуть утворювати хімічні зв'язки з неорганічними аніонами [27].

3. Хелати, у яких один і той самий ліганд зв'язаний з комплексоутворювачем як зв'язком, позначеним рискою, так і зв'язком позначеною стрілкою, називають внутрішньоконплексними сполуками.

Наприклад, комплекс Fe (III) з 2,2-дипіридиллом і комплекс нікелю(II) з дитіоксамідат-іонами – хелати.

4. Конплексні елементарні об'єкти можуть містити як один, так і кілька центрів координації (декілька конплексоутворювачів). Відповідні сполуки називають багатоядерними конплексними сполуками. Наприклад, іони  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ , що утворюються в процесі гідролізу гідратованих іонів Fe(III), є двоядерними конплексами:



Молекула органічного ліганду повинна мати певні специфічні угруповання, які забезпечують появу донорно-акцепторного зв'язку, який супроводжується аналітичним ефектом. Ці угруповання називають функціонально-аналітичними групами (ФАГ). ФАГ здатні зв'язуватися з іонами металів, як іонним так і ковалентним зв'язком. Вони, як бачили у раніше наведених прикладах, включають гетероатоми електронегативних р-елементів з неподіленими парами електронів [31].

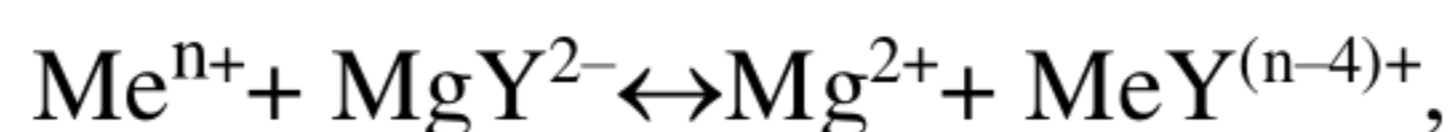
Способи конплексонометричного титрування. Відомо чотири способи проведення конплексонометричного титрування. Пряме титрування – найбільш розповсюджений спосіб, застосовується для визначення йонів, які швидко реагують з ЕДТА, при умові, що є



можливість підібрати відповідний індикатор. Цей спосіб використовується для визначення  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та інших.

Коли для прямого титрування не можна підібрати відповідний індикатор, катіони металу дуже повільно реагують з титрантом, при сприятливих значеннях рН визначуваний йон осаджується у вигляді гідроксокомплексу використовується зворотнє титрування. До аналізованого розчину додають надлишок ЕДТА і залишають на деякий час, а потім залишок ЕДТА титрують стандартним розчином іншого металу (звичайно  $\text{Mg}^{2+}$  або  $\text{Zn}^{2+}$ ), для якого реакція з комплексоном відповідає умовам прямого титрування. Способом зворотнього титрування визначають  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  [6].

Титрування за методом заміщення використовують поряд зі способом зворотнього титрування тоді, коли неможливе пряме титрування визначуваного катіона. До аналізованого розчину додають надлишок розчину комплексонату іншого металу (переважно застосовують розчин  $\text{MgY}^{2-}$ ). При цьому протікає реакція заміщення: [27].



після чого заміщені йони магнію титрують стандартним розчином комплексону. Йони металів, що утворюють менш стійкі комплекси, ніж магній, практично не заважають визначенню.

Непрямі способи титрування застосовують для визначення йонів, які безпосередньо з ЕДТА не реагують. Визначувані йони можна осадити, а потім визначати йони металу в осаді, наприклад,  $\text{Na}^{+}$  осаджують у вигляді натрійцинкуранілацетату: [28].

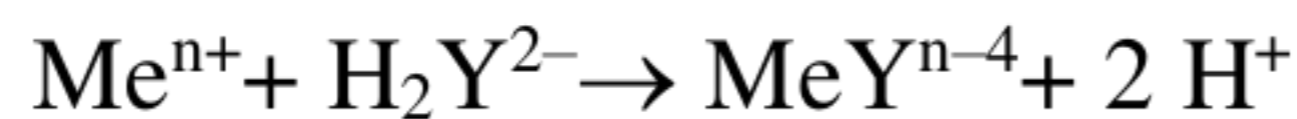


а потім в осаді визначають цинк титруванням комплексоном. Подібним чином визначають також аніони, які можна осадити у вигляді малорозчинних сполук йонами металів, які зручно титрувати розчином

ЕДТА. Таким способом можна визначати аніони:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$

Способи фіксування точки еквівалентності:

1. За допомогою кислотно-основних індикаторів. Якщо до нейтрального розчину солі металу додати надлишок стандартного розчину ЕДТА, то розчин стане кислим:



і кислоту, що утворилася, можна відтитрувати лугом із звичайними кислотно-основними індикаторами [30].

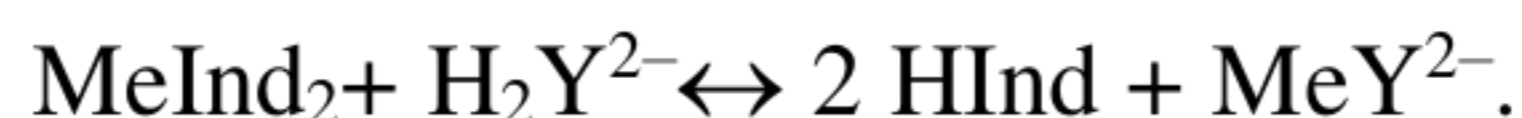
2. За допомогою металоіндикаторів- речовин, що утворюють з йонами металів інтенсивно забарвлені сполуки, колір яких різко відрізняється від кольору вільних молекул індикатора.

Якщо в розчин з йонами визначуваного металу ввести металоіндикатор, то утвориться комплексна сполука і розчин забарвиться у певний колір, наприклад:



синій вишневий

Під час титрування такого розчину ЕДТА утворюється комплексна сполука  $\text{MeY}^{2-}$ , яка є стійкішою, ніж  $\text{MeInd}_2$ , тому невеликий надлишок ЕДТА руйнує металоіндикаторний комплекс з вивільненням вихідних молекул, що приводить до початкового забарвлення розчину:



вишневий-синій

Чітке і правильне встановлення точки еквівалентності можливе за дотримання таких умов:

- комплекс індикатора з йонами металу повинен мати достатню стійкість;

- комплексонат йона металу з титрантом повинен бути набагато міцнішим, ніж його комплекс з індикатором;

- добавка індикатора в кількості, не більшій, ніж 1 % від концентрації визначуваного йона, повинна забезпечувати інтенсивне забарвлення розчину;

- зміна забарвлення індикатора в точці еквівалентності повинна відбуватися чітко і швидко.

Частише всього як металоіндикатори використовуються азобарвники (еріохромовий чорний Т), барвники трифенілметанового ряду (ксиле-ноловий оранжевий, пірокатехіновий фіолетовий) та сполуки, які дають вибіркові кольорові реакції з деякими йонами металів (мурексид, тайрон, тіосечовина та інші) [21].

Таблиця 2.2

**Концентраційні константи стійкості комплексів деяких металів з ЕДТА**

Іони	lgβ	Іони	lgβ	Іони	lgβ
Ag <sup>+</sup>	7,2	Ca <sup>2+</sup>	10,7	Mn <sup>2+</sup>	14,0
Mg <sup>2+</sup>	8,7	Ba <sup>2+</sup>	7,8	Sr <sup>2+</sup>	8,6
Fe <sup>2+</sup>	14,3	Cu <sup>2+</sup>	18,8	Pb <sup>2+</sup>	18,0
Fe <sup>3+</sup>	25,1	Bi <sup>3+</sup>	27,9	Al <sup>3+</sup>	16,1
Co <sup>2+</sup>	16,3	Cd <sup>2+</sup>	16,5	Ce <sup>3+</sup>	16,4
Ni <sup>2+</sup>	18,6	Hg <sup>2+</sup>	21,8	Cr <sup>3+</sup>	23,0
Zn <sup>2+</sup>	16,5				

## 2.2. Фотоколориметричний метод аналізу

Даний метод заснований на користуванні об'єднаного закону світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера: [25]

$$\lg \frac{I_0}{I} = \chi \cdot c \cdot b.$$

Величина  $\lg \frac{I_0}{I}$  називається оптичною густиною і позначається літерою  $A$ . Показник поглинання  $\chi$  – константа для кожної речовини при деякій довжині хвилі світла. Вона рівняється оптичній густині розчину з товщиною шару приблизно 1 см і концентрацією в 1 моль/дм<sup>3</sup>. Коли ж концентрацію висловлюють в моль/дм<sup>3</sup>, тоді  $\chi$  позначається через  $\epsilon$  і називають молярним коефіцієнтом екстинкції. Отже:  $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ . Молярний коефіцієнт поглинання  $\epsilon$  виражає внутрішні властивості речовини і не залежать на пряму від об'єму розчину, товщини шару та інтенсивності освітлення [34]. Тому величина  $\epsilon$  – є дуже важлива та об'єктивна характеристика можливої чутливості фотометричного визначення. Значення  $\epsilon$  в області максимуму для різних поглинаючих світло речовин дуже різняться. Коли, смуги поглинання йонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  та інших у видимій частині спектра мають малі значення  $\epsilon$  порядку 10-100. Забарвлені амоніакати, пероксидні та інші одноріднолігандні комплекси мають значення  $\epsilon \approx 10^2 - 10^3$ . Багато комплексів з органічними реактивами (наприклад, алізаринати, дітізонати та ін.) мають дуже великі значення  $\epsilon$  – порядку  $10^4 - 10^5$  [16]. Оптична густина розчину, що містить декілька забарвлених речовин, має властивість адитивності. У присутності в розчині декількох забарвлених речовин, кожна з них буде давати свій адитивний внесок в оптичну гуστину  $D$ :  $D = D_1 + D_2 + \dots + D_n$ . Світловий потік вбирається розчином вибірково: при інших довжинах хвиль абсорбуванням світла відбувається значно краще, а при інших світло не поглинається. Дуже добре поглинаються кванти світла, енергія яких  $h\nu$  рівняється енергії збудження частинки і імовірність її захоплення більша за нуль. Значно високим значенням молярного коефіцієнта поглинання при цих довжинах хвиль. Спектром поглинання ту є розподілення за частотами або за довжинами хвиль значень молярного коефіцієнта поглинання. Найчастіше спектр поглинання

виражають у вигляді графічної залежності оптичної густини  $D$  або також в деяких випадках молярного коефіцієнта поглинання  $\varepsilon$  від частоти  $\nu$  або довжини хвилі  $\lambda$  падаючого світла. Замість  $D$  або  $\varepsilon$  часто відмічають на графіку їх логарифми. Остаточне підкорення або ж його виконання закону Бугера-Ламберта-Бера виконується тільки при монохроматичному випромінюванні, яке має місце у спектрофотометрії. При використанні немонохроматичного випромінювання, що має місце у фотоколориметрії, цей закон має більш пряме значення, що пов'язане із неоднарковою величиною коефіцієнта світлопоглинання у певному інтервалі довжини хвиль, які як наслідок отримують за допомогою світлофільтрів. Вони надають можливість відмітити порівняно вузький інтервал довжин хвиль в межі зони поглинання досліджуваної речовини. При цьому навіть малі помилки будуть відчутні для речовини з широкою смугою поглинання. Окрім цього, закон Бугера-Ламберта-Бера справедливий лише у певному випадку, коли із зміною концентрації речовини вона не зазнає хімічних змін: не відбувається асоціація молекул при високій концентрації речовини, а також речовина не дисоціює на йони. Цей закон без обмежень можна застосовувати тільки для розведених розчинів, для концентрацій речовин менше  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ . При більших концентраціях частинки, що поглинають світло, настільки близько розташовані одна біля одної, що кожна частинка впливає на 253 розподілення заряду сусідніх частинок, що призводить до зміни здатності частинок поглинати світло даної довжини хвилі. У цьому випадку спостерігається відхилення від прямолінійної залежності інтенсивності поглинання світла від концентрації речовини в розчині. Похибки вимірювання можуть виникати також через те, що при проходженні через межу повітря – скло близько 4 % світлового потоку відбивається. Цю похибку можна звести до мінімуму [25].

Якщо порівнювати світлові потоки, які проходять крізь кювети з досліджуваним та стандартним (або холостим) розчинами. Хімічні причини відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера пов'язані з дисоціацією та асоціацією хімічних сполук, впливом інших речовин, присутніх у розчині, а також з іншими хімічними процесами, що відбуваються у розчинах з утворенням гідроксокомплексів, взаємодією з розчинником з утворенням кислих солей, зміною складу комплексних сполук у зв'язку із ступінчастим характером їх утворення та ін.

У фотоколориметрії досліджуються тільки забарвлені речовини. Інтенсивність немонохроматичного випромінювання з вузьким діапазоном довжин хвиль, що пройшло крізь досліджуваний розчин, вимірюється за величиною електричного струму, який виникає у фотоелементі. Шкала індикатора градуйована у величинах оптичної густини  $A$  та у величинах коефіцієнта світлопропускання  $T$ . Величина  $T$  дорівнює відношенню  $\frac{I}{I_0}$ . [26].

Відносна похибка фотоколориметричних вимірювань не перевищує 3%.

Світлофільтри вибирають таким чином, щоб максимум поглинання світла розчином відповідав мінімуму поглинання світлофільтра. Робота в області максимуму світлопоглинання забезпечує найбільш високу чутливість визначення. Бажано також, щоб чутливість приймача випромінювання (фотоелемента чи фотодіода) в області аналітичної довжини хвилі була максимальною [24].

Мінімальна похибка визначення на фотоелектроколориметрі буде тоді, коли оптична густина розчину знаходиться в інтервалі 0,2-0,7.

Метод ґрунтується на вимірюванні поглинання немонохроматичного світла, яке проходить крізь забарвлений досліджуваний розчин. Немонохроматичне випромінювання з вузьким діапазоном

довжин хвиль одержують за допомогою світлофільтрів. Інтенсивність світла, що пройшло крізь досліджуваний розчин, вимірюється за величиною електричного струму, який виникає у фотоелементі. Шкала індикатора градуйована у величинах оптичної густини  $D$  та у величинах коефіцієнта світлопропускання  $T$ . Відносна похибка фотоколориметричних вимірювань не перевищує 3 %. При визначенні у розчині однієї світлопоглинаючої речовини аналітичну довжину хвилі, як правило, вибирають на максимумі смуги поглинання. Якщо в спектрі є декілька смуг, вибирають найбільш інтенсивну, оскільки робота в області максимуму світлопоглинання забезпечує найбільш високу чутливість визначення. Бажано також, щоб і чутливість приймача випромінювання в області аналітичної довжини хвилі була максимальною. Світлофільтри вибирають таким чином, щоб максимум поглинання світла розчином 254 відповідав мінімуму поглинання світлофільтра. Вибір аналітичної довжини хвилі за наявності у розчині декількох світлопоглинаючих речовин є складнішим [41].

Мінімальна похибка визначення на фотоелектроколориметрі буде тоді, коли оптична густина розчину знаходиться в інтервалі 0,2- 0,7. З рівняння закону Бугера-Ламберта-Бера видно, що чим більша товщина шару розчину, тим більша оптична густина  $i$ , отже, тим більш чутливим буде визначення. Проте, із збільшенням товщини шару (довжина оптичного шляху) зростають втрати на розсіювання світла. Кювети з товщиною шару більшою за 5см для фотометрії розчинів не застосовуються [25].

Спектрофотометрія відрізняється від фотоколориметрії тим, що аналіз здійснюють за поглинанням речовинами монохроматичного випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектра. Аналіз речовин проводиться або за відомими параметрами

спектра поглинання досліджуваної речовини, або за порівнянням спектрів поглинанням розчину стандартної речовини і розчину досліджуваної речовини одного і того ж складу, які одержані в однакових умовах. Спектрофотометричні визначення складається на законі Бугера-Ламберта-Бера, але, на відміну від фотоколориметричних досліджень, можливо аналізувати не лише забарвлені, а й безбарвні розчини, проводячи в останньому випадку вимірювання в ультрафіолетовій чи інфрачервоній областях спектра. Одночасне кількісне визначення декількох компонентів багатоконпонентних сумішей, оскільки кожен компонент має максимум поглинання при певній довжині хвилі; визначення складу та констант нестійкості комплексних сполук; визначення констант йонізації кислот, основ та ін з цього випливає, що спектрофотометрія має ряд переваг над фотоколориметрією. [20]. Спектрофотометри повністю забезпечують монохроматичне випромінювання не за допомогою світлофільтрів, як у фотоколориметрії, а за допомогою спеціальних оптичних пристроїв – монохроматорів, які дозволяють безперервно змінювати довжину хвилі випромінювання, яке проходить через розчин досліджуваної речовини. У спектрофотометричному аналізі, як і у фотоколориметрії, потрібно створювати добрі умови для реалізації певної точності та відтворюваності результатів. Індивідуальних речовин відносна похибка спектрофотометричних визначень не перевищує 2%. Виходячи з цих даних при вимірюванні в ультрафіолетовій області та видимій частині спектра придатні розчинники, які не містять домішок, що поглинають у даній спектральній області. Коли розчинники застосовують воду, спирти, хлороформ, розчини кислот та лугів. Концентрацію розчину та товщину шару розчину, через який пропускається світло, відбирають таким чином, щоб значення оптичної густини знаходилося у межах 0,2-



0,7, що забезпечує мінімальну похибку вимірювань. Для перевірки правильності показників спектрофотометрів, готують розчин калій дихромату, що містить 60,06мг  $K_2Cr_2O_7$  в  $1\text{дм}^3$  розчину сульфатної кислоти,  $c=0,005\text{моль/дм}^3$ . Величини оптичних 256 густин для зазначеного розчину при різних довжинах хвиль мають бути такими:  $\lambda=235\text{ нм } D=0,748$   $\lambda=257\text{ нм } D=0,845$   $\lambda=313\text{ нм } D=0,292$   $\lambda=350\text{ нм } D=0,640$ . Порівняння оптичних густин стандартного та досліджуваного розчинів: іншим методом визначення концентрації розчину є використання калібрувального графіка є основним методом визначення концентрацій розчинів. Готують серію стандартних розчинів вивчаємої речовини, визначають їх оптичні густини та будують графік у системі C–D. За калібрувальним графіком визначають його концентрацію та вимірюють оптичну густину вивчаемого розчину. За формулою:  $D = \varepsilon \cdot c \cdot l$ ;  $\varepsilon = \frac{D}{c \cdot l}$  можна визначити, концентрацію розчину тако ж можливо визначити за середнім значенням молярного коефіцієнта поглинання. При дуже високих концентраціях розчинів, коли оптична густина зростає і стає більшою за одиницю, внаслідок цього різко зростає похибка як фотоколориметричних, так і спектрофотометричних вимірювань [26].

Так же аналізуючи методи кількісного аналізу можна зазначити, що саме методи титриметричного хімічного аналізу та оптичні фотометричні методи найбільш широко застосовуються в лабораторній практиці, перші-завдяки простоті виконання аналізу і відсутності складного лабораторного обладнання, другі- володіють високою чутливістю і експресивністю. Але наряду з перевагами кожен з цієї групи методів має певний діапазон чутливості, тому саме наступний етап нашої роботи присвяченій питанню щодо характеристики чутливості і точності хімічного комплексометричного методу.

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ЙОНІВ ФЕРУМУ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

#### **3.1. Метод комплексометричного визначення йонів Феруму (II, III)**

Метод визначення заснований на утворенні складної сполуки заліза (III) із комплексоном III (Трилон Б) в кислому середовищі. В якості індикатора використовується сульфосаліцилова кислота.

Метод дозволяє визначити з 0,5 мг Феруму(II,III) у сукупності в одній пробі [47].

У конічну колбу із вмістом 250 см береться від 25 до 100 см<sup>3</sup> аналізованої води, яка містить іони заліза від 0,5 до 1 мг у зразку, об'єм проби доводять до дистильованої води до 100 см<sup>3</sup>. Воду підкислюють розчином соляної кислоти 1: 5 і доводять до рН 2, перевіряючи значення рН на універсальному індикаторному папері. Вміст колби нагрівають до 50-60 ° С. Потім вносять від 20 до 30 мг сульфосаліцилової кислоти. У присутності іонів заліза (III) розчин стає червоно-фіолетовим через утворення сульфосаліцилату заліза (III). Потім титрують розчином комплексоу III з молярною концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> до зникнення рожевого відтінку в пропускається світлі.

Для окислення Феруму (II) до Феруму (III) в ту ж пробу додають 100 мг твердого персульфату амонію, зваженого з похибкою не більше 0,01 г, і титрують залізо (III), утворене розчином комплексу III з молярна концентрація 0,01 моль / дм<sup>3</sup> до зникнення рожевого забарвлення.

### *Обробка результатів*

1. Масова концентрація йонів Феруму(III) (X), мг/дм<sup>3</sup>, розраховують за формулою:

$$X = \frac{V_1(\text{комплексонIII}) \cdot C(\text{комплексонIII}) \cdot 28 \cdot 1000}{V_2(\text{проби}),}$$

де  $V_1$  (комплексон III) - об'єм розчину комплексону (III), витрачений на титрування йонів  $Fe^{3+}$ , см<sup>3</sup>;

$C(\text{комплексонIII})$  - молярна концентрація розчину комплексону III, моль/дм<sup>3</sup>;

28 - молярна маса йону Феруму, г/моль

$V_2$  (проби) - об'єм води, взятий для аналізу, см<sup>3</sup>.

2. Масова концентрація йонів Феруму (II) ( $X_1$ ), мг/дм<sup>3</sup>, розраховують за формулою:

$$X_1 = \frac{V_3(\text{комплексонIII}) \cdot C(\text{комплексонIII}) \cdot 28 \cdot 100}{V_2(\text{проби})}$$

де  $V_3$ (комплексон III) - об'єм розчину комплексону III, витрачений на титрування йонів після окиснення, см<sup>3</sup>;

$C$  (комплексонIII) - молярна концентрація розчину комплексону III, моль/дм<sup>3</sup>;

28 - молярна маса йону  $Fe^{3+}$ , г/моль

$V_2$ (проби) - об'єм мінеральної води, взятий для аналізу, см<sup>3</sup>.

### **3.2. Метод фотоколориметричного визначення вмісту Феруму (II,III) з калій тіоціанатом**

Залізо є постійним компонентом природних вод, у якому цей елемент міститься у формі сполук Ферум (II, III) у розчиненому, колоїдному та зависей стані. Справжні розчинені та колоїдні форми заліза визначаються одночасно. Розчинені форми заліза представлені у

вигляді іонів, у вигляді гідрокомплексів та комплексів з неорганічними та органічними комплексоутворюючими речовинами природних вод. Полімерні та органічні зв'язані форми заліза перетворюються в іонний стан шляхом кип'ятіння зразка води з кислотою перед аналізом. Іонні форми заліза визначають фотометрично з тіоціанатом, сульфосаліциловою кислотою, з 1,10-фенатроліном [48].

Усі форми заліза у нефільтрованій пробі води розчиняються у кислоті та окислюються до феруму (III). У цій формі Ферум у кислому середовищі реагує з іонами тіоціанату, утворюючи кров'яно-червоні комплекси:



Інтенсивність забарвлення прямо пропорційна концентрації  $\text{Fe}^{3+}$  в інтервалі 0,05–4,0 мг/дм<sup>3</sup>. Тіоціанатні комплекси  $\text{Fe}^{3+}$  є нестійкими і тому інтенсивність їх забарвлення сильно залежить від концентрації  $\text{SCN}^-$  - іонів.

Тому при побудові калібрувального графіка та визначенні  $\text{Fe}^{3+}$  необхідно надалі дотримуватися абсолютно однакової концентрації іонів тіоціанатів. Чутливість методу становить 0,05 мг  $\text{Fe}^{3+}$ /дм<sup>3</sup>.

Визначенню заважають багато катіонів металів, наприклад  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , однак вони часто не знаходяться у природних водах або їх концентрація значно менша за концентрацію сполук Феруму.

Органічні речовини та стійкі комплекси заліза розкладаються випаровуванням зразків води азотною та сірчаною кислотами. Для цього 50 см<sup>3</sup> досліджуваної води випаровують з 1 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти та 1 см<sup>3</sup> концентрованої азотної кислоти до появи густих білих парів. Потім цей зразок розбавляють дистильованою водою до 50 см<sup>3</sup> і аналізують.

*Методика визначення*

У колбу на 200–250см<sup>3</sup> додають 50см<sup>3</sup> добре змішаної проби води, яка містить не більше 4,0мг Феруму в 1дм<sup>3</sup>. Якщо даний вміст Феруму у досліджуваній пробі воді перевищує, то беруть менший об'єм і розбавляють дистильованою водою до 50см<sup>3</sup>. Надалі приливають 2,5см<sup>3</sup> розбавленої сульфатної кислоти (1:2), 2,5см<sup>3</sup> розчину калій перманганату ( $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)=0,02 \text{ моль/дм}^3$ ) і кип'ятять суміш на протягом 3-5 хвилин поки не випарується приблизно 5см<sup>3</sup> рідини. До гарячого розчину додають малими частками розчин щавлевої кислоти ( $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0,1 \text{ моль/дм}^3$ ) до знебарвлення вмісту колби. Потім бережно додають розчин калій перманганату до повторної появи рожевого забарвлення. Якщо окиснений розчин каламутний, його після охолодження фільтрують і доводять об'єм до 50см<sup>3</sup>. Потім вносять до розчину розчин хлоридної кислоти (1:1) об'ємом 2,5см<sup>3</sup>, перемішують, додають 5см<sup>3</sup> розчину калій чи амоній тіоціанату, знову перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину отриманої суміші на фотоелектроколориметрі при  $\lambda=500 \text{ нм}$  проти контролю на реактиви (холостої проби). Холоста проба містить всі компоненти крім досліджуваної води, замість якої береться відповідний об'єм дистильованої води [1].

За калібрувальним графіком знаходять вміст йонів Феруму в досліджуваній воді (Додаток Г).

*Приготування стандартного розчину, що містить  $\text{Fe}^{3+}$ - іони, та побудова калібрувального графіка*

Наважку 0,864г хімічно чистого кристалічного препарату залізо-амонійного галуни  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  вносять у мірну колбу на 1000см<sup>3</sup>, додають 5см<sup>3</sup> сульфатної кислоти ( $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ), розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1дм<sup>3</sup>. В 1см<sup>3</sup> отриманого розчину міститься 0,1мг  $\text{Fe}^{3+}$ - іонів. Даний розчин розбавили водою в 2 рази і

отримували стандартний розчин Fe(III) з концентрацією 0,05мг/см<sup>3</sup>.

Для побудови калібрувального графіка у мірні колби на 50см<sup>3</sup> піпеткою вносять послідовно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0см<sup>3</sup> робочого стандартного розчину солі Феруму, у кожену колбу додають по 1см<sup>3</sup> розведеної (1:1) нітратної кислоти і по 5,0см<sup>3</sup> розчину калій чи амоній тіоціанату (w=20%). Дистильованою водою доводять об'єм до риски, перемішують і зразу ж колориметрують у кюветах з t=10мм із світлофільтром λ=420нм (синій світлофільтр).

За значеннями оптичної густини А будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення концентрації Fe<sup>3+</sup>, а на осі ординат – величину А.

Вміст Феруму в досліджуваній воді в мг/дм<sup>3</sup> обчислюють за формулою:

$$c_x = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot M(\frac{1}{1} Fe^{3+})},$$

а – маса Fe<sup>3+</sup>-іонів, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

V – об'єм проби води, см<sup>3</sup>.

Визначення вмісту заліза (III) у розчинній формі у вигляді комплексу тіоціанатів проводять так само, як і загальний вміст, але зразок води попередньо фільтрують без обробки кислотами та перманганатом. з азотною та сірчаною кислотами. Для цього 50 см<sup>3</sup> досліджуваної води випаровують з 1 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти та 1 см<sup>3</sup> концентрованої азотної кислоти до появи густих білих парів. Після цього зразок розбавляють дистильованою водою до 50 см<sup>3</sup> і аналізують.3.3. Метод фотометричного визначення вмісту Феруму(II, III) з сульфосаліциловою кислотою.

### 3.3. Метод фотометричного визначення вмісту Феруму(II, III) з сульфосаліциловою кислотою

Іони Феруму (III) утворюють з сульфосаліциловою кислотою залежно від рН кілька комплексних сполук різного складу і забарвлення.

При рН 1,8—2,5 утворюється комплексний катіон  $[\text{FeSal}]^+$ , забарвлений у буровато-рожевий колір. В межах рН 4—8 утворюється комплексна сполука бурого кольору  $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$ , а в лужному середовищі при рН= 8—11,5 — трисаліцилат заліза  $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ , який руйнується фторид-іонами. При підвищенні рН утворюються більш стійкі комплекси, які не піддаються дії фториду та фосфат-іонів. У лужному середовищі іони заліза (II) швидко окиснюються, тому за цих умов інтенсивність забарвлення розчину пропорційна загальному вмісту іонів заліза (II) та (III) у розчині. Саме тому для визначення загальної концентрації заліза у водах застосовують метод з утворенням трисаліцилатного комплексу. Чутливість методу становить 0,1 мг Fe/дм<sup>3</sup> [27].

Методика визначення: до 100 см<sup>3</sup> або меншого об'єму проби води, в якій міститься 0,01—1,0 мг Феруму, додають 0,5 см<sup>3</sup> концентрованої нітратної кислоти і випарюють до малого об'єму. Розчин фільтрують і збирають фільтрат у мірну колбу на 100 см<sup>3</sup>. Фільтр промивають, а фільтрат у колбі розбавляють дистильованою водою приблизно до 90 см<sup>3</sup>. Потім приливають 2см<sup>3</sup>, 2моль/дм<sup>3</sup> розчину хлориду амонію, 2см<sup>3</sup>, 20% розчину сульфосаліцилової кислоти і 2см<sup>3</sup> розчину амоніаку (1:1). Об'єм доводять до риски дистильованою водою і старанно перемішують. Через 5 хв вимірюють оптичну густину розчину при 400—430 нм, від якої віднімають оптичну густину холостого розчину, і за градувальним графіком знаходять вміст Феруму (додаток Б).

Для побудування калібрувального графіка у мірні колби на  $100\text{см}^3$  наливають стандартний розчин солі заліза (III) в кількостях 0; 1; 2; 4; 10; 20;  $50\text{ см}^3$  з концентрацією  $0,01\text{ мг Fe/см}^3$ . Об'єми розчинів доводять дистильованою водою приблизно до  $90\text{см}^3$  і далі роблять, як зазначено вище. Вміст Феруму в цих розчинах дорівнює 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,50 мг. [19].

### 3.4. Аналіз результатів дослідження та їх аналіз

В нас час відомо велика кількість різноманітних методів хімічного аналізу. Однак одного «найкращого» метода аналізу не існує, тому вибір оптимального серед них для вимірювання конкретної практичної задачі потребує знання сутності і можливостей кожного з них. Для опису можливостей метода ( або методики) аналізу використовують характеристики, які називаються аналітичними характеристиками.

До аналітичних характеристик методів відносяться: чутливість, селективність (вибірковість), межа виявлення, робочий діапазон, нижня та верхня границі визначаємого вмісту тощо.

*Чутливість* параметр, який характеризує зміну інтенсивності вимірюваного сигналу при зміні концентрації визначаємого компонента. Кількісною оцінкою чутливості слугує коефіцієнт чутливості  $S$ :  $S=dY/dc$  або  $S=\Delta Y/\Delta c$  і як видно з рисунка 2, тангес кута нахилу функції  $Y=f(c)$  уявляє з себе ні що інше, як чутливість аналітичного методу.



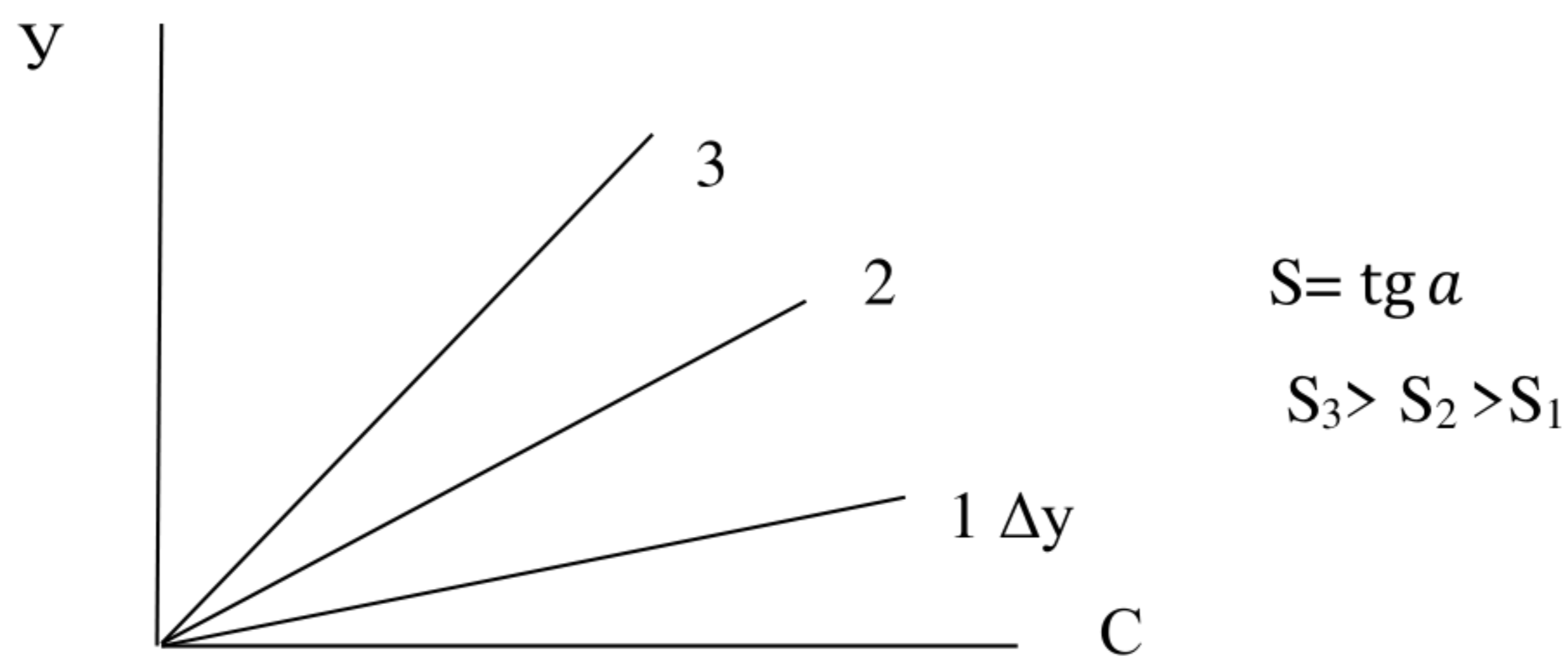


Рис.2.1. Графічна інтерпретація поняття «чутливість аналізу»

Чим вище чутливість методу (методики), тим менше визначаєма за його допомогою кількість речовини.

*Нижня межа виявлення* (НМВ) – найменший вміст, або концентрація ( $C_{\min}$ ) при якій за даною методикою можна виявити присутність компонента із заданою довірчою вірогідністю. В аналітичній практиці для характеристики межі виявлення нерідко використовують величину  $pC_{\min}$ , яку вираховують як від’ємний логарифму мінімально визначаємої концентрації. Якщо аналітичний сигнал перевищує межу виявлення, то це свідчить про наявність визначаємої речовини, а якщо нижче – про його відсутність. Межа виявлення: висока  $-pC_{\min} = 3-4$ ; середня  $pC_{\min} = 5-6$ ; низька  $pC_{\min} = 7-8$ .

*Діапазон визначаємого вмісту* – область значення визначаємого вмісту, яка обумовлена даним методом (методикою) і обмежена нижньою і верхньою межами визначаємого вмісту.

*Верхня межа визначаємого вмісту* ( $C_B$ ) – найбільше значення кількості або концентрації компонента, яке визначається за даною методикою.

*Нижня межа визначаємого вмісту* ( $C_H$ ) – найменше значення кількості або концентрації компонента, який визначається за даною методикою. Зазвичай за  $C_H$  приймають ту мінімальну кількість або

концентрацію, які можна визначити при відносно стандартном відхиленні (коефіцієнт варіації метода або методики)  $\leq 0,33$ .

*Селективність* (вибірковість) характеризує, наскільки сторонні компоненти проби заважають визначенню даного компонента.

*Специфічність* характеризує те, що ніякі компоненти проби, окрім визначаємих, не впливають на величину аналітичного сигналу.

На першому етапі дослідної роботи було виконано дослідження стосовно з'ясування питання про форму залежності оптичної густини від концентрації при визначенні йонів Феруму у водних розчинах титриметричним комплексометричним методом та фотоколориметричним методом. На другому етапі завданням роботи було - визначення можливості застосування даних методів аналізу з урахуванням їх аналітичних характеристик, таких як, чутливість, нижня межа виявлення (НМВ), верхня та нижня межа визначаємого вмісту ( $C_v$  та  $C_n$ ) та діапазон визначаємого вмісту.

Таким чином, на першому етапі роботи титриметричним методом з сульфосаліциловою кислотою визначили вміст йонів Феруму в розчинах з точною концентрацією даних йонів. Далі розраховували відносну похибку титрування, яка представлена в таблиці. 3.1.

Таблиця 3.1

**Відносна похибка титрування при титриметричному визначенні  
концентрації Феруму (III) в контрольних розчина**

№ п/п	с(Fe <sup>3+</sup> ) теор, мг/дм <sup>3</sup>	с(Fe <sup>3+</sup> ) експер, мг/дм <sup>3</sup>	Похибка, %
1	0,2	0,25 ± 0,003	25
2	0,5	0,61 ± 0,002	22
3	1,0	1,12 ± 0,001	12
4	2,0	2,19 ± 0,002	9,5
5	3,0	3,17 ± 0,003	5,7
6	4,0	4,15 ± 0,003	3,8
7	5,0	5,10 ± 0,002	2,0
8	6,0	6,12 ± 0,001	2,0
9	7,0	7,10 ± 0,002	1,40
10	8,0	8,11 ± 0,001	1,37
11	9,0	9,13 ± 0,001	1,44
12	10,0	10,08 ± 0,001	0,80

Приготування контрольних розчинів здійснювали із стандартного розчину  $C(\text{Fe}^{3+})=0,1 \text{ мг/см}^3$ , який попередньо приготували із наважки залізоамонійних галунів  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  масою 0,8634 г для комплексометричного аналізу було приготовлено серію контрольних розчинів з концентраціями  $\text{Fe}^{3+}$  мг/дм<sup>3</sup>: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0. Після титрування трилоном Б досліджуваних розчинів була визначена похибка між теоретичним вмістом катіонів Феруму в контрольній пробі води. і розрахованою концентрацією йонів в ході комплексометричного титрування (табл. 3.1.)

Як видно з отриманих даних, при концентрації йонів Fe(III) в розчині 0,2 мг/дм<sup>3</sup> похибка титрування складає 25%, що може бути пов'язано з перетитруванням досліджуваного розчину, так як розчини з незначним вмістом йонів Fe(III) (0,2- 4,0 мг/дм<sup>3</sup>) дають з реагентом сульфосаліциловою кислотою слабкозабарвлені розчини і тому точка кінця титрування прослідковується не чітко і дуже значно відрізняється від точки еквівалентності (на 25%). Тому даним комплексометричним методом доцільно користуватися при визначенні вмісту йонів Fe (III) у поверхневих водах починаючи з 5 мг/дм<sup>3</sup>, коли похибка експерименту входить межі дозволених в титриметрії ( $\leq 2\%$ ) [7].

Наступним етапом роботи проводили дослідження вмісту йонів Феруму у водних розчинах фотометричними методами, такими як: фотоколориметричне визначення вмісту йонів Fe(II, III) з сульфосаліциловою кислотою і фотоколориметричне визначення йонів Fe(II, III) з калій тіоціанатом [28, 21].

В ході фотометричних визначень побудовано калібрувальні графіки залежності оптичної густини від концентрації досліджуваних речовин:  $A=f(c(\text{Fe}^{3+}))$  (додатки Б, В). Значення оптичних густин розчинів для певних концентрацій йонів Fe(II, III) зазначені в (таблиці 3.2).

Таблиця 3.2

**Оптична густина розчинів при фотоколориметричному визначенні  
йонів Феруму(III), з сульфосаліциловою кислотою та з калій  
тіоціанатом**

№ н/п	Концентрація Fe(III) в розчині $c(\text{Fe}^{3+})$ , мг/дм <sup>3</sup>	Оптична густина розчинів, А
<b>Фотоколориметричне визначення з сульфосаліциловою кислотою</b>		
1	0,1	0,020 ± 0,004
2	0,2	0,040 ± 0,003
3	0,4	0,080 ± 0,005
4	0,5	0,102 ± 0,002
5	0,6	0,120 ± 0,004
6	0,8	0,159 ± 0,006
7	1,0	0,197 ± 0,006
8	1,2	0,243 ± 0,008
9	1,4	0,276 ± 0,008
10	2,0	0,395 ± 0,009
11	3,0	0,595 ± 0,009
12	4,0	0,800 ± 0,008
<b>Фотоколориметричне визначення з тіоціанатом</b>		
1	0,1	0,012 ± 0,002
2	0,2	0,022 ± 0,005
3	0,4	0,043 ± 0,004
4	0,5	0,055 ± 0,003
5	1,0	0,110 ± 0,006
6	2,0	0,210 ± 0,008
7	3,0	0,330 ± 0,005

Продовження табл. 3.2

8	4,0	$0,440 \pm 0,004$
9	5,0	$0,570 \pm 0,005$
10	6,0	$0,700 \pm 0,007$
11	7,0	$0,805 \pm 0,007$

Як видно з рисунків в додатках А і Б замість оптичної густини від концентрації досліджуваних розчинів має прямопорційну залежність відповідно до закону Бугера- Ламберта- Бера.

Встановлено, що діапазон робочих концентрацій Феруму(III) з калій тіоціонатом знаходиться в інтервалі  $C(Fe^{3+}) = 0,1 - 7,0$  мг/дм<sup>3</sup>, при якому частково виконується умова збереження мінімального значення похибки при проведенні фотометричних визначень, а саме умові, в якій оптична густина повинна знаходитися в діапазоні  $0,1 \div 0,8$  [21]. В нашому випадку, даній умові задовільняють тільки розчини з концентраціями йонів Феруму починаючи з  $1,0$  мг/дм<sup>3</sup> до  $7,0$  мг/дм<sup>3</sup>, які мають оптичну густина в діапазоні  $A = 0,110 \div 0,805$ . Видно, що даний метод охоплює межі більш високих концентрацій Феруму і може бути застосований для визначення Феруму(II) і Феруму(III) водах забруднених антропогенними чинниками наприклад, стічними водами, в яких  $(ГДК \leq 3 \text{ мг/дм}^3)$ . Але в данний інтервал концентрації не потрапляють значення, що характеризують гранично допустимі концентрації йонів Феруму для поверхневих вод  $ГДК Fe(II, III) \leq 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>. Тому в наступній частині роботи для досягнення оптимального значення оптичної густини при концентраціях йонів Феруму  $0,1 \div 1,0$  мг/дм<sup>3</sup> було здійснено вибір кювети і встановлено, що саме товщина шару розчинів в  $5$  см задовільняє вимоги мінімального значення похибки в фотометрії ( $\frac{\Delta c}{c} = \pm 2\%$ ) і значення оптичної густини входять в межі  $0,1 \div 0,8$  (табл. 3. 2)

При фотоколориметричному визначенні йонів Феруму у водному середовищі з реагентом сульфосаліциловою кислотою, значення оптичних густин при тих же концентраціях досліджуваних розчинів зростають практично в два рази в порівнянні з фотоколориметричним визначенням з калій тіоціанатом, наприклад  $A = 0,012$  (з калій ціанатом) і  $A = 0,02$  (з сульфосаліциловою кислотою). При концентраціях йонів Феруму  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  (табл. 3.2).

Як видно з рисунку додатка (А, Б), кут нахилу  $a^1$  прямої калібрувального графіка фотоколориметричного визначення йонів Феруму з сульфосаліциловою кислотою більший в порівнянні з кутом нахилу  $a^2$  прямої калібрувального графіка фотометричного визначення йонів Феруму з калій тіоціанатом ( $a^1 > a^2$ ). Крім того, тангенс кута нахилу функції  $A=f(c(\text{Fe}^{3+}))$  уявляє з себе ні що інше, як чутливість аналітичного методу  $S$ . Відповідно: якщо ( $a^1 > a^2$ ), то і  $\text{tg } a^1 > \text{tg } a^2$ , а значить  $S_1 = \text{tg } a^1 > S_2 = \text{tg } a^2$ , тобто чутливість метода визначення йонів Феруму в водних розчинах з сульфосаліциловою кислотою вищий, ніж з калій тіоціанатом, відповідно за першою методикою можна визначити менші кількості досліджуваної речовини в розчині.

Таким чином, в ході проведених досліджень з'ясовано, що титриметричні методи визначення йонів Феруму у водному середовищі з сульфосаліциловою кислотою придатні для визначення значних концентрацій йонів у розчині починаючи з концентрації  $5 \text{ мг/дм}^3$ , коли похибка експерименту входить в межі титриметричних похибок ( $B \leq 2\%$ ). Що стосується природних поверхневих вод, в яких вміст йонів Феруму дозволений на рівні  $\leq 0,5 \text{ мг/дм}^3$ , то для контролю якості поверхневих вод, доцільно застосовувати фотометричні методи, серед яких, метод фотоколориметричного визначення йонів Феруму з сульфосаліциловою кислотою є більш чутливим і дозволяє визначити

концентрації йонів Феруму від 0,1 до 4,0 мг/дм<sup>3</sup> при заданій довжині хвилі 400нм і товщині шару розчину 2 см, так як в зазначеному діапазоні концентрацій максимальним значення оптичної густини не виходить за межі мінімальної похибки в фотометрії і дорівнює  $A=0,8$ .

Стосовно методу фотометричного визначення йонів Феруму з калій тіоціанатом, нами встановлений діапазон визначаємого вмісту досліджуваних йонів при різній товщині шару розчину з метою забезпечення мінімального значення похибки. Так для діапазону концентрацій йонів Феруму  $C=1,0\div 7,0$  мг/дм<sup>3</sup> підбрано кювету розміром 1 см, що забезпечує оптимальні значення оптичної густини від 0,110 до 0,805 при яких відносна похибка визначень  $B\leq 2\%$ . При меншому вмісту йонів Феруму у водному середовищі ( $c(\text{Fe(III)})=0,1-1,0$  мг/дм<sup>3</sup>) рекомендовано проводити фотокориметричні визначення при товщині шару розчину 5 см, при цьому діапазон оптичної густини знаходиться в межах  $0,1\div 0,86$ , а  $B\leq 2\%$ .

*Таблиця 3.3*

**Оптична густина розчинів при фотометричному визначенні йонів Феруму (III) з калій тіоціанатом при товщині шару розчину 5 см**

№ Н/П	Концентрація йонів Fe(III) в розчині, $c(\text{Fe}^{3+})$ мг/дм <sup>3</sup>	Оптична густина, A
1	0,1	0,10
2	0,2	0,21
3	0,4	0,39
4	0,5	0,53
5	0,6	0,59
6	0,8	0,74
7	1,0	0,86



На третьому етапі дослідницької роботи нами було здійснено визначення межі точності фотоколориметричних методів аналізу за допомогою методу внесення добавок.

Визначення концентрації речовини методом добавок. Точну кількість стандарту досліджуваної речовини вводять у досліджуваний розчин, після чого вимірюють поглинання розчину без добавки  $A_0$  і розчину з добавкою  $A_1$ . Збільшення поглинання у розчинах з добавкою  $A_1 - A_0$  пропорційне різниці концентрації розчину з добавкою і розчину без добавки речовини  $\Delta c$  ( $c_1 - c_0$ ), якщо при цьому зберігається підпорядкування закону Бугера-Ламберга-Бера. У такому випадку справедлива пропорція :

$$A_0/C_0 = (A_1 - A_0)/\Delta c$$

Звідси:  $C_0 = (A_0 * \Delta c) / (A_1 - A_0)$

У методі стандарті добавки рівні об'єми досліджуваного розчину вносять у не менш як три мірні колби однакового об'єми, що пропорційно збільшуються, еталонного розчину, елемента, який визначають, і розчинником доводять вміст кожної колби до позначки.

При цьому значення поглинання розчинів зі стандартними пробами добавками (розчинів порівняння) має знаходитись у лінійній ділянці калібрувальної кривої. Після цього вимірюють оптичну густину для усіх проб. Концентрації досліджуваного елемента визначають за допомогою градуювального графіка або методу найменших квадратів.

При використанні градуювального графіка по осі ординат відкладають середні значення поглинання  $A$  досліджуваного розчину зі стандартами добавками, а по осі абсцис – концентрації стандартних добавок елемента  $C$ , що визначається. Екстраполюють лінію, що

проходить через одержані точки, до перетину з віссю абсцис. Концентрація елемента, що визначається, у досліджуваному розчині дорівнює відстань між одержаною точкою і початком координат.

Із стандартного розчину Ферум(III) з коцентрацією 0,1 мг/см<sup>3</sup> приготували робочі проби (Додаток Г)

- 1) робочі проби з масовою концентрацією Ферум(III)  $C_1(\text{Fe})=0,5\text{мг/дм}^3$ ;  $C_2(\text{Fe})= 2,0.\text{мг/дм}^3$ ;  $C_3(\text{Fe})=4,0\text{мг/дм}^3$ ;  $C_4(\text{Fe})=5.0\text{мг/дм}^3$ ;
- 2) робочі проби розвели в 3 рази  $C_1(\text{Fe})=0,17\text{мг/дм}^3$ ;  $C_2(\text{Fe})= 0,67.\text{мг/дм}^3$ ;  $C_3(\text{Fe})=1,3\text{мг/дм}^3$ ;  $C_4(\text{Fe})= 1,7\text{мг/дм}^3$ ;
- 3) у робочі проби, розведені в 3 рази, ввели добавку, яка становила 50-150% від вмісту компоненту в робочій пробі відповідно «Внутрішньолабораторного контролю похибок визначення складу проб води»,

Дослід проводився три рази. Одержані результати обробляли методом математичної статистики ( $n=3$ ,  $p= 0,95$ ), та розраховували похибку.(Додаток Д)

Аналіз даних результатів оцінки точності вимірювання вмісту сульфатів фотометричним методів з сульфосаліциловою та тіоціонтоам показує, що для зразка з масовою концентрацією 0,5мг/дм<sup>3</sup> визначено 0,5075-0,5080мг/дм<sup>3</sup> йонів Феруму. тобто вірогідна відносна похиба складає 2%; для зразків з концентрацією йонів Феруму 2мг/дм<sup>3</sup> вона зростає до 2,1%, а при збільшені концентрації йонів Ферум до 4-5 мг/дм<sup>3</sup> вірогідна відносна похибка зростає до 3,1-4,3%. Розведення вихідного розчину у 3 рази призвело до зменшення похибки в інтервалі зазначених концентрацій приблизно 1,5-2%. Даний результат корлюється із закономірністю встановленій в кількісному аналізі стосовно фотометруваню по залишку, а саме, чим менша концентрація досліджуваних йонів тим менша відносна похибка. У випадку коли до

розведеного у 3 вихідного розчину ввели добавку з йонами Феруму такою щоб наблизитись до концентрацій вихідного розчину, то отримали результати які близькі за значеннями похибок. Порівнюючі отримані дані з вимогами до фотометричних методів можна казати, що в інтервалі дозволеної вірогідної відносної похибки працює метод з тіоціонатом та сульфосаліциловою кислотою але тільки при низьких концентраціях досліджувальних йонів(  $C=0,5\text{мг/дм}^3$  и менше коли похибка менша 2%.)

Таким чином, Основні переваги хімічних методів полягають в простоті виконання аналізу, відсутністю складного апаратурного оформлення і достатньо високою точністю. До недоліків хімічних методів кількісного аналізу слід віднести значну тривалість в часі аналізу (недостатньо високу експресність) і порівняно високу межу виявлення ( $10^{-1} - 10^{-2} \%$ )

Інструментальні методи аналізу мають ряд переваг. Висока експресність; хороша чутливість; об'єктивність результатів аналізу; одночасне одержання якісної та кількісної інформації; можливість автоматизації і використання комп'ютерної техніки; можливість проведення неруйнівного і дистанційного аналізів.

Одночасно з цими інструментальні методи володіють і недоліками, серед яких можна виділити: необхідність використання стандартних зразків і еталонів для градуювання аналітичного сигналу; наявність достатньо трудомісткої стадії попередньої підготовки проби, яка найбільш часто здійснюється за допомогою хімічних методів поділу та концентрування.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що хімічний склад природних вод формується як за допомогою природним, так і антропогенним факторам. Останніми роками спостерігається негативна тенденція до забруднення водних об'єктів, тому існує необхідність контролю якості поверхневих вод. Хімічний склад поверхневих та підземних вод змінюється за вмістом іонів, серед яких є катіони заліза(II) та заліза(III), які надають воді бурого кольору, сприяють розвитку залізистих бактерій, колоній та продуктів, що закупорюються, наприклад як каналізаційні труби.

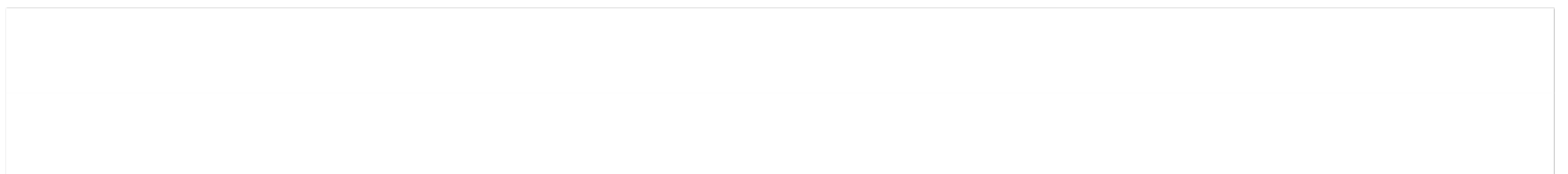
2. В ході роботи розглядаються теоретичні основи фізико-хімічних фотометричних методів аналізу, серед яких найпоширеніша у лабораторній практиці фотоколориметрія та спектрофотометрія, а також принципи застосування хімічних титриметричних методів для кількісного визначення забруднюючих речовин. Вибрано методи фотоколориметричного та титриметричного визначення у водних розчинах іонів Феруму(II,III).

3. Дослідження показало, що чутливість фотоколориметричного методу для визначення іонів Феруму(III) із сульфосаліциловою кислотою вища, тому кут  $\alpha$  кривої  $A = f(c)$  більший, ніж для методу з тіоціанатом калію.

4. Було встановлено, що діапазон робочих концентрацій заліза (III) з тіоціанатом калію повинен бути в нижчому діапазоні концентрацій, ніж у сульфосаліцилової кислоти, яка пов'язана з надлишком  $KSCN$  у першому способі і таким чином утворює складне з'єднання з інтенсивною кров'яно-червоний колір тіоціанату заліза (III). Це значення концентрації відповідає оптичній щільності, яка виходить за межі допустимого діапазону в оптичних методах, тобто більше 0,8-0,9, що призводить до помилки експерименту, тому краще фотометрично

працювати з роданідом калію в концентрації від  $0,1 \text{ мг / дм}^3$  до  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ , що входить до діапазону гранично допустимих концентрацій для поверхневих вод водосховищ ( $\text{ГДК} \leq 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ). Що ж стосується фотометричних визначень заліза (II) та заліза (III) сульфосаліциловою кислотою, то в роботі розроблено процедуру додавання реагентів, що забезпечують утворення стійкого забарвлення, визначення межі робочих концентрацій у розчині, що містить Залізо(II) та Залізо(III), які знаходяться в діапазоні  $0,2-0,5 \text{ мг/дм}^3$ , тобто охоплюють межі вищих концентрацій іонів заліза і можуть використовуватися для визначення заліза (II) та заліза (III) у водах забруднені антропогенними впливами людини, такими як стічні води ( $\text{ГДК} \leq 4 \text{ мг/дм}^3$ ).

5. В ході роботи було встановлено, що комплексометричне титрування для визначення іонів заліза слід застосовувати в природних водах зі значним вмістом цих йонів, починаючи з  $5 \text{ мг/дм}^3$ , тоді похибка експерименту знаходиться в межах допустимої титриметрії ( $B \leq 2\%$ ). Таким чином, в ході роботи досліджували чутливість титриметричного та фотометричного методів визначення іонів заліза, діапазони вмісту визначених іонів, нижню межу виявлення при виконанні вимоги щодо відносної похибки визначення  $\leq 2\%$ . Порівнюючі отримані дані з вимогами до фотометричних методів можна казати, що в інтервалі дозволеної вірогідної відносної похибки працює метод з тіоціонатом та сульфосаліциловою кислотою але тільки при низьких концентраціях досліджувальних йонів ( $C = 0,5 \text{ мг/дм}^3$  і менше коли похибка менша  $2\%$ .)



## ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Болотов В.В. Аналітична хімія, О.М. Свечнікова, С.В. Колісник, Т.В. Жукова та ін./ Аналітична хімія / Навчальний посібник для фармацевтичних вищих навчальних закладів/ – Харків: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480с.
2. Болотов В.В, Е.Н. Свечнікова, Т.А. Костина и др /Конспект лекцій по аналитической химии. Количественный анализ: Учебное пособие для студентов вузов. – Харьков: Изд-во НФаУ; Оригінал, 2005. – 200с.
3. Практикум з аналітичної хімії. Навч. посібник для студ. вищ. навч. закладів/ В.В. Болотов, Ю.В. Сич, О.М. Свечнікова та ін.; – Харків: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2003. – 204с.
4. Бойко М.Ф. Екологія Херсонської області/ М.Ф. Бойко.– Херсон : Терра, 2003.– 376с.
5. Бойко М.Ф. /Територія Херсонщини в національній екологічній мережі України / М.Ф. Бойко. – Херсон: Терра, 2001.–92 с.
6. Варламов Е.Н. Брук В.В. и др /Применение ГИС-технологий для оценки состояния и оптимизации сети наблюдений трансграничного мониторинга бассейна Днепра /.– Київ–Харків–Крим, 2003. –133 с.
7. Яцик А.В. Водне господарство в Україні/ А.В. Яцик, В.М. Хорєв. – К.: Генеза, 2000.–322 с.
8. Малі річки України/ А.В. Яцик, Є.О. Богатов, Л.Б. Бишовець та ін. ; ред. А.В. Яцика. – К.: Урожай, 1991.–231 с.
9. А.В. Гриценко, О.Г. Васенко, Г.А. Верніченко та ін / Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / – Х.: УкрНДІЕП. – 2012. – 37 с.

10. Троянський О.І. Троянський.–Ж /Моніторинг якості води: монографія.: Волинь, 2004.–192 с.
11. Яцик А.В. Водне господарство в Україні/ А. В. Яцик, В.М. Хорєв. – К.: Генеза, 2006.–150 с.
12. Харитонов Ю.Я.. Аналитическая химия(аналитика): в 2 кн Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов.- М.: Высш. шк., 2001. – 604с.
13. Харитонов Ю.Я.. Аналитическая химия(аналитика): в 2 кн Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учеб. для вузов. – 2-е изд., исправленное. – М.: Высш. шк., 2003. – 559с.
14. Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 1. Титриметрический и гравиметрические методы анализа / В. П. Васильев. – М. Дрофа, 2003. – 384 с.
15. Васильев В. П. - М. Дрофа, / Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 2. Физико- химические методы анализа ,2003. – 368 с.
16. Пилипенко А. Т. Пятницький. И. В / Аналитическая химия : в 2 кн.. – М. : Химия, 1990. – 846 с.
17. Аналітична хімія : навчальний посібник / О. М. Гайдукевич, В. В. Болотов, Ю. В. Сич [ та ін.] – Х. : Основа, Вид-во НФАУ, 2000. - 432 с.
18. Практикум з аналітичної хімії : навч. Посіб. Для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, Ю. В. Сич, О. М. Свєчнікова [ та ін. ] ; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х. : Вид-во НФАУ ; Золоті сторінки, 2003. – 240 с.
19. Практикум з аналітичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, Ю. В. Сич, О. М. Свєчнікова [ та ін. ] ; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х. : Вид-во НФАУ ; Золоті

- сторінки, 2003. – 240 с.
20. Аналитическая химия в схемах и таблицах : справочник для студ. фармацевт. вузов / В. В. Болотов, Т. В. Жукова, Е. Е. Микитенко [ та ін. ]; под общ. ред. В. В. Болотова. – Х. : Изд-во НФАУ ; Золотыестраницы, 2002. – 172 с.
21. В. В. Петренко, Л. М. Стрілець, С. О. Васюк [ та ін. ] / Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу, - Запоріжжя, 2006. - 215 с.
22. Дорохова Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М. ; Мир, 2001- 267 с.
23. Аналитическая химия : учебник / Н. И. Мовчан, Р. Г. Романова, Т. С. Горбунова [ и др. ]. – М. : ИНФРА – М, 2016. – 394 с. – (Высшее образование: Бакалавриат).
24. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч. – метод. Посіб. / Т. Д. Рева, О. М. Чхало, Г. М. Зайцева та ін. – К. : ВСВ « Медицина », 2017. - 280 с.
25. Шевряков М. В., М. В. Повстяний, Б. В. Яковенко, Т. А. Попович. / Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. /– Херсон: Олді-плюс, 2013. – 404с.
26. Шевряков М. В.. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз./М. В. Шевряков, М. В. Повстяной, Г. О. Рябініна. – Херсон: Олді-плюс, 2012. – 208с.
27. Шевряков М. В. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз. Видання друге, доповнене та перероблене/М. В. Шевряков, М. В. Повстяной, Г. О. Рябініна – Херсон: Рукопис, 2016. – 272с.
28. Львів Б. В. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз / Б. В. Львів. - М.:Наука, 1996. – 187 с.



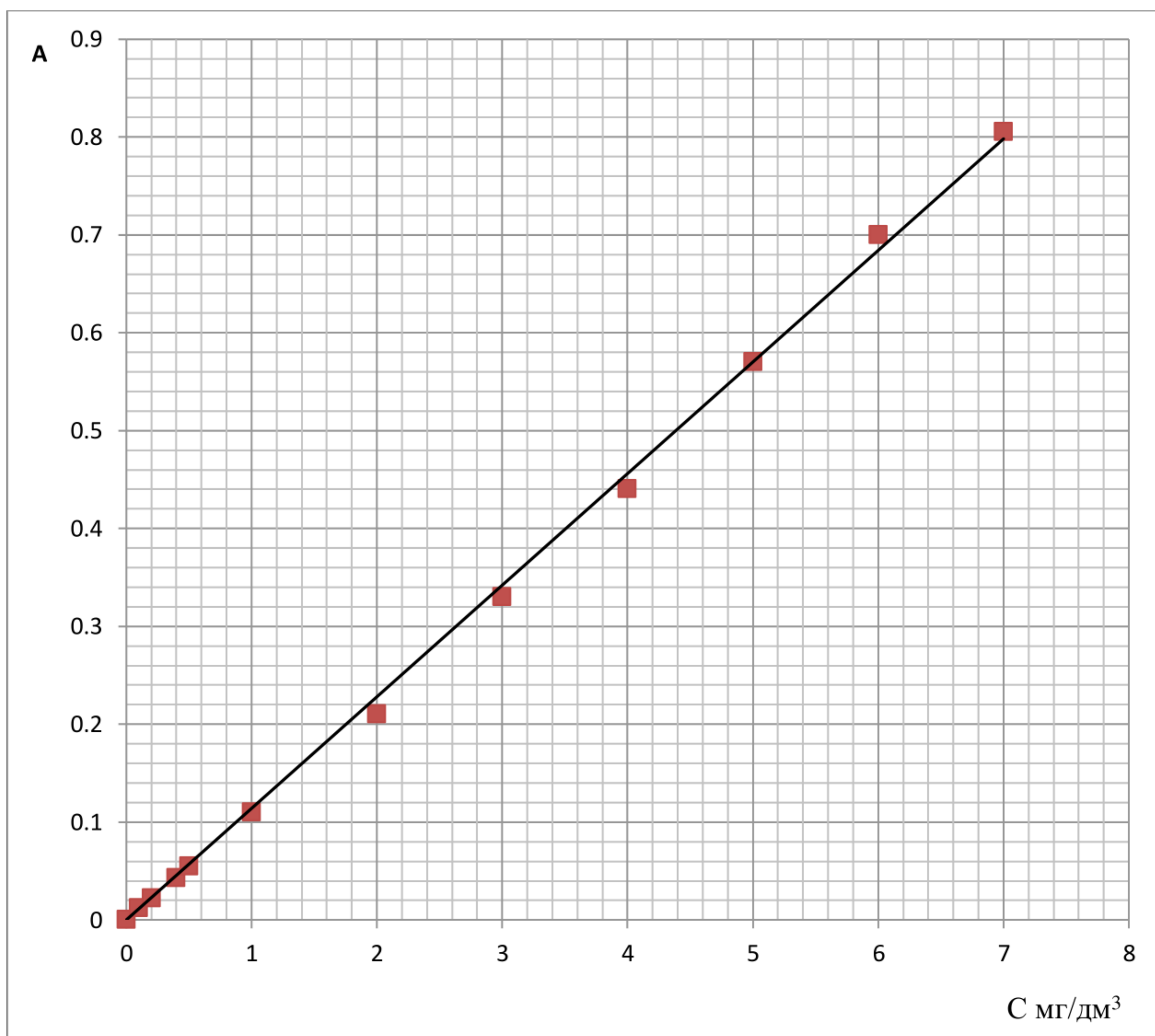
29. Прайс В., Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія / В. Прайс М.: Наука, 1976 – 175 с;
30. Харламов І.П., Єрьоміна Г. В., Атомно-абсорбційний аналіз в чорній металургії, / М.: Наука 1982 – 145 с;
31. Миколаїв Р. І., Німець А. М., Атомно-абсорбційна спектроскопія в дослідженні випаровування металів, / М., Наука 1982- 198 с;
32. Хавезов І. Атомно-абсорбційний аналіз / І. Халезов, Д. Цалев. - 1983. - 121 с.
33. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Східний видавничий дім, 2004—2013.
34. Перехрест В. С.Малим річкам – чистоту і повноводність /В.С. Перехрест,Т.А. Чекушкіна. – К.: Урожай, 1984.–345 с.
35. Подорванова Н.Ф. Хімічний аналіз природних вод / Н.Ф.Подорванова, Б.Б.Чернова. –Владивосток: ДВГМА, 1997.– 231с.
36. Поліщук В.В. Малі річки України та їх охорона / В.В. Поліщук. – К.: “Знання”, 1998.–232 с.
37. Рибникова А.І. Уніфіковані методи аналізу природних і стічних вод / А.І. Рибникова, Ю.Ю.Лур'є.–М.: Хімія, 1971.–196 с.
38. Троянський О.І. Моніторинг якості води: монографія / О.І. Троянський.–Ж.: Волинь, 2004.–192 с.
39. Уберман В.И.Государственный мониторинг вод Украины: принципы, структурно-функциональная организация, проблемы /Уберман В.И.// Вода и здоровье – 98 : Матер. междунар. науч.- практ. конф. (15–18 сентября 1998 г., г. Одесса). – Одесса: Астропринт, 1998. –445 с.

40. Фильчагов Л. П. Возрождение малых рек /Л.П. Фильчагов, В.В. Полищук. – К.: Урожай, 1989.–423 с.
41. Шевряков М.В. М.В. Повстяний, Б.В. Яковенко, Т.А. Попович. / Аналітична хімія: навч.-метод. посіб. для студ. Університетів напрямку підготовки «Хімія\*» – Херсон: Айлант, 2011.– 404с.
42. Паламарчук, М. М. Нове життя малих річок /М.М.Паламарчук, О.З. Ревера. –К.: Урожай, 1991.–174 с.
43. А.В. Яцик, Є.О. Богатов,Л.Б. Бишовець та ін.; ред. А.В. Яцика./ Малі річки України – К.: Урожай, 1991. –231 с.
44. Мартинова Н.В. / Нітроген та Фосфор донних відкладів озер та водойм /. – М.: Наука, 1984. – 160с.
45. А.В. Гриценко, О.Г. Васенко, Г.А. Верніченко та ін. / Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями – Х.: УкрНДІЕП. – 2012. – 37 с.
46. Щоткін В.В. «Порівняльна характеристика титриметричного і фотометричного методів визначення йонів феруму у водних об'єктах» дипл. роб. на здобут. ст. вищ. осв. бакалавр. Херсон, 2019. 57 с.
47. Попович Т.А, Вишневська Л.В., Щоткін В.В. «Порівняльна характеристика титриметричного і фотометричного методів визначення йонів феруму у водних об'єктах» збірник статей «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії та фармації» VII Міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих учених (м.Ніжин, 21 квітня 2020 року).НДУ ім. Миколи Гоголя,2020. С. 90-93.

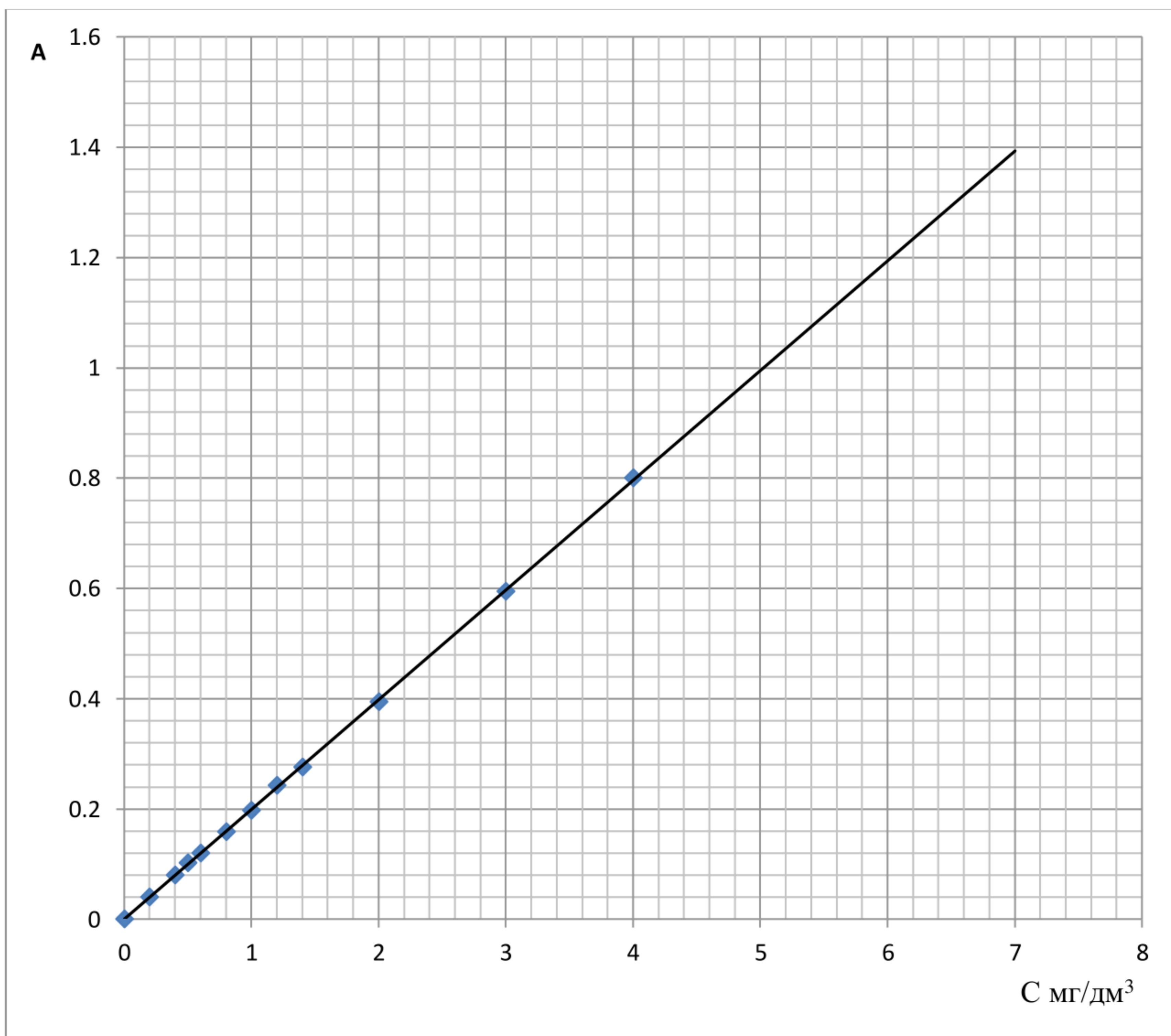
# ДОДАТКИ

## Додаток А

## Калібрувальний графік фотометричного визначення йонів Феруму(III) з калій тіоціанатом

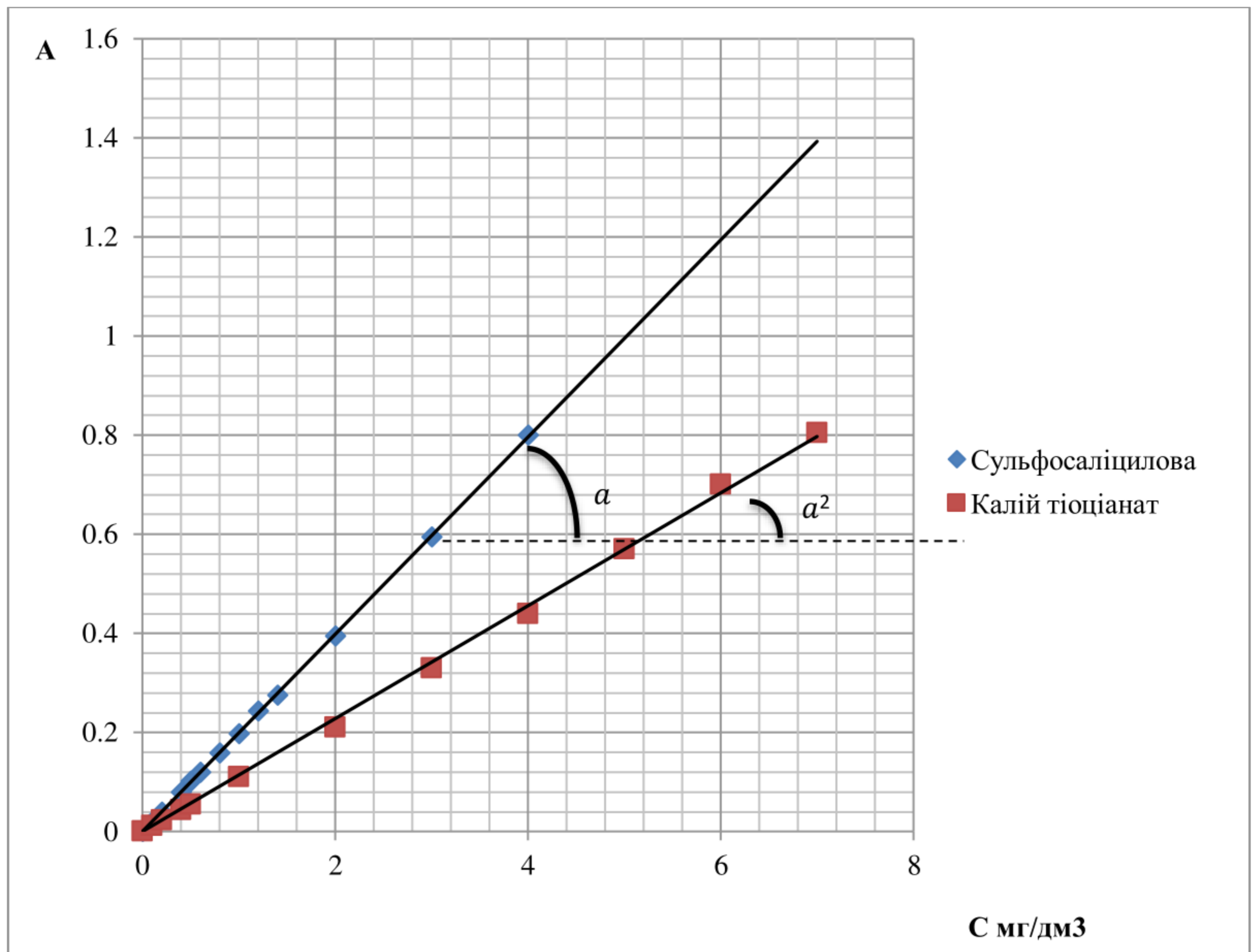


## Додаток Б

**Калібрувальний графік фотометричного визначення іонів  
Феруму(III) з сульфосаліциловою кислотою**

Продовження додатку Б

**Калібрувальний графік фотометричних визначень іонів Феруму (III) з калій тіоціанатом та з сульфосаліциловою кислотою**



**Результати оцінки точності вимірювання вмісту Феруму фотометричним методом за допомогою сульфосаліцилової кислоти**

№ п/п	Вміст компонента в контрольній задачі			Добавка $q$ , мг/дм <sup>3</sup>	Визначена концентрація компонента			Вірогідна відносна похибка, %		
	У робочій пробі $p_1$ , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі, розведений в 3 рази $p_2$ , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі розведений в 3 рази з введеною добавкою $q$ $p_3$ , мг/дм <sup>3</sup>		У робочій пробі $p_1$ , мг/дм <sup>3</sup>	робочій пробі, розведений в 3 рази $p_2$ , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі розведений в 3 рази з введеною добавкою $p_3$ , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі	У робочій пробі розведений в 3 рази	У робочій пробі розведений в 3 рази з введеною добавкою $q$
1	0,5	0,17	0,57	0,4	0,015±0,001	0,173±0,002	0,583±0,001	2,0±0,005	2,0±0,006	2,4
2	2,0	0,67	1,97	1,3	2,04±0,05	0,682±0,09	2,029±0,11	2,1±0,004	1,8±0,003	3,0
3	4,0	1,3	4,3	3,0	4,1±0,1	1,32±0,12	2,029±0,21	2,5±0,003	2,0±0,002	3,0
4	5,0	1,7	5,7	4,0	5,21±0,23	2,84±0,35	5,97±0,40	4,3±0,001	2,8±0,001	4,8

Додаток Г

Таблиця 5

**Результати оцінки точності вимірювання вмісту Феруму фотометричним методом за допомогою тіоціанатом**

№ п/п	Вміст компонента в контрольній задачі			Добавка q, мг/дм <sup>3</sup>	Визначена концентрація компоненту			Вірогідна відносна похибка, %		
	У робоч ій пробі р <sub>1</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі, розведений в 3 рази р <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі розведений в 3 рази з введеною добавкою q р <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		У робочі й пробі р <sub>1</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	робочі й пробі, розведе ній в 3 рази р <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі розведени й в 3 рази з введеною добавкою р <sub>3</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	У робочій пробі	У робочій проб розведе ній в 3 рази	У робочій пробі розведений в 3 рази з введеною добавкою q
1	0,5	0,17	0,52	0,35	0,508± 0,002	0,172± 0,002	0,531±0,0 05	1,6	1,5	2,3
2	2,0	0,67	2,17	2,17	2,03±0, 09	0,680± 0,09	2,2±0,004	1,8	1,5	2,5
3	4,0	1,3	4,1	4,1	4,08±0, 12	1,32±0, 12	4,19±0,00 3	2,0	1,9	2,4
4	5,0	1,7	5,5	5,5	5,15±0, 35	1,73±0, 35	5,72±0,40	3,1	2,2	4,0



## КОДЕКС АКАДЕМІЧНОЇ ДОБРОЧЕСНОСТІ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ ХЕРСОНСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Я, Щоткін Володимир Вікторович,  
учасник освітнього процесу Херсонського державного університету,  
**УСВІДОМЛЮЮ**, що академічна доброчесність – це фундаментальна етична цінність усієї академічної спільноти світу.

**ЗАЯВЛЯЮ**, що у своїй освітній і науковій діяльності **ЗОБОВ'ЯЗУЮСЯ**:

– дотримуватися:

- вимог законодавства України та внутрішніх нормативних документів університету, зокрема Статуту Університету;
- принципів та правил академічної доброчесності;
- нульової толерантності до академічного плагіату;
- моральних норм та правил етичної поведінки;
- толерантного ставлення до інших;
- дотримуватися високого рівня культури спілкування;

– надавати згоду на:

- безпосередню перевірку курсових, кваліфікаційних робіт тощо на ознаки наявності академічного плагіату за допомогою спеціалізованих програмних продуктів;
- оброблення, збереження й розміщення кваліфікаційних робіт у відкритому доступі в інституційному репозитарії;
- використання робіт для перевірки на ознаки наявності академічного плагіату в інших роботах виключно з метою виявлення можливих ознак академічного плагіату;

– самостійно виконувати навчальні завдання, завдання поточного й підсумкового контролю результатів навчання;

– надавати достовірну інформацію щодо результатів власної навчальної (наукової, творчої) діяльності, використаних методик досліджень та джерел інформації;

– не використовувати результати досліджень інших авторів без використання покликань на їхню роботу;

– своєю діяльністю сприяти збереженню та примноженню традицій університету, формуванню його позитивного іміджу;

– не чинити правопорушень і не сприяти їхньому скоєнню іншими особами;

– підтримувати атмосферу довіри, взаємної відповідальності та співпраці в освітньому середовищі;

– поважати честь, гідність та особисту недоторканність особи, незважаючи на її стать, вік, матеріальний стан, соціальне становище, расову належність, релігійні й

політичні переконання;

– не дискримінувати людей на підставі академічного статусу, а також за національною, расовою, статевою чи іншою належністю;

– відповідально ставитися до своїх обов'язків, вчасно та сумлінно виконувати необхідні навчальні та науково-дослідницькі завдання;

– запобігати виникненню у своїй діяльності конфлікту інтересів, зокрема не використовувати службових і родинних зв'язків з метою отримання нечесної переваги в навчальній, науковій і трудовій діяльності;

– не брати участі в будь-якій діяльності, пов'язаній із обманом, нечесністю, списуванням, фабрикацією;

– не підроблювати документи;

– не поширювати неправдиву та компрометуючу інформацію про інших здобувачів вищої освіти, викладачів і співробітників;

– не отримувати і не пропонувати винагород за несправедливе отримання будь-яких переваг або здійснення впливу на зміну отриманої академічної оцінки;

– не залякувати й не проявляти агресії та насильства проти інших, сексуальні домагання;

– не завдавати шкоди матеріальним цінностям, матеріально-технічній базі університету та особистій власності інших студентів та/або працівників;

– не використовувати без дозволу ректорату (деканату) символіки університету в заходах, не пов'язаних з діяльністю університету;

– не здійснювати і не заохочувати будь-яких спроб, спрямованих на те, щоб за допомогою нечесних і негідних методів досягати власних корисних цілей;

– не завдавати загрози власному здоров'ю або безпеці іншим студентам та/або працівникам.

**УСВІДОМЛЮЮ**, що відповідно до чинного законодавства у разі недотримання Кодексу академічної доброчесності буду нести академічну та/або інші види відповідальності й до мене можуть бути застосовані заходи дисциплінарного характеру за порушення принципів академічної доброчесності.

---

(дата)

---

(підпис)

---

(ім'я, прізвище)