

**Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії середовища та хімічної освіти**

Лучкевич Є.Р. , Тарас Т.М.

**Визначення твердості води
Методичні вказівки та інструкція до
виконання лабораторної роботи**

Івано-Франківськ, 2024

**Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії середовища та хімічної освіти**

Лучкевич Є.Р. , Тарас Т.М.

**Визначення твердості води
Методичні вказівки та інструкція до
виконання лабораторної роботи**

Івано-Франківськ, 2024

УДК 543
Л86

Укладач Лучкевич Є. Р. Тарас Т.М.

Методичні вказівки та інструкція до виконання лабораторної роботи «Визначення твердості води»: навчальний посібник для вищих навчальних закладів / Є. Р. Лучкевич., Т.М. Тарас –

Рекомендовано до друку ухвалою Вченої ради Факультету природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника», протокол № 7 від 20 березня 2024 року.

Рецензенти:

Засідко М.С.	завідувачка лабораторією моніторингу вод західного регіону Дністровського басейного управління водних ресурсів
Матківський М.П.	кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії середовища та хімічної освіти Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Навчальний посібник призначений для виконання лабораторних робіт та самостійної роботи студентів природничих спеціальностей

УДК 543
©Лучкевич Є.Р., Тарас Т.М.

ЗМІСТ

Розділ 1. Теоретична частина.....	5
1.1. Загальні відомості про кальцій, магній та їх солі.....	5
1.2. Хімія континентальних вод.....	11
1.2.1. Роль прісних вод на Землі.....	11
1.2.2. Формування складу прісних вод	12
1.3.3. Хімія води і режими вивітрювання.....	14
1.3. Твердість води	18
1.4. Методи пом'якшення води	20
1.4.1. Характеристика методів знесолення і опріснення води.....	20
1.4.2. Термічний метод пом'якшення води	21
1.4.3. Реагентні методи пом'якшення води	22
1.4.4. Йонообмінний метод пом'якшення води	24
1.4.5. Знесолення води із зміною її агрегатного стану: дистиляція, геліоопріснення, виморожування, газгідратний метод.....	28
1.4.6. Знесолення води без зміни її агрегатного стану: екстракція, електродіаліз, зворотний осмос.....	29
1.5. Якісне визначення солей кальцію.....	32
1.5.1. Загальні положення.....	32
1.5.2. Реакції осадження.....	34
1.6. Якісне визначення солей кальцію.....	34
1.6.1. Осадження подвійного фосфату магнію і амонію.....	34
1.6.2. Осадження магній гідроксихіноляту.....	36
1.6.3. Методи виявлення солей магнію за утворенням забарвлених комплексів або адсорбційних сполук.....	36
1.7. Гравіметричні методи кількісного визначення кальцію і магнію.....	40
1.7.1. Кількісне визначення кальцію.....	40
1.7.2. Кількісне визначення магнію.....	42
1.8. Титриметричні методи визначення кальцію і магнію.....	44

1.8.1. Комплексометричне титрування.....	44
1.8.2. Трилометричне визначення кальцію і магнію.....	46
1.8.3. Трилометричне титрування кальцію у присутності магнію.....	47
1.8.4. Фотометричне титрування кальцію.....	48
1.8.5. Фотометричне титрування магнію.....	50
Розділ 2. Практична частина.....	58
2.1. Виявлення кальцію.....	58
2.2. Виявлення магнію.....	61
2.3 Трилометричне визначення вмісту кальцію.....	66
2.4. Трилометричне визначення вмісту магнію.....	66
2.5 Визначення загальної твердості води.....	67
2.6. Визначення карбонатної і некарбонатної твердості.....	69
2.7. Визначення тимчасової твердості води	70
2.8. Визначення ефективності зменшення некарбонатної твердості води.....	70
2.9. Визначення ефективності знесолення води з використанням йонобмінних процесів.....	71
2.10. Роздільне визначення йонів кальцію і магнію в суміші.....	73
Питання для самоконтролю.....	75
Рекомендована література.....	76

Тема: Визначення твердості води.

Мета: вивчення методів виявлення та визначення вмісту сполук кальцію та магнію у воді.

Знати:

- поширення сполук кальцію та магнію у природі;
- біогеохімічний цикл кальцію та магнію;
- токсикологічну дію кальцію та магнію та їх сполук;
- хімічні властивості кальцію та магнію та їх сполук
- фізико-хімічну характеристику сполук кальцію та магнію;
- хіміко-аналітичну характеристику сполук кальцію та магнію;
- види твердості та методи її усунення.

Вміти:

- виявляти сполуки кальцію та магнію;
- кількісно визначати вміст сполук кальцію;
- кількісно визначати вміст сполук магнію;
- визначати загальну, карбонатну, не карбонатну і тимчасову твердість води;
- визначати ефективності зменшення некарбонатної твердості води;
- визначати ефективність знесолення води з використанням йонообмінних процесів.

Самостійна робота на занятті.

1. Перевірка готовності до проведення лабораторної роботи.
2. Виконання лабораторної роботи.
3. Обговорення результатів лабораторної роботи
4. Формулювання висновків та оформлення результатів роботи.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1.1. Загальні відомості про кальцій, магній та їх солі

Кальцій – один з найбільш поширених елементів. Вміст його в земній корі складає 3,25 %. Завдяки високій активності кальцій зустрічається в природі виключно у вигляді сполук. Найбільш поширеними з них є вапняк і крейда. Вапняк складається в основному з мінералу кальциту CaCO_3 , що містить домішки Mg, Fe, Mn та ін. Крейда містить 99 % чистого кальциту. Рідше зустрічається кристалічна форма кальцій карбонату – мармур. Кальцій входить до складу багатьох осадових і метаморфічних порід доломітів, піщаників, сланців та ін., водних алюмосилікатів (цеолітів) і рудних мінералів.

Магній за поширеністю займає шосте місце після кисню, силіцію, алюмінію, феруму і кальцію. Вміст магнію в літосфері складає 2,10 %. У природі магній зустрічається виключно у вигляді сполук і входить до складу багатьох мінералів: карбонатів, силікатів та ін. Найважливішими є наступні мінерали: магнезит MgCO_3 , доломіт $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карналіт $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бруцит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, кизерит MgSO_4 , епсоніт $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, каїніт $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, олівін $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, серпентин $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$. Іноді магній трапляється у вигляді периклазу MgO .

Магнієм багата не тільки земна кора, а й практично невичерпні запаси, що постійно поповнюються з океанів та морів. У кожному кубометрі морської води міститься близько 4 кг магнію. Всього ж у водах світового океану розчинено більше $6 \cdot 10^{18}$ т цього елемента. Величезні кількості солей магнію, здебільшого гіркої солі $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, розчинені у воді морів і океанів.

Мінерали кальцію знаходять широке практичне застосування в якості сировини для хімічної і металургійної промисловості, особливо в промисловості будівельних матеріалів. Сполуки кальцію використовуються

при виробництві целюлози, очищенні цукрового сиропу, виготовленні кераміки і скла. Велике значення мають такі сполуки магнію як оксид, карбонат, сульфат і інші, що використовують під час виготовлення вогнетривів, цементів і інших будівельних матеріалів.

Кальцій оксид – безбарвні кристали з кубічними ґратками, $a = 48,12$ нм, густина 3,4, $t_{\text{топл.}} 2585^{\circ}\text{C}$. Кальцій оксид утворюється в процесі прожарювання кальцій карбонату, реагує з водою з виділенням великої кількості тепла і утворенням кальцій гідроксиду.

Магній оксид є тугоплавкою речовиною білого кольору з йонною кристалічною ґраткою типу NaCl ($t_{\text{топл.}}(\text{MgO}) = 2850^{\circ}\text{C}$), розчинність його у воді складає 0,00062 г/100 г за 20°C . Аморфний магній оксид, що отримують прожаренням сполук магнію за низьких температур гігроскопічний, легко поглинає з повітря вологу и вуглекислий газ з утворенням основних карбонатів; добре розчиняється в кислотах і в солях амонію. У випадку прожарювання до 1000°C і вище утворюється кристалічний магній оксид, який втрачає здатність поглинати вологу і розчиняється в кислотах. Прожарений за 1000°C магній оксид не змінює своєї ваги, навіть якщо залишити на одну годину на повітрі. Все ж бажано охолоджувати магній оксид під час вагових визначеннях в ексікаторі і зважувати швидко.

Кальцій гідроксид – безбарвні кристали з гексагональними ґратками, густина 2,24. У випадку нагрівання кальцій гідроксид відщепляє воду, перетворюючись на кальцій оксид. Будучи сильною основою, кальцій гідроксид поглинає вуглекислий газ з повітря. Розчинність у воді – 0,165 (20°C) і 0,077 (10°C) г/100 г H_2O . У присутності солей лужних металів, і особливо амоній хлориду, розчинність кальцій гідроксиду значно підвищується.

Магній гідроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ виділяється дією лугів на розчини солей магнію у вигляді об'ємистого драглистого осаду. Магній гідроксид – слабка основа, легко розчиняється в кислотах, з повітря поглинає вуглекислий газ.

Розчинність його у воді залежить від ступеня старіння, для свіжоосажденного магній гідроксиду складає $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, для такого, що піддавався сильному старінню $1,61 \cdot 10^{-4}$ моль/л за 18°C . Добуток розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$ складає $0,55 \cdot 10^{-11}$ за 25°C .

Кальцій сульфат – безбарвні кристали, існують у вигляді декількох модифікацій. Природний мінерал – ангідрит – кристалізується в ромбічній сингонії, густина якого коливається в межах 2,899 і 2,895.

У питній воді кальцій сульфат міститься в розчиненому стані, що обумовлює постійну твердість води. Проте розчинність його у воді невелика – 0,202 г/100 г H_2O за 18°C . Присутність інших сульфатів знижує розчинність CaSO_4 , наявність же інших солей і кислот, не виключаючи і сульфатну, значно підвищує розчинність кальцій сульфату. З сульфатною кислотою утворюються розчинні продукти приєднання $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ і $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, які виділені у вільному стані.

Кальцій хлорид дуже гігроскопічний, енергійно поглинає водяну пару, утворюючи спочатку тверді гідрати, потім розпливаючись в рідину. Для кальцій хлориду характерний ряд кристалогідратів.

З кальцієвих солей фосфорних кислот найбільше практичне значення мають солі ортофосфатної кислоти – трикальційфосфат, дикальційфосфат і монокальційфосфат.

Трикальційфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – безбарвні гексагональні кристали, $t_{\text{топл.}}$ 1670°C , густина 3,14. Майже не розчинний у воді (0,0025 %) при 20°C . Взаємодіє з кислотами, навіть слабкими, з утворенням кислих значно краще розчинних солей.

Дикальційфосфат CaHPO_4 – безбарвні триклинні кристали, густина 2,89. Кристалізується з водних розчинів при температурі вище 36°C . Нижче 36°C кристалізується дигідрат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, у вигляді моноклінних кристалів з густиною 2,31. Розчинність у воді дигідрату складає 0,025 (0°C) і 0,133 (60°C) г/100 г H_2O .

Монокальційфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – безбарвні гігроскопічні кристали.

Може бути отриманий взаємодією фосфатної кислоти з вапном або дією фосфатної кислоти на апатит або фосфорити.

Кальцій карбонат зустрічається в двох кристалічних формах: кальцит і арагоніт. Кальцит утворює безбарвні кристали з гексагональними ґратками. Арагоніт – безбарвні кристали ромбічної сингонії. Кальцит широко поширений в природі, арагоніт зустрічається рідше.

У випадку нагрівання кальцій карбонат розкладається без плавлення на кальцій оксид і вуглекислий газ. Розчинність його у воді незначна: кальциту 14 мг/л, арагоніту 15 мг/л (18°C). У присутності вуглекислого газу розчинність кальцій карбонату різко збільшується внаслідок утворення розчинного у воді кальцій гідрогенкарбонату. Кальцій карбонат легко розчиняється в кислотах з виділенням вуглекислого газу. У органічних розчинниках нерозчинний.

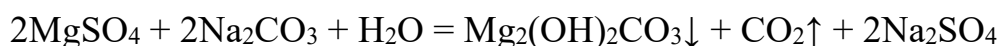
Магній галогеніди утворюються у випадку безпосередньої взаємодії елементів між собою. Усі вони є безбарвними солеподібними речовинами, які легко розчиняються у воді. Винятком є лише магній фторид MgF_2 , який погано розчиняється у воді. Магній хлорид утворює гідрати з 1, 2, 4 і 6 молекулами води. Розчинність його у воді 54,5 г/100 г за 20 °С. Безводний хлорид дуже гігроскопічний; у воді гідролізується мало, за 100 °С для 0,152 N розчину $MgCl_2$ ступінь гідролізу складає 0,0027 %. Значення рН розчину, що містить 43 г $MgCl_2$ у 100 мл, рівне 4,49. Магній хлорид з хлоридами лужних металів утворює подвійні солі, найважливіша з них – карналіт $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$.

Більшість галогенідів, наприклад $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ під час нагрівання відщеплюють не лише воду, а й молекули гідрогенгалогенідів, перетворюючись на малорозчинні основні солі, наприклад:

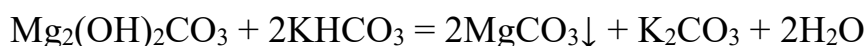


Відомі різні солі магнію з багатьма кислотами, переважно вони добре розчинні у воді. У водних розчинах солі магнію гідролізують. У зв'язку з високою здатністю катіону Mg^{2+} до гідролізу середні карбонати магнію

добути важко. Під дією лужних карбонатів на розчинні солі магнію осаджуються гідроксидкарбонати $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Цю сполуку називають білою магnezією і широко застосовують як нейтральний білий наповнювач у фарбах. Спрощено розглянуту взаємодію можна подати реакцією:



Гідроксидкарбонати можна перевести в нормальні солі нагріванням з концентрованим розчином KHCO_3 :



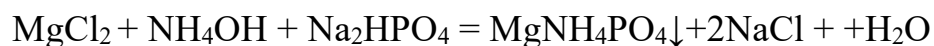
Сульфату і карбонату цього металів властиве утворення подвійних солей – шенітів, загальний склад яких можна подати формулою $\text{Me}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вони застосовуються в народному господарстві, наприклад шеніт $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ використовують як калієво-магнієве мінеральне добриво.

Магній сульфат – добре розчинна у воді сполука; розчинність $35,6 \text{ г MgSO}_4/100 \text{ г}$ за 18°C . Утворює кристалогідрати з 1, 2, 3, 5, 6, 7 і 12 молекулами води. За кімнатної температури з водних розчинів кристалізується $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, вище 48°C – $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, за $161 - 169^\circ\text{C}$ усі гідрати перетворюються в $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Моногідрат зневоднюється за $320 - 330^\circ\text{C}$. Безводний MgSO_4 за $1100 - 1200^\circ\text{C}$ частково розкладається на MgO , SO_2 і O_2 . Магній сульфат гідролізує дуже слабо: $0,2 \text{ N}$ розчин його за 25°C показує ступінь гідролізу $0,0047\%$.

Натрій карбонат важкорозчинна у воді сполука; розчинність його $0,0094 \text{ г}/100 \text{ г}$ за 18°C . Карбонат з водних розчинів виділяється тільки в присутності великого надлишку CO_2 ; звичайно утворюються основні карбонати. З них основний карбонат $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – сполука, важкорозчинна у воді ($0,04 \text{ г}/100 \text{ г}$), але розчинна в солях амонію. За $900 - 1000^\circ\text{C}$ розкладається з утворенням магній оксиду.

Дуже малорозчинним у воді є магній фосфат $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (добуток розчинності становить $2 \cdot 10^{-24}$). В аналітичній хімії для виявлення катіонів

Mg^{2+} або аніонів PO_4^{2-} чи AsO_4^{3-} застосовують реакцію утворення кристалічного осаду $MgNH_4XO_4$ (де X – P, As), наприклад:



Комплекси кальцію і магнію з поліамінополіоцтовими кислотами (комплексонами) мають важливе значення для аналітичної хімії кальцію. На застосуванні їх ґрунтовані титриметричні методи визначення кальцію.

Комплекси кальцію з етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТО). рК дисоціації ЕДТО (H_4Y) рівні: $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,76$; $pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$.

1.2. Хімія континентальних вод

1.2.1. Роль прісних вод на Землі

Прісна вода є речовиною, необхідною для життєдіяльності живих організмів. Проте переважаюча частина прісної води на Землі знаходиться у важкодоступному стані (табл. 1), а в межах річок, наприклад, міститься лише 0,006 % усіх прісних вод, тому, незважаючи на те що людство навчилося опріснювати солоні води, проблема питної води на планеті залишається актуальною (особливо в пустинних районах).

Таблиця 1

Розподіл прісної води по об'єктах

Водний об'єкт	Вміст, тис. км ³
Льодовики, підземні льоди (у перерахунку на воду)	24 364
Підземні води	10 530
Волога в ґрунті	17
Прісні озера	91
Болота	12
Вода річок	2
Вода в атмосфері	13
Біологічні води (у живих організмах)	1

Для господарського призначення використовуються транспортні можливості річок і великих озер, а також прибережна і водна фауна.

Прісною водою називається вода, в 1 кг якої міститься не більше 1 г солей. На Землі не більше 3 % усіх вод є прісними.

Склад прісних вод – переважають гідрокарбонати кальцію і магнію (див. табл. 2).

Хімічний склад прісних вод

Катіони	Концентрація, мг/л води	Аніони	Концентрація, мг/л води
Ca^{2+}	13,0	Cl^-	6,4
Mg^{2+}	3,3	SO_4^{2-}	12,0
Na^+	4,5	S^{2-}	3,9
K^+	1,5	HCO_3^-	58,5
		NO_3^-	1,0
$\text{C}_{\text{орг}}$	6,9	$\text{C}_{\text{карб}}$	11,5

Аналіз даних таблиці 2 показує:

- що концентрація йонів в розчині низька;
- у розчиненому стані в прісній воді переважають чотири метали, присутні у вигляді простих катіонів (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) і гідрокарбонат-іони.

1.2.2. Формування складу прісних вод

Усі катіони в річковій воді, за винятком деякої кількості натрію і хлору, є результатом процесу вивітрювання. Склад річкової і озерної води залежить головним чином від типу ґрунту і гірських порід, через які вона проходить, а також від типу джерела живлення у вигляді поверхневого стоку або ґрунтових вод. Необхідно відмітити, що визначення складу води річок і озер залежить від точки відбору проб і змінюється з часом.

Порівняння глобального хімічного складу річкових вод з середнім складом континентальної кори дозволяє відмітити, що йонний склад розчинених речовин у прісній воді принципово відрізняється від континентальної кори. Відмінність між складом земної кори і розчинених речовин особливо помітна для алюмінію (80 мг/кг у земній корі, 0,05 мг/кг у річкових водах) і феруму (35 і 0,04 мг/кг у земній корі і річкових водах,

відповідно) в порівнянні з іншими металами. Така відмінність є результатом характеру взаємодії металу з водою.

Речовини, що містяться в прісній воді, переважно річками переносяться у Світовий океан. Маса твердих часток, що переносяться річкою впродовж року, називається твердим стоком, а маса розчинених речовин – йонним стоком. У гірських річках твердий стік переважає над стоком розчинених речовин, а в рівнинних річках навпаки. Загальна маса твердих часток, що виносяться річками світу у Світовий океан, близько 20 млрд. т в рік, а розчинених сполук – близько 4 млрд т.

Континентальні води дуже важливі для людини, оскільки вони є єдиним надійним джерелом питної води. Хімічний склад річок, озер і ґрунтових вод сильно змінюється і контролюється переважно трьома чинниками: хімією елементів, режимами вивітрювання і біологічними процесами. Крім того, сильний вплив на деякі системи питної води чинить діяльність людини.

Двадцять найбільших річок Землі несуть біля 40 % загального континентального стоку, з яких на одну Амазонку припадає 15 %. Ці річки дають найкраще уявлення про середній глобальний хімічний склад річкових вод, який можна порівняти з середнім складом континентальної кори. Таке порівняння дозволяє виділити три особливості:

1. У розчиненому стані в хімічному складі прісної води переважають чотири метали, присутні у вигляді простих катіонів(Ca^{2+} , Na^+ , K^+ і Mg^{2+}).
2. Концентрація йонів в розчині низька.
3. Йонний склад розчинених речовин в прісній воді принципово відрізняється від континентальної кори попри те, що усі катіони в річковій воді, за винятком деякої кількості натрію і хлору, є результатом процесів вивітрювання.

Відмінність між складом кори і розчинених речовин річкової води особливо помітно для алюмінію і заліза в порівнянні з іншими металами (табл. 3). Така відмінність є результатом того способу, яким йони металів

взаємодіють з водою.

Таблиця 3.

Порівняння середнього складу основних катіонів в породах
континентальної кори і річкових водах

	Континентальна кора, мг·кг ⁻¹	Річкові води, мг·кг ⁻¹
Al	80,0	0,05
Fe	35,0	0,04
Ca	30,0	13,0
Na	29,0	5,2
K	28,0	1,3
Mg	13,0	3,4

Йонні сполуки добре розчинні в полярних розчинниках типу води.

Деякі оксіаніони є присутніми в розчині у вигляді слабких кислот і їх поведінка залежить від рН розчину, як показано на прикладі фосфатів:



1.2.3. Хімія води і режими вивітрювання

Порівняння складу найважливіших розчинених йонів в чотирьох великих річках, що дренують різні ділянки кори (табл.4), показує переважання кальцію, магнію, натрію і калію. Проте в цілому хімія річок різна, і більшість відмінностей обумовлюються режимами вивітрювання.

Таблиця 4

Склад найважливіших розчинених йонів (моль·л⁻¹) деяких великих
річок

	Маккензі	Оріноко	Ганг	Ріо-Гранде
Ca ²⁺	0,82	0,08	0,61	2,72
Mg ²⁺	0,43	0,04	0,20	0,99
Na ⁺	0,30	0,06	0,21	5,10

K ⁺	0,02	0,02	0,08	0,17
Cl ⁻	0,25	0,08	0,09	4,82
SO ₄ ²⁻	0,38	0,03	0,09	2,48
HCO ₃ ⁻	1,82	0,18	,72	3,00

Склад розчинених йонів в прісних водах залежить від:

- змінного складу дощових опадів і сухих атмосферних випадань;
- змін в надходженнях в атмосферу внаслідок евапотранспірації;
- варіюючих вкладів від реакцій вивітрювання і розкладання органічної речовини в ґрунтах і породах і різного залучення до біологічних процесів в ґрунтах. Там, де є присутніми кристалічні породи або сильно вивітрені тропічні ґрунти (тобто у місцях, де вклад від вивітрювання низький або вичерпаний), хімія розчинених речовин у прісних водах в основному залежить від природних надходжень в атмосферу, наприклад, морських бризів і пилу, а також антропогенних газів, наприклад SO₂.

Роль морської води як джерела інших (окрім натрію і хлору) йонів для дощової води можна оцінити, розрахувавши їх відносний вміст по відношенню до натрію і порівнявши його з таким же відношенням в морській воді. Таке порівняння можна розповсюдити і на прісну воду, хоча тут існує те ускладнення, що деякі йони потрапляють до неї при вивітрюванні. Якщо із самого початку не враховувати цього ускладнення, то в ділянках, де надходження дощової води вносять великий вклад в склада прісної води, домінуючим катіоном, найімовірніше, буде Na⁺. Якщо переважають процеси вивітрювання то основними розчиненими йонами будуть ті розчинні елементи, які поступають з місцевої породи і ґрунту. За відсутності мінералів-евапоритів, які є другорядними компонентами континентальної кори, породами, що найлегше вивітрюються, є вапняки (CaCO₃). Йон кальцію, що вивільняється в процесі розчинення вапняку, виступає індикатором такого процесу вивітрювання. Звідси відношення Na⁺: (Na⁺ +

Ca^{2+}) можна використати для розмежування джерел йонів для прісної води — дощового і процесів вивітрювання. Коли домінуючим катіоном є натрій (суттєвий вклад морської солі), значення $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ наближаються до 1. Коли переважає кальцій (суттєвий вклад процесів вивітрювання), значення $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ наближається до 0.

Склад розчинених йонів у річковій воді можна класифікувати, порівнюючи значення $\text{Na}^+ : (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ із загальною кількістю йонів, присутніх в розчині. Річки з низькими концентраціями йонів і натрієм як переважаючим катіоном течуть по кристалічній материнській породі (низькі швидкості вивітрювання) або по сильно вивітrenom каолінітовим тропічним ґрунтам. Ріу-Негру, притока Амазонки, що дренує сильно вивітрені тропічні ґрунти її центрального району, має низьку йонну силу і натрій в якості основного катіона. Вдалішим прикладом річки з низькою йонною силою і переважанням натрію є річка Онікс, що протікає по сухих рівнинах Антарктики. Вона утворюється з льодовикової води і спочатку в її хімічному складі практично повністю переважають морські йони. У міру течії по магматичних і метаморфічних породах дна рівнини її склад еволюціонує у бік більш високого вмісту розчинених твердих речовин, а також збільшення вмісту кальцію.

Основні річкові системи протікають по різноманітних типах порід, захоплюючи розчинені продукти реакцій вивітрювання. Прісні води, що походять з ділянок з активними процесами вивітрювання, мають найбільш високі концентрації йонів, в них також збільшується переважання кальцію над натрієм. У цю групу потрапляють Маккензі і Ганг, незважаючи на дуже різне геоморфологічне оточення.

Амазонка і її притоки є хорошим прикладом річкової системи, де до хімічного складу води в нижній течії включаються продукти вивітрювання різних ґрунтів і підстилаючих порід. Річки, що дренують сильно вивітрені ґрунти і опади центрального району Амазонки, наприклад Ріу-Негру, мають низькі загальні концентрації катіонів, < 200 мкекв·л⁻¹ (тобто сума усіх

концентрацій основних катіонів). У Ріу-Негру вода збагачена натрієм, силіцієм, ферумом, алюмінієм і йонами гідрогену внаслідок обмеженого потрапляння інших катіонів, що утворюються під час вивітрювання.

З іншого боку, річки, що дренують легко еродовані породи (включаючи карбонати) Перуанських Анд, характеризуються високими загальними концентраціями катіонів, рівними 450 – 3000 мкекв·л⁻¹ і включають великі кількості кальцію, магнію, лужності і сульфатів.

Між двома цими крайнощами по складу води знаходяться річки з досить низькими загальними концентраціями катіонів (450 – 3000 мкекв·л⁻¹) збагачені натрієм в порівнянні з кальцієм і магнієм, але також з високими концентраціями силіцію, обумовленими вивітрюванням польових шпатів (наприклад, альбіту). Такі річки дренують райони, де немає великих кількостей легко вивітрюваних порід, але ґрунти не до такої міри деградовані, як в групі найменших концентрацій, що представлена Ріу-Негру.

В аридних районах на склад основних розчинених йонів річок впливає випаровування. Випаровування збільшує загальну кількість йонів в річковій воді. Воно також викликає осадження з води CaCO₃ раніше, ніж NaCl, оскільки останній більш розчинний. Із-за утворення CaCO₃ з води видаляється йон кальцію, що збільшує відношення Na⁺: (Na⁺ + Ca²⁺). Склад річок, на які впливає випаровування, наближається до складу морської води. Прикладами є річки Йордан, Ріо-Гранде і Колорадо.

Нарешті, нагадаємо, що більшість ґрунтових вод, що живлять річки і ґрунтові води, мають рН близьке до нейтрального і HCO₃⁻ у вигляді основного аніона. Це є результатом розчинення CO₂ у воді і кислотного гідролізу силікатів і карбонатів. Загальна кількість слабких аніонів у воді часто відносять до лужності, і вони підтримують значення рН біля 8.

Води річок басейну Дністер характеризуються мінералізацією 0,14 – 0,78 г/дм³ і загальною твердістю 1,7 – 10,50 мг-екв/дм³, рН 7,6 – 8,97 од. та змішаним аніонним (із переважанням гідрокарбонатів, рідше сульфатів, хлоридів) і катіонним (із переважанням кальцію, рідше магнію чи натрію)

складом. Річка Лімниця характеризується загальною мінералізацією 141,9 мг/дм³, а річка Щирка – до 781,6 мг/дм³ із змішаним аніонним (із переважанням гідрокарбонатів, зрідка сульфатів або хлоридів) та катіонним (домінує кальцій) складом. Аналогічний хімічний склад мають інші річки басейну Дністра, такі як р. Стрий, р. Коропець, р. Свірж та інші, що типово для поверхневий водойм та водоносних горизонтів корінних порід західного регіону України. Проте річка Щирка суттєво змінює склад: за хімічним складом вода є гідрокарбонатно-сульфатною магнієво-кальцієвою з вмістом сульфат-іону 219,75 мг/дм³. Аналогічний склад має р. Зубра.

Хімічний склад поверхневих вод басейну Дніпра тісно пов'язаний з його природними умовами та антропологічним впливом. Мінералізація в середньому коливається в межах 456 – 535 мг/дм³, склад йонів відносно стабільний, серед них домінують кальцій (23,1 – 24,6 мг/дм³) та гідрокарбонат-іон (26,0 – 29,3 мг/дм³). Середній вміст мінерального фосфору коливається в межах 0,14 – 0,16 мг/дм³.

1.3. Твердість води

Аналіз води на твердість звичайно передбачає визначення її загальної і карбонатної твердості та обчислення некарбонатної.

Катіони Ca²⁺ і Mg²⁺ присутні у всіх мінералізованих водах. Їх джерелом є природні поклади вапняків, гіпсу і доломіту. У мало мінералізованих водах більше всього катіонів Ca²⁺. Із збільшенням ступеня мінералізації води вміст йонів Ca²⁺ швидко падає і рідко перевищує 1 г/дм³. Вміст же катіонів Mg²⁺ у мінералізованих водах може досягати декількох грамів, а в солоних озерах – декількох десятків грамів на 1 дм³ води.

Загальною твердістю води називається сумарна концентрація в ній катіонів кальцію і магнію Ca²⁺, Mg²⁺, виражена в еквівалентних одиницях, тобто ммоль-екв/л або міліграмеквівалентах на літр води (мг-екв/л, або мкг-екв/л). Відповідно до цього розрізняють кальцієву і магнієву, а також карбонатну і некарбонатну твердість: солі які дають карбонатну твердість –

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Солі які дають некарбонатну твердість: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 і інші.

Визначення карбонатної твердості зводиться до визначення лужності води. Це може бути реалізовано титруванням проби розчином кислоти з використанням індикатора (наприклад, метилоранжу). Відповідно карбонатна твердість рівна загальній лужності.

Загальна твердість дорівнює сумі карбонатної і некарбонатної твердості:

$$T_{\text{В}} = T_{\text{Вк}} + T_{\text{Внк}}$$

Вода вважається м'якою, якщо величина загальної твердості знаходиться в межах $1,5 \div 3,0$ ммоль екв/л.

Величину некарбонатної твердості розраховують за формулою:

$$T_{\text{Внк}} = T_{\text{В}} - T_{\text{Вк}}$$

Відповідно до вимог ДСТУ 7525-2014 та ДСанПіН 2.2.4-171-10 твердість води, призначеної для господарсько-побутових цілей, не повинна перевищувати 7 мг-екв/дм^3 . За узгодженням з органами санітарно-епідеміологічної служби ця норма може бути збільшена до 10 мг-екв/дм^3 .

Пом'якшення води полягає в повному або частковому видаленні з неї головним чином катіонів твердості.

Карбонатну твердість води можна зменшити шляхом її термічної обробки до величини залишкової карбонатної твердості. При цьому зменшується і загальна твердість до величини постійної твердості.

Некарбонатну твердість, зумовлену наявністю у воді розчинних сульфатів, хлоридів і нітратів кальцію, магнію і феруму, зменшують реагентним методом: обробкою хімічними реагентами (осаджувачами), які утворюють з катіонами твердості осади у вигляді малорозчинних сполук.

Відповідно до вимог у процесі пом'якшення підземних вод слід застосовувати йонообмінні методи; у разі пом'якшення поверхневих вод, коли одночасно потрібне і освітлення води – вапняний або вапняно-содовий

метод, а за необхідності глибокого пом'якшення води - подальше катіонування.

1.4. Методи пом'якшення води

1.4.1. Характеристика методів знесолення і опріснення води

Процес видалення солей з води залежно від ступеня їх витягання називається знесоленням або опрісненням. Під час знесолювання води концентрація розчинених солей знижується до межі, близької до вмісту їх в дистильованій воді; у разі опріснення – до концентрації, допустимої при використанні води для господарсько-питних цілей.

Методи знесолення і опріснення води розділяють на дві основні групи: із зміною і без зміни агрегатного стану.

До першої групи методів відносяться: дистиляція; нагрів води понад критичної температури (350°C); заморожування; газгідратний метод.

До другої групи: електродіаліз; зворотний осмос (гіперфільтрація); ультрафільтрація; екстракція; йонний обмін та ін.

Найбільш поширеними в практиці водоочистки є дистиляція, йонний обмін, зворотний осмос і електродіаліз.

Вибір методу обумовлюється якістю води, що очищається, вимогами споживача до якості очищеної води, продуктивністю устаткування і техніко-економічними міркуваннями.

1.4.2. Термічний метод пом'якшення води

Термічне пом'якшення води застосовують у разі використання карбонатних вод, які надходять для живлення котлів низького тиску, а також під час використання реагентних способів пом'якшення. Цей спосіб ґрунтується на зміщенні карбонатної рівноваги після нагрівання води в бік утворення кальцій карбонату:



Рівновага зміщується за рахунок зниження розчинності карбон (IV) оксиду, що досягається підвищенням температури і тиску. Кип'ятінням

можна повністю видалити карбон (IV) оксид і тим самим набагато знизити карбонатну кальцієву твердість. Проте, повністю усунути вказану твердість не вдається, оскільки кальцій карбонат, хоч і трохи (13 мг/дм³ при 18 °С), але все таки розчиняється у воді.

За наявності у воді магній гідрокарбонату процес його осадження відбувається таким чином: спочатку утворюється порівняно добре розчинний (110 мг/дм³ при 18 °С) магній карбонат:



Ця сіль при тривалому кип'ятінні гідролізує, внаслідок чого випадає осад малорозчинного (8,4 мг/дм³) магній гідроксиду:



Таким чином, під час кип'ятіння води твердість, обумовлена наявністю гідрокарбонатів кальцію і магнію, значно знижується.

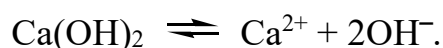
Кип'ятінням частково усувається також твердість, обумовлена наявністю кальцій сульфату, розчинність якого падає до 0,65 г/дм³ за температури 100 °С.

1.4.3. Реагентні методи пом'якшення води

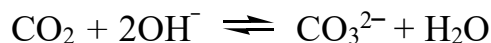
Пом'якшення води реагентними методами базується на обробці її такими реагентами, аніони яких утворюють з катіонами Ca²⁺ і Mg²⁺ малорозчинні сполуки: CaCO₃, Mg(OH)₂, Ca₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂ та інші з подальшим їх відділенням в освітлювачах і освітлювальних фільтрах. Як реагенти для пом'якшення води застосовують вапно, кальциновану соду, гідроксиди натрію і барію та інші речовини.

Пом'якшення води вапнуванням застосовують у випадку високої карбонатної і низької некарбонатної жорсткості води, а також у разі, коли не потрібно видаляти з води солі некарбонатної жорсткості. Як реагент використовують вапно, яке вводять у вигляді розчину або суспензії (молока) в заздалегідь підігріту оброблювану воду.

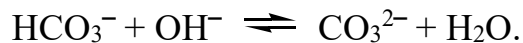
Розчиняючись, вапно збагачує воду йонами OH⁻ і Ca²⁺



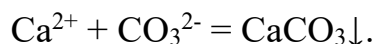
Збагачення води йонами OH^- призводить до зв'язування розчиненого у воді вільного карбону (IV) оксиду з утворенням карбонатних йонів



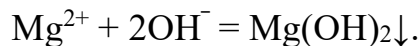
і до переходу гідрокарбонатних йонів у карбонатні



Підвищення концентрації йонів CO_3^{2-} в оброблюваній воді і наявність в ній йонів Ca^{2+} , що містяться у вихідній воді і введених з вапном, призводить до підвищення добутку розчинності і осадженню малорозчинного CaCO_3 :



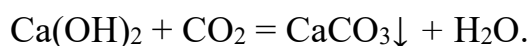
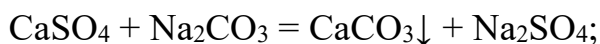
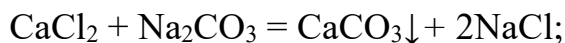
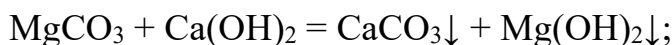
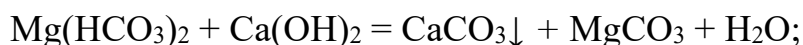
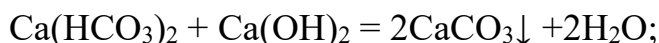
У разі додавання надлишку вапна в осад випадає і магній гідроксид:



Для поліпшення видалення грубодисперсних і колоїдних домішок і зниження лужності води одночасно з вапнуванням застосовують коагуляцію цих домішок. Як коагулянт звичайно використовують феруму (II) сульфат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Залишкова твердість пом'якшеної води при декарбонізації може бути одержана на 0,4 - 0,8 мг-екв/дм³ більше некарбонатної твердості, а лужність 0,8 - 1,2 мг-екв/дм³.

Сутність вапняно-содового методу пом'якшення води зводиться до наступних основних процесів:

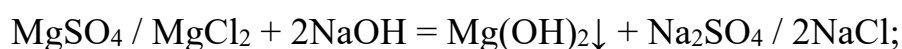
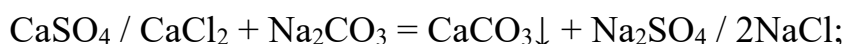


Цим методом залишкова твердість може бути доведена 0,5 – 1, лужність – до 0,8 – 1,2 мг-екв/дм³.

У разі використання вапняно-содового методу пом'якшення води утворювані CaCO_3 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можуть пересичувати розчини і довго

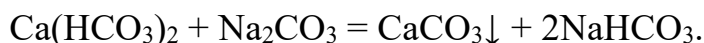
залишатися в колоїднодисперсному стані. Перехід їх у грубо дисперсний стан тривалий, особливо за низьких температур і наявності у воді органічних домішок. Останні діють як захисні колоїди і у разі їх надлишку твердість води при реагентном методі пом'якшення може знижуватися всього на 15 – 20 %. У подібних випадках перед пом'якшенням або в процесі пом'якшення з води видаляють органічні домішки коагулянтами.

При пом'якшуванні води содово-натрієвим методом воду обробляють содою і натрій гідроксидом:



Якщо карбонатна твердість приблизно дорівнює некарбонатній, соду можна зовсім не додавати, оскільки необхідна кількість її для пом'якшення такої води утворюється в результаті взаємодії гідрокарбонатів з NaOH. Доза кальцинованої соди збільшується у міру підвищення некарбонатної твердості води.

Для пом'якшення води, що вживається для живлення парових котлів низького тиску, може використовуватися содо-регенеративний метод, заснований на відновленні соди в процесі пом'якшення:



Натрій гідрокарбонат, потрапляючи в котел із пом'якшеною водою, розкладається під впливом високої температури:



Сода, що утворюється під час розкладання натрій гідрокарбонату, разом з надмірною содою, введеною спочатку у водозм'якшувач, тут же в котлі гідролізує з утворенням натрій гідроксиду і карбон (IV) оксиду.

1.4.4. Йонообмінний метод пом'якшення води

Суть йонного обміну заснована на здатності йонообмінних матеріалів або йонітів поглинати з розчину електроліту позитивно і негативно заряджені йони в обмін на еквівалентну кількість однойменно заряджених йонів йоніту.

Здатність йонітів до йонного обміну пояснюється їх специфічною структурою, що складається з твердої нерозчинної у воді молекулярної сітки (матриці), до окремих місць якої на поверхні і всередині її маси приєднані хімічно активні функціональні групи атомів йоніту, що мають електричний заряд. Цей заряд компенсується протилежним за знаком зарядом рухомого протиіона, здатного переміщуватися усередині гранули йоніту і обмінюватися з іншими йонами в розчині. Фіксовані йони з протиіонами утворюють йоногенні, або активні групи.

Процес обробки води методом йонного обміну, в результаті якого відбувається обмін катіонів, називається катіонуванням. Процес обробки води методом йонного обміну, в результаті якого відбувається обмін аніонів, називається аніонуванням.

Катіоніти за складом розділяють на мінеральні й органічні, які, в свою чергу, розділяються на катіоніти природного і штучного походження. Мінеральні катіоніти природного походження характеризуються відносно малою обмінною здатністю і недостатньою стійкістю, що призвело до їх поступової заміни штучними катіонітами. У практиці водопідготовки з катіонітів природного походження іноді застосовують глауконітовий пісок і гумусове вугілля. Мінеральні катіоніти штучного походження готують змішанням розчину алюміній сульфату з розчинами соди і рідкого скла.

Частіше за інших в технології підготовки води застосовують органічні катіоніти штучного походження. Вони можуть містити такі функціональні групи, як сильнокислотні сульфогрупи (SO_3^-) або фосфорні групи (PO_3^-), слабокислотні карбоксильні групи (COO^-) та ін. Відповідно катіоніти підрозділяють на сильнокислотні, які обмінюють йони в будь-якому

середовищі, і слабкокислотні, які обмінюють йони тільки в лужному середовищі.

Як обмінні йони в катіонітах можуть бути присутні катіони H^+ , Na^+ , NH_4^+ .

Аніоніти містять наступні хімічно активні функціональні групи: слабкоосновні первинні ($-NH_2$), вторинні ($=NH$), третинні ($\equiv N$) аміногрупи, сильноосновні четвертинні амонієві групи ($-N^+R_3$). Залежно від хімічного складу аніоніти діляться на слабкоосновні, здатні до обміну аніонів тільки в кислому середовищі, і сильноосновні, що обмінюють йони в будь-яких середовищах.

До складу аніонітів можуть бути введені різні обмінні аніони. У практиці водопідготовки такими обмінними аніонами є OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

Кожен йоніт володіє певною обмінною ємкістю, що виражається кількістю йонів, які йоніт може обміняти протягом циклу фільтрування.

Після заміни обмінних йонів йоніту йонами розчинених у воді електролітів йоніт виснажується і втрачає здатність обмінювати йони. Регенерація йонітів, тобто відновлення їх обмінної ємкості, досягається фільтруванням через шар виснажених йонітів регенераційних розчинів, в якості яких застосовують:

при Na -катіонуванні – $NaCl$;

при NH_4 - катіонуванні – NH_4Cl ;

при H -катіонуванні – HCl , розбавлений розчин H_2SO_4 ;

при OH -аніонуванні – $NaOH$, NH_4OH ;

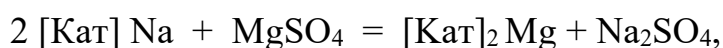
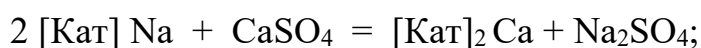
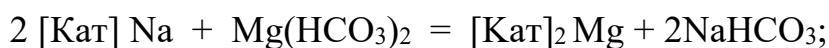
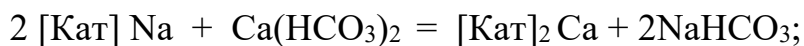
при CO_3 -аніонуванні - Na_2CO_3 , $NaHCO_3$.

Вибір методу катіонування води визначається вимогами, що ставляться до обробленої води, складом домішок, розчинених у вихідній воді, і техніко-економічними показниками.

Натрій-катіонітовий метод пом'якшення води (Na -катіонітовий) застосовують для пом'якшення підземних і поверхневих вод із вмістом завислих речовин не більше $5 - 8$ мг/дм³ і кольоровістю не більше 30 град.

Твердість води може бути знижена при одноступінчастому Na-катіонуванні до 0,03 – 0,05, при двоступінчастому – до 0,01 мг-екв/дм³.

У процесі фільтрування води через шар Na-катіоніту відбуваються наступні реакції обміну:



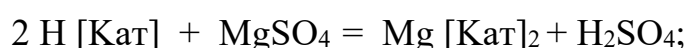
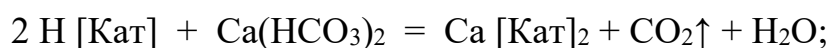
де [Кат] - нерозчинна матриця полімеру.

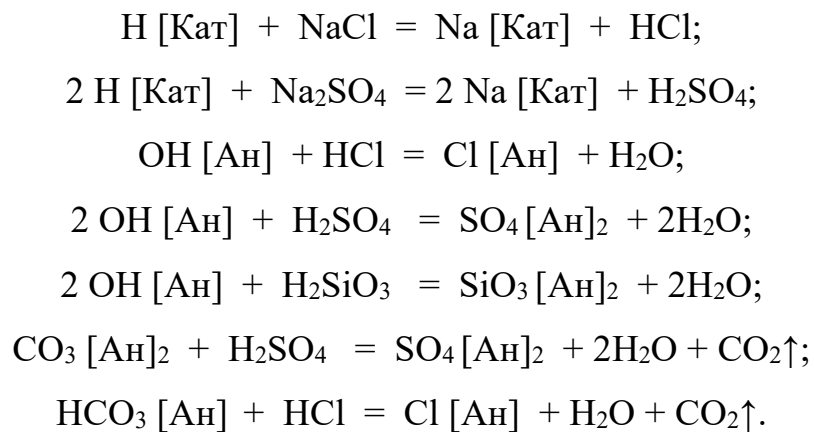
Опріснення і знесолення води йонообмінним методом рекомендується при вмісті у вихідній воді: солей до 1500 – 200, хлоридів і сульфатів – не більше 5 мг/дм³, завислих речовин – не більше 8 мг/дм³, кольоровості – не вище 30 град., перманганатної окислюваності – не більше 7 мгО₂/дм³.

Принцип йонообмінного знесолення полягає в послідовному пропусканні солоної води через два роди фільтрів, завантажених відповідно катіоно- і аніонообмінними смолам, з періодичною їх регенерацією кислотою і лугом.

У фільтрі, завантаженому H-катіонітом, відбувається обмін катіонів, що містяться у вихідній воді, на катіони гідрогену. Одержана H-катіонована вода проходить через фільтр, завантажений аніонітом у гідроксильній (ОН-) або гідрокарбонатній (HCO₃⁻) формі. У цьому фільтрі відбувається процес обміну аніонів кислот, що містяться у H-катіонованій воді, на аніони ОН- або HCO₃⁻, які, вступаючи далі у вторинний процес взаємодії з катіонами гідрогену, призводять до дейонізації (знесолення) води. Після виснаження йонообмінної здатності смоли піддають регенерації. Катіоніт регенерується кислотою (H₂SO₄ або HCl), а аніоніт – лугом або содою (NaOH або Na₂CO₃).

Реакції, що при цьому проходять, можуть бути описані наступними рівняннями:





1.4.5. Знесолення води із зміною її агрегатного стану: дистиляція, геліоопріснення, виморожування, газгідратний метод

Метод опріснення і знесолення дистиляцією відноситься до найпоширеніших. Він ґрунтується на випаровуванні води з подальшою конденсацією пари. Для випаровування використовують теплоту, що виділяється під час згоряння палива, теплоту конденсації пари, енергію сонячних променів, атомних реакторів, тощо.

У районах із жарким кліматом для опріснення води використовують теплоту сонячних променів – геліодистиляцію. Для цього застосовують установки парникового типу та установки з концентруванням сонячних променів оптичними методами.

Опріснення води заморожуванням базується на різниці температур замерзання солоної і прісної води: солоня вода замерзає за нижчої температурі, ніж прісна. Тому при повільному охолодженні солоної води нижче за 0 °С утворюються кристали прісного льоду, які потім мерзнуть в агрегати. Кожен агрегат є групою кристалів прісного льоду, між якими є порожнини, заповнені розсолон, тому у разі розплавлення таких агрегатів кристалів льоду виходить лише частково опріснена вода. Проте, якщо нагрівати такий лід поступово, замерзлий між кристалами прісного льоду розсіл перейде в рідкий стан і стече раніше, ніж почнуть танути кристали прісного льоду. Розсіл, що розтанув, стікає, лід опріснюється, і при подальшому таненні утворюється прісна вода.

Опріснення води може бути здійснено природним холодом (у природних умовах) або штучним виморожуванням.

Газогідратний метод опріснення відноситься до методів з використанням штучного холоду і за апаратурним оформленням подібний виморожуванню з вторинним холодоагентом. Процес полягає в отриманні кристалів контактом солоної води з гідратоутворювальною речовиною, подальшою сепарацією їх від розсолу і плавленням.

1.4.6. Знесолення води без зміни її агрегатного стану: екстракція, електродіаліз, зворотний осмос

Екстракція з розчинів є фізичним методом розділення рідких сумішей, заснований на неоднаковому рівноважному розподілі компонентів розчину між двома фазами, що утворюються при введенні додаткової речовини – екстрагенту.

Процес опріснення солоних вод методом електродіалізу ґрунтується на видаленні йонів солей з розчину під дією поля постійного електричного струму за допомогою селективнопроникних йонітних мембран.

Відділення йонів солей від води можна спостерігати, якщо у ванну з солоною водою помістити катод і анод, сполучені з джерелом постійного струму. Під дією різниці потенціалів починається переміщення йонів відповідно до знаку їх заряду, тобто катіони пересуваються до катода, а аніони – до аноду. При розрядці йонів на катодній пластині виділяється натрій, який миттєво розчиняється водою з утворенням луку, і вільний водень у вигляді бульбашок газу. Одночасно на поверхні анодної пластини виділяються кисень і хлор і утворюється соляна кислота в результаті взаємодії атомарного хлору з водою. Поблизу катода і анода вода стає відповідно лужною і кислою. Якщо розділити ванну йонопроникними мембранами на три камери, то солоня вода, що знаходиться між мембранами, поступово опріснюється. Це відбувається тому, що в електродних камерах накопичуються йони H^+ і OH^- , які беруть участь в перенесенні електрики через центральну камеру, де вони з'єднуються, утворюючи воду. Йони ж Na^+

і Cl^- , що перейшли в електродні камери, видаляються з них разом з кислотою і лужною водою. Проте, внаслідок дифузії відбувається одночасно і хаотичне переміщення йонів H^+ і OH^- , а також йонів солей, внаслідок чого останні знову повертаються з анодної і катодної камер в центральну. Для того, щоб виключити процес дифузії, необхідно, щоб йонопроникні мембрани володіли селективністю, тобто здатністю пропускати йони із зарядом одного знаку. Іншими словами, позитивно заряджені мембрани (аніоноактивні) повинні пропускати тільки аніони, а негативно заряджені (катионоактивні) – тільки катіони.

Під терміном осмос розуміється процес самочинного перетікання менш концентрованого розчину до більш концентрованого через напівпроникну мембрану, яка їх розділяє.

Якщо в посудині між солоною і прісною водою помістити напівпроникну перегородку, здатну пропускати воду і затримувати гідратовані йони розчинених у воді солей, то можна спостерігати, як прісна вода починає поступати у відсік із солоною водою.

Перетікання чистої води відбувається внаслідок різниці концентрацій рідини по обох сторонах мембрани. Через якийсь час рівень прісної води стане помітно нижче за рівень солоного розчину. Різниця рівнів у момент сталої рівноваги і характеризуватиме осмотичний тиск розчиненої речовини в розчині. Величина осмотичного тиску залежить від різниці концентрацій солей в розчинах.

Опріснення солоної води методом зворотного осмосу ґрунтується саме на процесі перетікання солоного потоку при створенні додаткового надмірного тиску, що перевищує осмотичне, в напрямі від розчину до прісної води через розділяючі напівпроникні мембрани.

Явище осмосу може відбуватися без фазових перетворень, коли молекули води мігрують через канали мембрани, дуже вузькі для міграції йонів розчинених речовин. Це явище одержало назву гіперфільтрації.

Мембрани виготовляють з полімерних матеріалів, пористого скла, графіту, металевої фольги.

До баромембранних процесів також належить ультра- та нанофільтрування.

Процес ультрафільтрування здійснюється під дією різниці тиску 0,05 – 0,5 МПа з обох боків мембрани. Ультрафільтрування застосовують для розділення систем, в яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу розчинника (води). Для проведення ультрафільтрування використовують менш проникні мембрани, на відміну від зворотного осмосу, але які мають високий ступінь монодисперсності і певний ступінь гідрофільності або заряд поверхні.

З метою оптимізації більшості характеристик мембран використовують композиційні дво- і багатошарові мембрани. Кожний із шарів виконує певну функцію. Високу механічну, термічну, хімічну і біологічну стійкість мають плоскі або трубчасті неорганічні (керамічні) мембрани. Ці мембрани можна регенерувати термічними, хімічними або фізико-хімічними способами, але вони характеризуються нижчою продуктивністю і високою вартістю.

Нанофільтрування – процес розділення речовин при робочих тисках 1 – 2 МПа. У процесі нанофільтрування можуть частково (40 – 60 %) затримуватися низькомолекулярні електроліти. Солі з двозарядними йонами затримуються на 80 – 98 % і практично повністю (до 98 – 99,9 %) – органічні сполуки (спирти, цукри, пестициди, барвники та ін.). Дослідження довели, що цей процес за механізмом є зворотньоосмотичним. Нанофільтрування здійснюється в ультратонкому розділювальному шарі, оскільки нанофільтрувальні мембрани мають пори діаметром 1 – 3 нм.

Баромембранні установки повинні відповідати таким вимогам: корозійна стійкість, стабільність і герметичність при високому тиску; швидкість і зручність монтажу та демонтажу під час ремонту й транспортування, компактність і простота в обслуговуванні, можливість ефективного промивання та регенерації мембран; високі гідродинамічні характеристики;

запобігання процесам відкладання осадів та гелеутворення; регулювання температури очищеної води.

1.5. Якісне визначення солей кальцію

1.5.1. Загальні положення

У разі систематичного ходу аналізу складної суміші катіонів кальцій відноситься до II аналітичної групи (разом з барієм і стронцієм осідає груповим реагентом – карбонатом амонію в аміачному середовищі у присутності хлориду амонію).

Виділені карбонати лужноземельних металів розчиняють в оцтовій кислоті. Перед якісним виявленням кальцію спочатку відділяють барій у вигляді хромату, потім стронцій – у вигляді сульфату дією амоній сульфату, в якому кальцій сульфат розчинний. Звичайне відділення барію в ході якісного аналізу не викликає утруднень, кальцій і стронцій, навпаки, за класичною схемою розділяються недостатньо чітко. Окрім амоній сульфату, для відділення кальцію від стронцію можна застосовувати гідразин сульфат (у водних розчинах розпадається на йони гідразинію, гідроксонію і сульфат-іони), а також диметилсульфат у водно-гліцериновому середовищі.

Якщо в аналізованому розчині є присутнім сульфат-іон, то лужноземельні метали осаджуються. Їх перед виявленням переводять в карбонати кип'ятінням або сплавом з карбонатами лужних металів. При цьому найлегше в карбонат переходить кальцій сульфат, оскільки кальцій карбонат має найменшу розчинність, а кальцій сульфат – найбільшу в порівнянні з відповідними сполуками стронцію і барію.

У більшості методів, у яких не використовують гідрогенсульфід, прийнята наступна схема розділення. Спочатку виділяють катіони підгрупи срібла хлоридною кислотою, потім катіони лужноземельних металів сульфатною кислотою. Для повноти виділення сульфатів лужноземельних металів рекомендується додавання етанолу.

Методика виявлення кальцію

1 мл розчину суміші сульфатів нагрівають до кипіння 12 хв. з 15 краплями 0,01 М розчину Na_2CO_3 і центрифугують. Осад обробляють 3 краплями 6 н CH_3COOH , кальцій карбонат при цьому розчиняється, і йон кальцію в розчині виявляють 2 %-вим розчином амоній оксалату.

За наявності в аналізованому розчині фосфатів катіони II аналітичної групи у вигляді фосфатів осідають разом з сульфідами і гідроксидами катіонів III групи. В цьому випадку перед відділенням катіонів II аналітичної групи від них фосфат-іон необхідно видаляти. Для цього його осаджують цирконілхлоридом, амоній молібдатом, ферум (III) хлоридом, цинк хлоридом, виділяють на метастибатній кислоті.

1.5.2. Реакції осадження

Найбільш поширені і досить селективні якісні реакції на йон кальцію ґрунтуються на утворенні важкорозчинних осадів. Кольорові реакції якісного виявлення кальцію, як правило, мало селективні і малочутливі.

Найчастіше кальцій відкривають дією щавлевої кислоти або її солей; при цьому утворюється важко розчинний білий осад кальцій оксалату. Останній розчинний в сильних мінеральних кислотах, але нерозчинний в оцтовій кислоті. Йони Sr^{2+} і Ba^{2+} дають аналогічні осадки, але їх розчинність значно вища (зазвичай їх перед визначенням кальцію видаляють). Чутливість реакції виявлення кальцію у вигляді оксалату складає 1 мкг при граничному розбавленні $1 : 5 \cdot 10^4$. Під час макровизначення мінімум, що відкривається, на порядок нижчий.

Чутливість виявлення кальцію у вигляді оксалату значно збільшується в аміачному середовищі (повнота осадження) і зменшується у присутності лимонної, винної і оцтової кислот. Зазвичай кальцій оксалат осаджують в оцтовокислому середовищі, після чого додають по краплях аміак у присутності метилового оранжевого.

1.6. Якісне визначення солей магнію

Для виявлення магнію можна використати методи його осадження, утворення забарвлених комплексів або адсорбційних сполук з органічними реагентами і спектральні методи.

1.6.1. Осадження подвійного фосфату магнію і амонію

Натрій гідрогенфосфат з розчинів солей магнію у присутності NH_4Cl і NH_4OH виділяє білий кристалічний осад подвійного фосфату магнію і амонію MgNH_4PO_4 :



Оптимальні умови проведення реакції: лужне середовище (рН – 9), невисока концентрація NH_4Cl , низька температура; для прискорення випадання осаду потирають скляною паличкою об стінки пробірки. З дуже розбавлених розчинів осад виділяється лише після стояння впродовж 1 – 2 години. Мінімум, що відкривається, 30 мкг Mg, граничне розбавлення 1 : 10^5 .

Виявленню магнію заважають усі інші метали, окрім лужних. Тому заздалегідь потрібно відокремити магній від елементів, що заважають.

Методика виявлення

У пробірці до 2 – 3 крапель досліджуваного розчину додають 2 – 3 краплі 2 н розчину NH_4Cl , 2 – 3 краплі 2 н HCl і 3 – 4 краплі 0,5 н розчину Na_2HPO_4 . Після цього розчин повинен залишатися прозорим. Якщо випаде осад, то додають по краплях 2 н HCl до розчинення осаду. До прозорого розчину додають краплю фенолфталеїну і по краплях 6 н NH_4OH до появи червоного забарвлення, ретельно збовтуючи вміст пробірки після додавання кожної краплі. У присутності магнію випадає білий кристалічний осад.

Реакцію виявлення з гідрогенфосфатом можна провести мікрокристалоскопічним методом, мінімум, що відкривається 0,012 мкг Mg, граничне розбавлення 1 : $8,3 \cdot 10^4$.

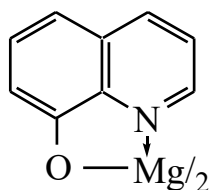
Методика мікроявлення

На предметне скло наносять краплю досліджуваного розчину і краплю 2 н розчину NH_4Cl . Предметне скло поміщають над шийкою склянки з 25 %-

вим аміаком (краплею вниз) і тримають декілька хвилин. Потім вводять в краплю кристал $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і розглядають кристали, що утворилися, під мікроскопом. У присутності магнію з'являються кристали у формі призми і трапецій (у разі повільної кристалізації з розбавлених розчинів) або у вигляді зірочок або дендриту (за швидкої кристалізації з концентрованих розчинів).

1.6.2. Осадження гідроксихіноляту магнію

8-Гідроксихінолін з йонами магнію в лужному середовищі (рН 9,5 – 12,5) утворює зеленувато-жовтий кристалічний осад внутрішньокмплесної солі $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наступної будови:



Мінімум, що відкривається, 0,1 мкг Mg, граничне розбавлення 1 : $4 \cdot 10^5$. Виявленню магнію не заважають йони лужних і лужноземельних металів, інші метали заважають.

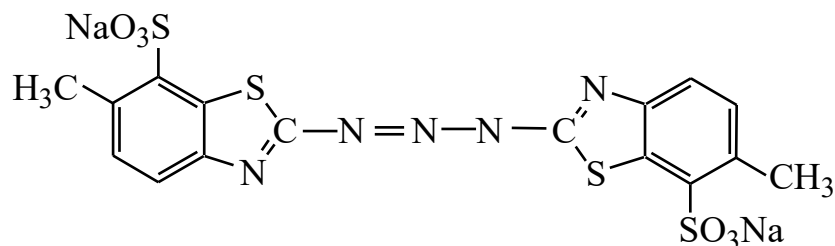
Методика виявлення

До 2 – 3 крапель досліджуваного розчину додають 1 – 2 краплі розчину фенолфталеїну і по краплях добавляють 2 н NH_4OH до появи рожевого забарвлення. Вміст пробірки нагрівають до кипіння і додають по краплях 5 %-вий спиртовий розчин 8-гідроксихіноліну. У присутності магнію випадає зеленувато-жовтий кристалічний осад.

1.6.3. Методи виявлення солей магнію за утворенням забарвлених комплексів або адсорбційних сполук

Методи виявлення солей магнію за утворенням забарвлених комплексів або адсорбційних сполук – це найбільш чутливі методи виявлення магнію. Найбільш важливі з цих методів розглядаються нижче.

Виявлення магнію з титановим жовтим



$\lambda_{\text{макс}}$ реагента 405 нм, $\lambda_{\text{макс}}$ сполуки з магнієм 540 – 548 нм,

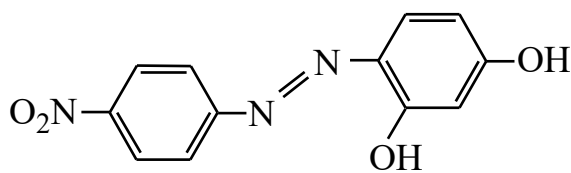
ϵ реагента $1,39 \cdot 10^4$, ϵ сполуки з магнієм $3,54 \cdot 10^4$.

У сильнолужному середовищі титановий жовтий з $\text{Mg}(\text{OH})_2$ утворює адсорбційні сполуки червоного або помаранчевого кольору. Мінімум, що відкривається, 1,5 мкг Mg, граничне розбавлення $1 : 3,3 \cdot 10^5$. Лужні і лужноземельні метали не заважають реакції, Cu(II), Ag, Be, Zn, Cd, Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Al, Sn(II), Mn, Ni, Co і As заважають. Bi, Fe і Cr не заважають, але зменшують чутливість реакції; Ca, Sr, Ba дещо посилюють забарвлення. Ціанідами можна маскувати Ag, Cu, Zn, Cd, Hg, Co і Ni. Вплив Al можна зменшити за допомогою оксалатів, введення гліцерину або інших багатоатомних спиртів зменшує вплив Fe(III) і Zn. Додаванням комплексону III можна підвищити селективність методу.

Методика виявлення

За відсутності елементів, що заважають, для виявлення магнію до 2 – 3 крапель нейтрального або слабнокислого досліджуваного розчину додають 2 – 3 краплі 0,05 %-вого спиртового розчину титанового жовтого і 1 мл 2 н розчину NaOH. Залежно від концентрації магнію виділяється червоний осад або розчин забарвлюється в червоний колір.

Виявлення магнію з магнетоном I і магнетоном II

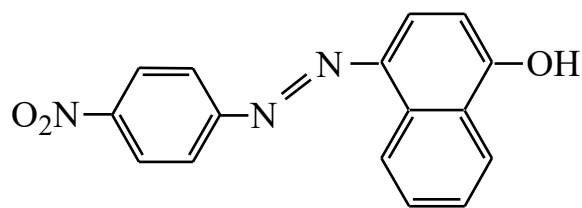


магнетоном I

$\lambda_{\text{макс}}$ реагента 580 нм,

$\lambda_{\text{макс}}$ сполуки з магнієм

600-610 нм.



магнетоном II

$\lambda_{\text{макс}}$ реагента 575 нм,

$\lambda_{\text{макс}}$ сполуки з магнієм 620 нм,

ϵ реагента $9,8 \cdot 10^4$ ϵ сполуки з магнієм $2,3 \cdot 10^4$.

У лужному середовищі розчини цих барвників червоного або червоно-фіолетового кольору, у присутності магнію забарвлення переходить в синє. Мінімум, що відкривається, з магнезоном I 0,9 мкг, з магнезоном II 0,19 мкг Mg, граничне розбавлення $1 : 10^5$ і $1 : 2,6 \cdot 10^5$ відповідно. Виявленню магнію не заважають лужні і лужноземельні метали (кальцій заважає у разі магнезону II). Заважають Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ni, Co (ці метали можна маскувати ціанідами), Al, Sn, Mn, метали, що осідають у вигляді гідроксидів, йони NH_4^+ . З аніонів заважають ацетати і тартрати.

Методика виявлення

На фарфоровій пластинці або годинному склі змішують краплю нейтрального або слабокислого аналізованого розчину, краплю 0,1 %-ного розчину магнезону I або магнезону II в 50 %-ном етанолі і 1 – 2 краплі 0,1 N розчину KOH. У присутності магнію розчин забарвлюється в синій колір або випадає синій осад.

Виявлення з хіналізарином. Хіналізарин – 1,2,5,8-тетрагідрокси-антрахинон – з магнієм у лужному середовищі дає синє забарвлення або синій осад. Цим методом можна відкрити 1 частину магнію в 200 000 частинах розчину або 0,25 мкг Mg в краплі розчину.

Виявленню магнію заважають метали, що осідають у вигляді гідроксидів. Берилій дає синє забарвлення, яке зникає після додавання бромної води, тоді як забарвлення за рахунок магнію залишається. Йони

NH_4^+ і фосфати зменшують чутливість реакції. Co, Ni і Cu можна маскувати ціанідами, Fe – тартратами.

Методика виявлення

На пластинку поміщують краплю досліджуваного розчину, додають краплю води і змішують з двома краплями 0,02 %-вого спиртового розчину хіналізарину. Додають по краплях 2 н розчин NaOH до переходу забарвлення у фіолетове, потім додають ще NaOH (25 – 50 % від загального об'єму рідини). У присутності магнію з'являється синій осад або синє забарвлення. Розчин для порівняння (без магнію) має синьо-фіолетове забарвлення.

Виявлення магнію калій гіпойодитом або йодом. Калій гіпойодит КІО або йод в лужному середовищі з магнієм утворюють осад червоно-бурого кольору, що є адсорбційною сполукою $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з йодом (рН 10); надлишок лугу заважає. Реакції виявлення магнію не заважають лужні і лужноземельні метали; заважають усі інші метали, фосфати і оксалати, а також відновники. З гіпойодитом мінімум, що відкривається, 0,3 мкг Mg, граничне розбавлення $1 : 10^5$. Високу чутливість має наступний спосіб виявлення магнію за допомогою йоду.

Методика виявлення

До 1 мл досліджуваного розчину додають 2 – 3 краплі лугу, збовтують 2 – 3 хв., потім додають розчин йоду до жовто-бурого забарвлення. Під час обережного струшування вмісту пробірки на стінках її збирається адсорбційне сполуки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з йодом червоно-бурого кольору. У цьому варіанті мінімум, що відкривається, 0,2 мкг Mg і граничне розбавлення $1 : 5 \cdot 10^7$.

Виявлення магнію з допомогою дифенілкарбазиду. Дифенілкарбазид з магнієм в лужному середовищі утворює забарвлену сполуку червоно-фіолетового кольору; граничне розбавлення $1 : 10^5$. Виявленню магнію не заважають лужні і лужноземельні метали. Дифенілкарбазид реагує і з нерозчинними солями магнію.

Методика виявлення

До 2 – 3 крапель досліджуваного розчину, що не містить йонів амонію, додають 2 – 3 краплі 2 н розчину NaOH і 2 – 3 краплі 5 %-вого спиртового розчину дифенілкарбазиду. Суміш нагрівають до кипіння і фільтрують осад, що випав, який промивають до отримання безбарвних промивних вод. У присутності магнію осад на фільтрі має червоно-фіолетове забарвлення.

1.7. Гравіметричні методи кількісного визначення кальцію і магнію

1.7.1. Кількісне визначення кальцію

У разі гравіметричного визначення кальцію найчастіше застосовуються органічні осаджувачі і особливо оксалати. В деяких випадках використовуються і неорганічні осаджувачі, зокрема, сірчана кислота і її солі.

Осадження у вигляді оксалату. Найбільш поширеним методом осадження кальцію служить оксалатний, який дозволяє отримувати точні результати за відносно простих умов. Метод ґрунтується на виділенні кальцію у вигляді важкорозчинного осаду оксалату $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($D_p = 2,6 \cdot 10^9$). Відомі три гідрати кальцій оксалату: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. За звичайних умов стабільна форма – моногідрат (утворюється під час осадження з гарячих розчинів). Ди- і тригідрати, що утворюються під час осадження в холодному розчині, переходять при стоянні в моногідрат (швидше – при нагріванні).

В якості осаджувача часто використовують щавлеву кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ або оксалат натрію і калію. Проте, зручніше користуватися амоній оксалатом, що включений в раціональний асортимент органічних реагентів для осадження і гравіметричного визначення кальцію.

Методика визначення

До аналізованого розчину, що містить кальцій, додають у присутності відповідного індикатора хлоридну кислоту до кислої реакції, розчин нагрівають і доливають надлишок гарячого насиченого розчину амоній оксалату. Гарячий розчин повільно нейтралізують аміаком до переходу забарвлення індикатора. Завдяки повільній нейтралізації в розчині майже до

кінця осадження зберігається кисле середовище, що сприяє отриманню великих кристалів з мінімальною кількістю домішок.

Осадження у вигляді пікролонату. Пікролонова кислота осаджує кальцій в слабкокислому і нейтральному середовищі за рН 3 – 7 з утворенням важкорозчинної солі складу $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_5) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ДР = $5,2 \pm 0,17 \cdot 10^{-10}$. На розчинність кальцій пікролонату сильний вплив робить сольовий ефект.

Осадження у вигляді кальцій сульфату. З неорганічних реагентів-осаджувачів найбільшої уваги заслуговує сульфатну кислота. Кальцій сульфат може кристалізуватися у виді напівгідрату, дигідрату або безводої солі. До 107 °С існують усі різновиди сульфатів, від 107 до 170 °С стійкі напівгідрат і безводий сульфат, за більш високо температури існує тільки безводий сульфат.

Після прожарення дигідрату кальцій сульфату (осаджувана форма) утворюється безводий CaSO_4 , що є зручною ваговою формою, стійкою під час прожарювання. Для отримання точніших результатів при гравіметричному визначенні кальцію дуже часто кальцій (попередньо осаджений у вигляді оксалату, карбонату або отриманий у вигляді оксиду) переводять перед зважуванням в сульфат.

1.7.2. Кількісне визначення магнію

Фосфатний метод – гравіметричний метод, що широко застосовується для визначення магнію – ґрунтується на осадженні за допомогою $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ у присутності NH_4Cl і NH_4OH подвійного фосфату магнію і амонію $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Зазвичай осад прожарюють до пірофосфату, але його можна також зважувати після висушування фосфату магнію і амонію або визначати магній алкаліметричним титруванням. Нижче приведена розчинність MgNH_4PO_4 за 25 °С.

Розчинник	Розчинність, г/л	Розчинник	Розчинність, г/л
H_2O	0,0987	0,1 н NH_4OH	0,0086
0,1 н NH_4Cl	0,1813	1 н NH_4OH	0,0074

1 н NH ₄ Cl	0,3452	5 н NH ₄ OH	0,0090
------------------------	--------	------------------------	--------

Отримати осад фосфату магнію і амонію точного складу дуже важко. Осад MgNH₄PO₄·6H₂O може утворюватися тільки у відсутності сторонніх металів у разі додавання точно розрахованої кількості осаджувача.

Загальноприйнятий спосіб визначення магнію гравіметричним фосфатним методом полягає в наступному.

Методика визначення

Після відділення елементів, що заважають, аналізований розчин стає звичайний аміачним і містить достатні кількості амонійних солей. Такий розчин злегка підкисляють хлоридною кислотою і додають 10 %-вий розчин (NH₄)₂HPO₄ в надлишку, який повинен складати 1 г на кожні 100 мл розчину. Добре перемішують, повільно додають аміак до лужної реакції і надлишок 10 мл на кожні 100 мл розчину. Розчин з осадом залишають стояти впродовж ночі. Фільтрують через беззольний фільтр з синьою стрічкою; промивають склянку де проводилося осадження, осад і фільтр 5 – 6 разів холодним розчином NH₄OH (1 : 19). У разі потреби переосадження осад на фільтрі розчиняють в 20 – 30 мл гарячої HCl (1 : 4). Розчин збирають в склянку, де проводилося осадження, фільтр ретельно промивають гарячою HCl (1 : 100). Отриманий солянокислий розчин розбавляють водою до 50 – 150 мл, додають 1 – 3 мл 10 %-вого розчину (NH₄)₂HPO₄ і потім повільно по краплях під час безперервного перемішування вводять аміак (густина 0,9) до слабкого запаху. Додають надлишок аміаку (5 мл на 100 мл розчину), добре перемішують і залишають на 4 години (можна залишити на ніч). Фільтрують через фільтр з синьою стрічкою, промивають осад холодним розчином NH₄OH (1 : 19) до видалення хлорид-іона (перевіряють по реакції з аргентум нітратом) Висушують фільтр з осадом, обережно озольють при поступовому підвищенні температури до повного вигорання пеку і прожарюють за 1000 – 1100 °C впродовж 30 хв. Після охолодження зважують осад у вигляді Mg₂P₂O₇ і повторюють прожарювання до постійної ваги.

Коефіцієнт перерахунку на магній 0,2184.

Кількісне осадження магній гідроксихіноліату має місце в лужному розчині, за рН 9,5 – 12,7. Магній утворює кристалічний осад складу $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$, який за 100 – 105 °С переходить в $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$, а за 140 – 160 °С – у безводний гідроксихіноліат. Добуток розчинності магній гідроксихіноліату складає $6,8 \cdot 10^{-16}$, розчинність у воді 0,32 – 0,37 мг/100 мл, що у багато разів менше розчинності магній фосфату.

Для визначення магнію гравіметричним гідроксихіноліновим методом можна рекомендувати наступну методику.

Методика визначення

До 100 мл аналізованого розчину, що містить 0,006 – 0,03 г магнію, додають 2 г NH_4Cl , декілька крапель розчину фенолфталеїну і 6 н NH_4OH до рожевого забарвлення і ще 2 – 3 мл. Нагрівають розчин до 70 – 80 °С і за помішування додають краплями 5 %-вий розчин 8-гідроксихіноліну в 2 н CH_3COOH до невеликого надлишку, наявність якого встановлюється за появою жовтого забарвлення в прозорій рідині над осадом. Залишають стояти на водяній ванні на 30 хв. і фільтрують гарячий розчин через зважений тигель Шотта № 3 або № 4. Осад промивають 50 мл гарячої води, що містить трохи аміаку (0,1 – 0,5 %), і висушують при 105 – 110 °С спочатку впродовж години, потім повторно по 30 хв. до досягнення постійної ваги.

Коефіцієнт перерахунку на магній 0,06976. Якщо був доданий занадто великий надлишок 8-гідроксихіноліну (100 %), то висушують за 460 °С до постійної ваги, коефіцієнт перерахунку 0,07780.

1.8. Титриметричні методи визначення кальцію і магнію

З усіх методів кількісного визначення кальцію і магнію методи комплексонометрического титрування мають найбільше значення. Комплекси абсолютно змінили аналітичну хімію магнію. Багато аналізів, раніше дуже тривалих і трудомістких, тепер виконують з використанням комплексонів швидко і в той же час з достатньою точністю.

1.8.1. Комплексометричне титрування

З йонами кальцію етилендіамінотетраоцтова кислота (трилон Б) утворює стійкі, розчинні у воді, безбарвні сполуки складу 1 : 1. Для комплексонату кальцію $pK_{\text{нест.}} = 10,96$. Комплексометричне титрування кальцію проводять в лужному середовищі. При рН 10 визначають суму кальцію і магнію, при рН 12,5 – кальцій у присутності магнію.

Магній з трилоном Б утворює комплекс, $pK_{\text{нест.}}$, якого складає 8,69, а за іншими даними – 8,30. Таким чином, трилон Б з магнієм не дуже стійкий, тому титрування магнію трилоном Б можливо лише в лужному середовищі. Краще всього титрувати за рН 10. Таке середовище створюється у разі використання буферного розчину, що містить 54 г NH_4Cl і 350 мл аміаку (густина 0,9) в літрі. Для точнішого встановлення оптимального значення рН аналізовані розчини можна заздалегідь нейтралізувати до рН 9 – 10 перед додаванням буферного розчину, використовуючи універсальний індикаторний папір або малахітовий зелений; при рН 9 – 10 забарвлення малахітового зеленого знебарвлюється.

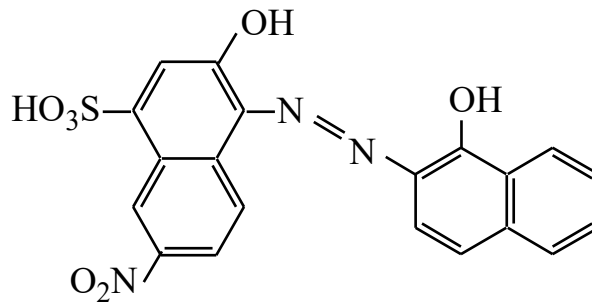
Більшість трилонометричних індикаторів на кальцій і магній відносяться до двох класів органічних сполук – азобарвників і фталейнкоплексоній.

Азобарвники, що дають з магнієм і кальцієм забарвлені внутрішньокмплесні сполуки, мають зазвичай наступні специфічні угруповання:



Останнє з цих угруповань найбільш характерне для трилонометричних індикаторів на суму кальцію і магнію.

Серед азосполук найчастіше використовують Еріохром чорний Т – 1-(1-гідрокси-2-нафтилазо)-2-гідрокси-5-нітро-4-нафталенсульфонова кислота.



Інші назви його: хромоген чорний ET-00, солохром чорний Т, алізарин чорний Т, еріо Т. За рН 6 має червоне забарвлення, обумовлене присутністю йонів H_2Ind^- , за рН 7–11 – синє (йони HInd^{2-} і за рН 11,5 – жовто-помаранчеве (йони Ind^{3-}). Для йонів H_2Ind^- і HInd^{2-} $pK_{\text{дис.}}$ складає 6,2 і 11,55 відповідно. Еріохром чорний Т з магнієм утворює комплекс винно-червоного кольору зі значенням $pK_{\text{нест.}}$, рівним 7,0, а за іншими даними – 5,75. Цей комплекс руйнується трилоном Б зі зміною забарвлення розчину з винно-червоного в синю.

Зміна забарвлення в еквівалентній точці буває різкішою, ніж з одним еріохром чорним Т, якщо використати в якості індикатора суміш еріохром чорного Т з метиловим червоним; забарвлення в цьому випадку змінюється з червоного в зелене. Для приготування індикаторної суміші 0,7 г еріохром чорного Т і 0,3 г метилового червоного розтирають з 200 г NaCl.

1.8.2. Трилонометричне визначення кальцію і магнію

Запропоновано визначати суму кальцію і магнію трилонометрично з індикатором еріохромом чорним Т. За рН 6 еріохром чорний Т забарвлений у винно-червоний колір. При більш високому значенні рН забарвлення переходить в синє і при рН 12 стає жовто-помаранчевим ($pK_1 = 6,3$; $pK_2 = 11,5$).

З магнієм і кальцієм еріохром чорний Т утворює комплексні сполуки з відношенням катіона до ліганда 1 : 1.

Чутливість взаємодії еріохрому чорного Т з кальцієм ($1,4 \cdot 10^{-6}$ г Са /мл) значно менший, ніж з магнієм ($8,4 \cdot 10^{-8}$ г Mg/мл).

Методика визначення

До розчину, що містить магній і кальцій, додають воду до об'єму 100 мл, 5 мл аміачного буферного розчину (рН 10–11) (20 мг NH_4Cl розчиняють у воді, додають 100 мл 25 %-ного розчину NH_4OH і розбавляють до 1 л водою), 4 – 5 крапель індикатора (0,5 г індикатора розчиняють в 20 мл аміачного буферного розчину і розбавляють до 100 мл етанолом) і титрують 0,01 М розчином трилону Б до переходу винно-червоного забарвлення в синє.

Наприклад, рекомендується в одній частині розчину визначати сумарний вміст кальцію і магнію по еріохрому чорному Т, в іншій – магній по цьому ж індикатору після осадження кальцію у вигляді оксалату. Проте цей метод і особливо варіант його, по якому магній титрують у присутності осаду оксалату, а вміст кальцію розраховують по різниці, не дає правильних результатів. Це пов'язано зі значною розчинністю оксалату кальцію у воді, що збільшується до того ж у присутності трилону Б.

Часто використовують послідовне титрування кальцію і магнію в одній порції розчину (кальцій визначають у присутності якого-небудь індикатора, потім останній руйнують, магній гідроксид переводять в йонну форму і визначають магній з еріохром чорним Т).

Для створення необхідного під час визначення суми кальцію і магнію значення рН (10 – 11) часто застосовують аміачно-хлоридний буферний розчин, рідше – боратний.

1.8.3. Трилонометричне титрування кальцію у присутності магнію

Для роздільного трилонометричного визначення кальцію і магнію використовують відмінність в значеннях рН, за яких осідають їх гідроксиди. Осадження магнію у вигляді гідроксиду починається при рН 11. Визначення кальцію у присутності магнію зазвичай проводять при рН 12,5, коли йони магнію практично повністю осідають у вигляді гідроксиду.

Мурексид у лужному середовищі взаємодіє з кальцієм з утворенням яскраво-рожевого комплексного сполуки складу 1 : 1; рК комплексу при рН

12,5 рівний 5,1. При трилонометричному титруванні кальцію яскраво-рожеве або червоне забарвлення розчину переходить у фіолетове. Проте такий перехід невиразний. Для поліпшення контрастності кінцевих забарвлень мурексиду використовують внутрішні світлофільтри. Особливо часто для цієї мети застосовують нафтоловий зелений В (0,2 г мурексиду змішують з 0,5 г нафтового зеленого В і 100 г NaCl). Такий змішаний індикатор показує виразнішу зміну забарвлення (з червоно-коричневої у блакитну), ніж мурексид. Проте різкіший перехід забарвлення в точці еквівалентності виходить у разі застосування його суміші з флуорексоном (5 : 2).

Послідовне трилонометричне титрування кальцію і магнію економить час і вимагає меншої кількості аналізованого розчину. Найбільш поширений варіант цього методу з використанням мурексиду полягає в титруванні кальцію в лужному середовищі. Мурексид потім руйнують, розчиняють магній гідроксид в хлоридній кислоті, додають буферний розчин (рН 10) і титрують магній в присутності еріохрому чорного Т.

Мурексид широко застосовувався до тих пір, поки він був єдиним індикатором на кальцій, його витіснили флуорексон, гліоксаль-бис-(2-гідроксіаніл) і інші індикатори.

1.8.4. Фотометричне титрування кальцію

Визначення кальцію методом фотометричного титрування з використанням мурексиду проводять на 505 нм, 525 або 580 нм, 590 нм і 610 нм (рН 12 – 13).

Відзначається можливість спектрофотометричного титрування слідових кількостей кальцію у присутності мурексиду і пропонується використати цей метод для визначення вмісту кальцію в конденсатних водах. За вмісту <4 мкг Са застосовують 0,001 або навіть 0,0001 н розчини трилону Б.

Для усунення негативної помилки під час фотометричного титруванні малих кількостей кальцію у присутності великих кількостей магнію з

індикатором мурексидом рекомендують точно контролювати кількість доданого лугу по малахітовому зеленому.

До підвищення селективності визначення кальцію у присутності магнію приводить використання як титранта етиленгліколь-біс-(аміно етил)тетраоцтову кислоту. Застосування цього трилон Ба дозволяє визначати кальцій у присутності більш ніж 100-кратного надлишку магнію. До того ж при цьому стає можливим послідовне фотометричне титрування кальцію і магнію в одній порції розчину.

В деяких випадках поєднують візуальне титрування з фотометричним. Спочатку візуально відтитровують велику частину кальцію (90 – 95 %) у присутності мурексиду розчином трилону Б. Потім додають порцію розчину, що залишилася (індикатор приймає колишнє забарвлення), і дотитровують розчин фотометричним методом більше розбавленим розчином трилону Б.

Фотометрична фіксація точки еквівалентності має переваги під час титрування забарвлених розчинів. Добрі результати отримані у випадку визначення кальцію мурексидом в темно-забарвлених продуктах цукрового виробництва, візуальне титрування яких виявилось неможливим.

При послідовному титруванні спектрофотометрії кальцію і магнію в одній порції розчину з кислотним хромсинім Ч кращі результати отримують при відносно великих кількостях магнію в порівнянні з кальцієм. Титрування кальцію і суми кальцію і магнію в різних аліквотних порціях розчину придатніше для сумішей, що містять великі кількості кальцію в порівнянні з магнієм.

Методика визначення

У кювету для титрування відбирають 20 мл розчину (7,10 – 710 мкг Са і 5,12 – 512 мкг Mg), додають 3,5 мл 4 н розчину NaOH, 0,4 мл $3 \cdot 10^{-3}$ М розчину кислотного хромсинього Ч і титрують кальцій $5 \cdot 10^{-3}$ М розчином трилону Б при 590 нм. Після досягнення точки еквівалентності розчин нейтралізують хлоридною кислотою до розчинення магній гідроксиду (по

індикатору конго червоному), додають 5 мл аміачного буферного розчину (рН 10) і титрують магній при 590 нм.

1.8.5. Фотометричне титрування магнію

Усі методи фотометричного визначення магнію можна розділити на три групи: методи, що ґрунтуються на утворенні забарвлених комплексів магнію; методи, що ґрунтуються на утворенні адсорбційних забарвлених сполук і екстракційно-фотометричні методи.

Реагенти першої групи мають високу чутливість, у випадку їх використання забарвлення розчинів розвиваються швидко і виходять результати, що добре відтворюються. У цьому відношенні вони перевершують реагенти, що утворюють з магнієм адсорбційні забарвлені сполуки, що мають серйозний недолік – малу селективність. Реагенти, що утворюють з магній гідроксидом адсорбційні забарвлені сполуки, більше селективні, проте для отримання результатів, які добре відтворюються, вимагають суворого дотримання середовища, концентрації захисного колоїду, температури і інших умов.

Для фотометричного визначення магнію найчастіше застосовують реагенти, що утворюють адсорбційні забарвлені сполуки. Ці реагенти не утворюють з магнієм хімічних сполук певного складу. Механізм кольорових реакцій їх з магнієм полягає в адсорбції молекул барвника на поверхні часток $Mg(OH)_2$. При цьому забарвлення адсорбційного сполуки відрізняється від забарвлення самого барвника.

Титановий жовтий – найширше вживаний для фотометричного визначення магнію реагент.

Титановий жовтий в сильнолужних розчинах (рН > 12) з колоїдним розчином $Mg(OH)_2$ утворює адсорбційні сполуки червоного кольору. Те, що забарвлені сполуки є продуктом адсорбції титанового жовтого на поверхні часток $Mg(OH)_2$, загальновизнано. Забарвлені адсорбційні сполуки магнію з титановим жовтим показують максимум поглинання на 540 – 545 нм. Забарвлення сполуки магнію утворюються швидко і досить стійкі в часі.

Швидкість утворення забарвлення і його стійкість у часі за усіх інших оптимальних умов залежать також і від вживаного захисного колоїду.

Точність методу визначення магнію з титановим жовтим характеризується відносною похибкою до 20 % за вмісту 0,05 – 0,15 % Mg, і до 7 % за 0,15 – 0,60 % Mg. Відтворюваність методу характеризується наступними даними: відхилення між значеннями оптичної густини для 0,15 мг Mg в 50 мл у 15 випадках з 36 знаходилися в межах ± 6 %, в інших $\pm 6 - 10$ %.

Йони кальцію не реагують з титановим жовтим і не змінюють його забарвлення. За одночасної присутності Mg і Ca останній до деякої межі не впливає на забарвлення сполуки магнію. Вище за цю межу, залежну від конкретних умов визначення, кальцій посилює забарвлення розчину. За дуже великих кількостей, навпаки, кальцій починає зменшувати забарвлення розчину.

Визначення з феназо. Феназо – 3,3'-динітро-4,4'-*bis*-(4-гідроксибензен-азо)біфеніл – з магнієм в лужному середовищі утворює адсорбційні сполуки синьо-фіолетового кольору; розчин реагенту забарвлений в малиновий колір. Максимуми поглинання реагенту і сполуки магнію спостерігаються на 490 і 560 нм відповідно. Із-за сильного накладення забарвлення надлишку реагенту максимум поглинання у присутності магнію знаходиться на ~ 525 нм, але максимальна різниця між поглинанням розчинів з магнієм і без нього спостерігається на 560 нм. Для реагенту і сполуки магнію на 560 нм значення ϵ 13 900 і 35 400 відповідно.

Оптимальна концентрація NaOH 1 – 2 н. Забарвлення сполуки магнію стійке впродовж 60 – 80 хв. Оптичну густина можна вимірювати відразу, або не пізніше чим через 60 хв. після приготування забарвлених розчинів. Співвідношення магнію і реагенту в забарвленому продукті реакції коливається від 50 : 1 до 4 : 1. Методом ізомолярних серій і в дослідах з постійною концентрацією магнію і змінною концентрацією феназо знайдено, що максимальне забарвлення спостерігається за співвідношення магній:

феназо = 6 : 1 і 10 : 1 відповідно. Оптимальною кількістю реагенту можна вважати 5 мл 0,00 5%-вого розчину феназо. Застосовують спиртовий розчин реагенту, який стійкий тривалий час; лужні розчини реагенту менш стійкі.

Закон Бера дотримується за 0,01 – 0,15 мг Mg/100 мл.

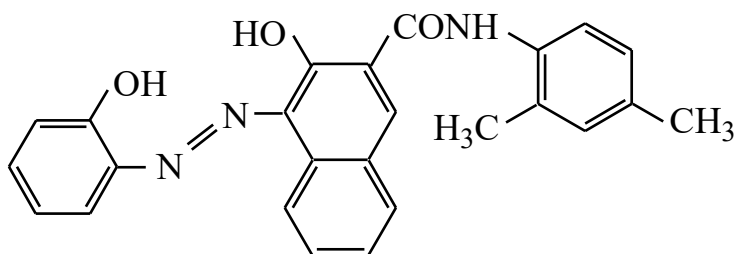
Для визначення магнію з феназо можна рекомендувати наступну методику.

Методика визначення

До аналізованого розчину, що містить 0,02 – 0,13 мг М, додають 5 мл 1 %-ного розчину полівінілового спирту або 10 мл 0,5 %-ного розчину желатину (стабілізованого додаванням фенолу), 5 мл 0,005 %-ного розчину феназо в спирті або в 0,1 N КаОН. Вводять 20 мл 30 %-ного розчину NaOH і розбавляють в мірній колбі до 100 мл. Оптичну густина вимірюють відразу або не пізніше ніж через годину після збільшення КаОН при 575 нм під час роботи на спектрофотометрі або з жовтим світлофільтром (з максимумом пропускання при 560 – 580 нм) по відношенню до розчину холостою проби. Вміст магнію знаходять за допомогою калібрувального графіку. При 0,2 – 1,6 % Мд відносна помилка складає 1 – 5 %.

У фотометричних методах, що ґрунтуються на утворенні забарвлених комплексів магнію використовуються в основному азобарвники, менше значення мають трифенілметанові барвники.

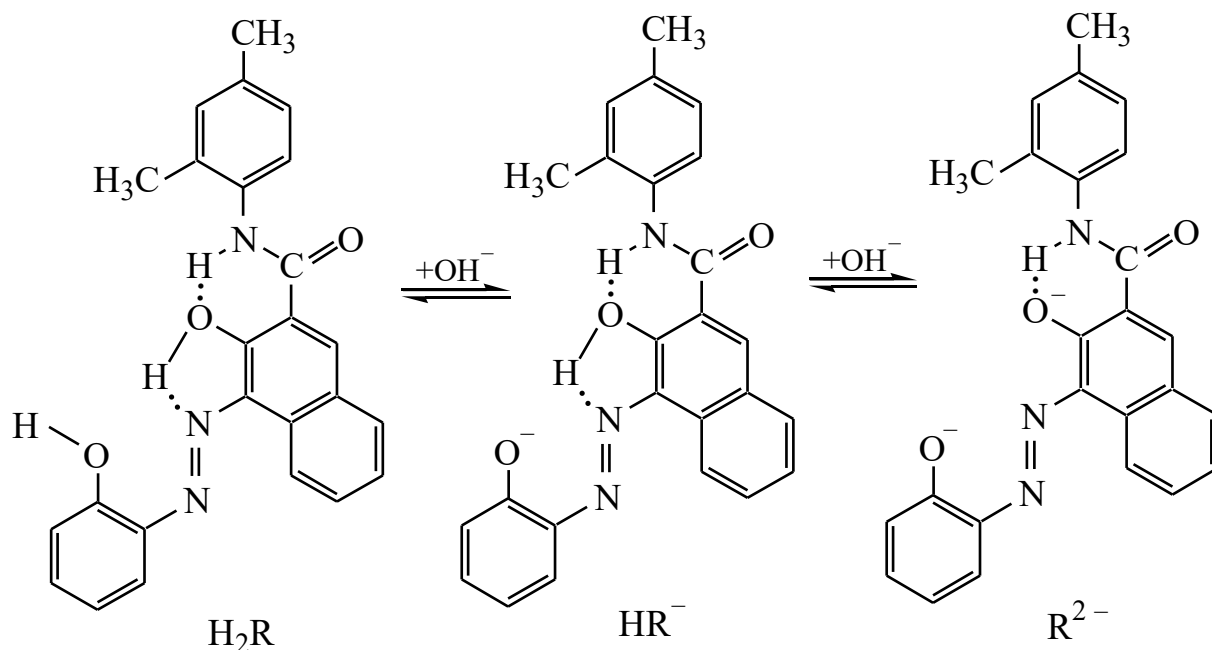
Визначення з магоном. Магон і магон сульфонат – найбільш чутливі з реагентів, що утворюють з магнієм забарвлені комплекси.



Магона сульфонат відомий також під назвою ксилідиновий синій.

За властивостями магон і магон сульфонат близькі між собою, проте магон має деякі переваги. Його простіше синтезувати, забарвлений комплекс з ним утворюється швидше, більше допустиме співвідношення вода : етанол і

менша чутливість до різних перешкод. Магон – діамантово-червоного кольору речовина, розчинна у воді і в 96 %-вому етанолі. Це кислотно-основний індикатор, забарвлення його змінюється від винно-червоного (за $\text{pH} < 8,5$) до чисто-синього ($\text{pH} 9,5 - 13$) і знову до червоного (у сильнолужному середовищі). Зміна забарвлення відповідає рiновазі:



Магній з магоном за $\text{pH} 9 - 12$ утворює комплекс винно-червоного кольору. У водному розчині максимум поглинання у реагенту спостерігається на 555 нм, а у комплексу магнію на 540 нм. В етанольному середовищі відбувається зміщення максимумів, у реагенту від 555 до 615 – 620 нм (фіолетове забарвлення у водному розчині і синє в етанольному), у комплексу магнію від 540 до 525 нм. Має місце два піки – на 510 і 540 нм, що відповідають двом комплексам із співвідношенням магній : реагент = 1 : 1 і 1 : 2. Проте подальша перевірка показала, що між магнієм і магоном утворюється тільки один комплекс складу 1 : 2, з $\lambda_{\text{макс.}} 525 \text{ нм}$, $\epsilon = 4,3 \cdot 10^4$ і $K_{\text{стб.}} 6,1 \pm 0,3 \cdot 10^9$. Максимуми поглинання реагенту і комплексу в етанольному середовищі більш віддалені один від одного, ніж у водному розчині, тому доцільно проводити визначення в етанольному середовищі. Оптимальна концентрація етанолу 80 % і вище.

Чутливість методу складає 0,0008 мкг $\text{Mg}/\text{см}^3$. За чутливістю (1 мкг $\text{Mg}/50 \text{ мл}$) реагент перевершує майже усі реагенти для фотометричного

визначення магнію. З магоном можна визначати з достатньою точністю 0,0002 % і більше магній з наважки 1 г. За 0,40; 0,12; 0,04 і 0,02 мкг Mg/мл стандартне відхилення методу складає 3,5; 7,5; 13 і 40 % відповідно.

Методика визначення

У мірну колбу місткістю 25 мл вводять 1 – 5 мл аналізованого розчину, що містить 1 – 10 мкг Mg. Об'єми аналізованого і стандартного розчинів доводять водою до однакового рівня. Додають 15 мл 0,01 %-вого розчину магону. Не пізніше ніж через 10 хв. вводять 1,5 мл маскуючого реагенту і енергійно перемішують. Потім додають 2 мл 24 %-вого метанольного розчину тетраметиламоній гідроксиду і знову перемішують. Об'єми розчинів доводять водою до мітки, перемішують і через 15 хв. вимірюють оптичну густину їх на 554 нм у кюветі з $l = 1$ см щодо розчину холостої проби.

Приведену вище методику можна застосовувати для спектрофотометричного визначення 1 – 10 мкг Mg у присутності 1000 мкг Ca, 100 мкг Al, 150 мкг Mn і Fe(III), 65 мкг Cu(II), 10 мкг P у вигляді фосфат-іона і 300 мкг N у вигляді йона NH_4^+ .

За допомогою магону визначають магній в чавуні, у сталі і в гідроксидних включеннях в ній, у металевому нікелі, у телурі високої чистоти, у золоті високої чистоти, у берилій оксиді високої чистоти, у гірських породах, у вапняку, у ґрунті, у натрій хлористому високої чистоти, у матеріалах, що містять великі кількості цинку, у питній воді, у морській воді і розсолах, у біологічних матеріалах.

Розроблений екстракційно-фотометричний метод визначення магнію з еріохром чорним Т. Останній, а також його комплекс з магнієм можна екстрагувати бутанолом чи пентанолом. Екстракти реагенту і комплексу стійкі тривалий час. Наприклад, оптична густина екстракту у бутанолі не змінюється впродовж 24 годин, тобто забарвлення стабільніше, ніж у водних розчинах. Екстракція підвищує чутливість методу в порівнянні з визначенням у водних розчинах, а також вибірковість.

Спектри поглинання еріохром чорного Т і його комплексу з магнієм у водному середовищі і в бутанольном розчині аналогічні. Для екстракту в пентанолі $\lambda_{\text{макс.}} = 678$ і 565 нм. Для бутанольного розчину молярний коефіцієнт погашення комплексу 20000. Екстракцію проводять за рН 9,5 – 11,2. Рівновага в процесі екстракції встановлюється через 30 с, і оптична густина екстракту не змінюється у разі подальшого збільшення тривалості екстракції. Оптимальна кількість реагенту 5-кратна по відношенню до магнію. У випадку збільшення співвідношення еріохром чорний Т : магній від 5,5 : 1 до 10,9 : 1 коефіцієнт розподілу зростає від 3,4 до 7,0, а відсоток екстракції – від 85 до 93 %.

Екстракційний варіант дозволяє визначати до 0,8 мкг у разі екстракції з розчину з рН 11,5 (буферний розчин – піперидин і НС1) за допомогою 10 мл пентанолу. Визначенню магнію не заважають 6-кратний надлишок Рb, рівні кількості Al, Cu, 1000-кратний надлишок тартратів. Заважають визначенню Ca, Zn, Cd, Fe, Co і деякі інші метали.

Методика визначення

У ділильну лійку вводять 2 – 25 мл аналізованого розчину, що містить 0,5 – 5 мкг Mg, і 0,1 мл 5 %-вого розчину натрій тартрату (рН цього розчину доводять до 9 – 10 за допомогою NaOH). Додають 0,5 мл 0,2 %-вого етанольного розчину еріохром чорного Т, 5 мл буферного розчину борату, з рН 10 вводять 5 мл бутанолу і струшують 5 хв. Після розділення фаз (через 2 – 3 хв.) органічний шар переводять в кювету з $l = 1$ см і вимірюють його оптичну густина на фотоколориметрі ФЭК-56 зі світлофільтром № 6 по відношенню до екстракту реагенту, приготованого аналогічно. Вміст магнію знаходять за допомогою калібрувального графіку.

За 2 – 5 мкг Mg/5 мл відносна помилка методу складає $\leq 5\%$.

Метод фотометричного визначення магнію з екстракцією його комплексу з еріохром чорним Т ізоаміловим спиртом використаний для аналізу ґрунтів. Для маскування елементів, що заважають, вводять 2,3-

димеркаптопропанол, триетаноламін і Na_2S . Не заважають Cu , Zn , Hg , Al , Pb , Mn , Fe , Co , Ni і деякі інші елементи.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Виявлення кальцію

2.1.1. Реакція з амоній ціанофератом(II)

З аміачних, нейтральних або оцтовокислих розчинів солі кальцію під час додавання ціаноферату (II) амонію або калію в присутності амонійних солей осідає білий кристалічний кальцій-аммоній ціаноферат (II).

Аналогічно поводитьься магній, проте стронцій не осідає навіть з концентрованих розчинів. Таким чином, ціанофератну реакцію можна використати для виявлення кальцію в групі лужноземельних металів.

Виконання реакції: На годинниковому склі перемішують краплю досліджуваного розчину з декількома краплями концентрованого розчину амоній ціаноферату (II), потім додають краплю спирту і знову перемішують. Помутніння або поява кристалічного осаду вказує на присутність кальцію. Зручніше користуватися чорною краплинною пластинкою або годинникове скло поміщати на чорний папір.

Межа виявлення : 25 р.р.т кальцію.

Граничне розбавлення : 1 : 2000.

2.1.2. Реакція з натрієвою сіллю дигідрокситартрату озазону

Водні розчини натрієвої солі дигідрокситартрату озазону дають яскраво-жовті аморфні осади з лужноземельними металами:



(M = Ca, Ba, Sr)

Серед них кальцієва сіль відрізняється надзвичайно низькою розчинністю у воді. Цю властивість використовують для виявлення Ca за дуже низьких концентрацій. Реагент неспецифічний, і інші метали, за виключенням солей лужних металів і амонію, не повинні бути присутніми.

Магній не заважає за умові, що його кількості не перевищують більш ніж у 10 разів кількості кальцію.

Виконання реакції. У заглиблення чорного краплинного скла або на чорне годинникове скло поміщають краплю нейтрального досліджуваного розчину разом з декількома крупинками реагенту. За відсутності кальцію реагент повністю розчиняється. Якщо кальцій присутній, то краплю досліджуваного розчину покривається тонкою плівкою, і через деякий час в залежності від кількості присутнього кальцію утворюється більш менш щільний осад. Якщо очікується присутність малих кількостей кальцію, слід проводити холостий дослід з дистильованою водою.

Межа виявлення: 0,01 р.р.т кальцію.

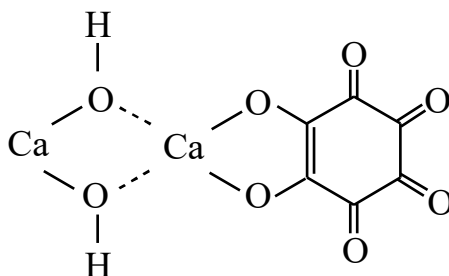
Граничне розбавлення : 1 : 5 000 000.

Реагент: Натрієва сіль дигідрокситартрату озазону.

2.1.3. Реакція з натрій родізонатом в лужному розчині

Нейтральні розчини солей кальцію, які в протилежність солям барію і стронцію не реагують з натрій родізонатом, з лужними розчинами цього реагенту миттєво утворюють фіолетовий осад. Реакція йде також, якщо нейтральний розчин обробляють натрій родізонатом і потім подлужнюють аміаком, або їдким лугом, або карбонатом лужного металу чи амонію.

Виходячи із способу утворення цього осаду, можна припустити, що відбувається осадження основної солі кальцій родізонату, структуру якої можна подати наступним чином:



Для здійснення реакції з натрій родізонатом в лужному розчині цілком достатньо розчинності кальцій сульфату. З іншого боку, значно менш

розчинні карбонати, оксалати, фосфати і фториди кальцію з родізонатом не реагують.

За відсутності солей барію, стронцію і плюмбуму рекомендується наступна методика.

Виконання реакції: Аналіз проводять в заглибленні краплинної пластинки або на спеціальному фільтрувальному папері. Краплю нейтрального або слабокислого досліджуваного розчину обробляють краплею свіжоприготованого 0,2 %-ого розчину натрій родізонату і краплею 0,5 н їдкого натру. Розчин перемішують, продуваючи часті бульбашки повітря через піпетку. Для порівняння слід проводити холостий дослід з краплею води. Присутність кальцію виявляють за утворенням фіолетового осаду.

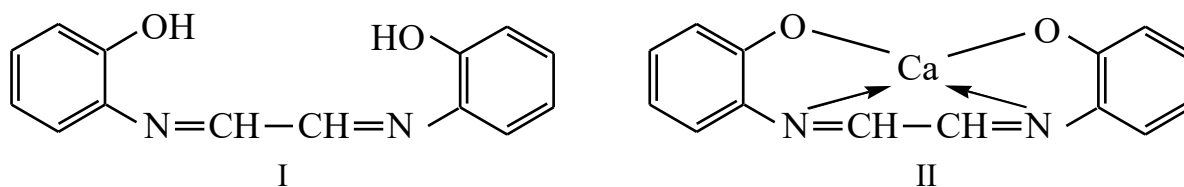
Межа виявлення : 1 р.р.т кальцію.

Граничне розбавлення : 1 : 50 000.

2.1.4. Реакція з гліоксаль-біс-(2-гідроксіанілом)

Основа Шиффа I утворює з йонами металів забарвлені внутрішньокмплесні солі II. Під час додавання спиртового розчину цієї речовини до розчинів солей кальцію, барію і стронцію і підлужнення їдким лугом випадає червоний осад. Проте тільки сполука кальцію стійка до дії карбонату лужного металу і може бути екстрагована хлороформом.

Утворення кальцієвої внутрішньокмплесної солі, ймовірно, відбувається за наступною схемою:



Виконання реакції: У мікропробірці змішують краплю нейтрального або кислого досліджуваного розчину з чотирма краплями розчину реагенту, краплею 10 %-ого розчину їдкого натру, краплею 10 %-ого розчину натрій карбонату і екстрагують трьома-чотирма краплями хлороформу. Додавання

декількох крапель води прискорює розділення фаз. Червоне забарвлення шару хлороформу вказує на присутність кальцію. Якщо визначають малі кількості кальцію, бажано проводити холостий дослід.

Межа виявлення : 0,05 р.р.т кальцію.

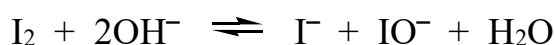
Граничне розбавлення : 1 : 1 000 000.

Реагент: 1 %-ий розчин гліоксаль-бис-(2-гідроксіанілу) в етиловому спирті.

2.2. Виявлення магнію

2.2.1. Реакція з гіпойодидом лужного металу

Свіжоосаджений магній гідроксид забарвлюється в глибокий коричнево-червоний колір під час дії на нього розчину йоду в калій йодиді. Осад знебарвлюється під дією калій йодиду, спирту, їдкого калі і інших розчинників йоду. Забарвлення також зникає у разі обробки сульфітом або тіосульфатом. Якщо осад магній гідроксиду утворюється в присутності вільного йоду, то він також стає коричнево-червоним. Ймовірно, тут утворюється адсорбційна сполука магній гідроксиду і йоду. Оптимальні умови утворення забарвленого продукту (навіть в розбавлених розчинах) досягаються у випадку, коли безпосередньо перед додаванням солі магнію розчин йоду знебарвлюють додаванням гідроксидів натрію або калію. Основною рівновагою в розчинах гіпойодиту є



Під час осадження магнію у вигляді гідроксиду йони OH^- видаляються і, таким чином, виділяється йод, який необхідний для утворення адсорбційного продукту. Необхідність застосування тільки свіжоприготованих розчинів гіпойодиту обумовлена тим, що під час тривалого стояння протікає реакція



і, таким чином, концентрація постачальника вільного йоду — йонів гіпойодиту падає.

Виконання реакції: На годинникове скло наносять краплю нейтрального або кислого досліджуваного розчину разом з мікрокраплею 1 н їдкого калі або насиченої вапняної води, після чого додають мікрокраплю розчину йоду. Суміш розмішують скляною паличкою. Розчин має бути виразно коричневим; якщо необхідно, додають деяку кількість йоду. Через хвилину починають додавати луг до тих пір, поки розчин не стане лимонно-жовтим. У присутності магнію з'являється чітко помітна коричнева адсорбційна сполука. Холостий дослід потрібний тільки у випадку, якщо очікується присутність дуже невеликих кількостей магнію.

Межа виявлення : 0,3 р.р.т магнію.

Граничне розбавлення : 1 : 165 000.

Реагент: 1 н йод у 20 %-ому розчині калій йодиду.

2.2.2. Реакція з хіналізарином

Під час взаємодії солі магнію з хіналізарином (1,2,5,8-тетрагідроксіантрахінон) в залежності від концентрації реагентів з'являється синій осад або волошково-синє забарвлення. Забарвлений продукт є магнійхіналізариновим лаком, тобто є адсорбційною сполукою магній гідроксиду і барвника.

Виконання реакції: У два сусідніх заглиблення краплинної пластинки поміщають краплю досліджуваного розчину і краплю дистильованої води і змішують з двома краплями спиртового 0,01 – 0,02 %-ого розчину хіналізарину. Якщо розчин кислий, то він забарвлюється реагентом у жовто-червоний колір. Потім додають по краплях 2 н їдкий натр до появи фіолетовою забарвлення, після чого підливають надлишок лугу (1/4 – 1/2 об'єму присутньої рідини). У разі холостого досліду розчин залишається синьо-фіолетовим. Відмінність у відтінках забарвлення зростає під час витримки, оскільки в розчині, не що містить магнію, барвник поступово розкладається (окиснення), у час як забарвлений лак магнію стійкий.

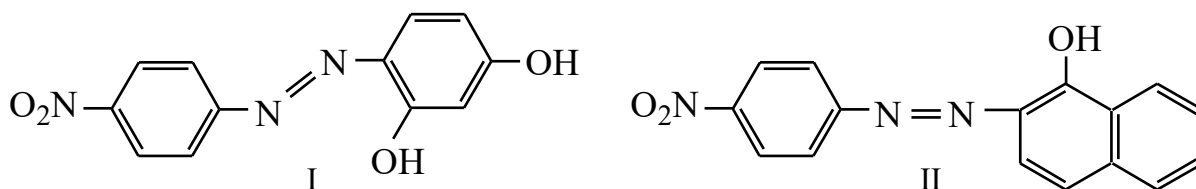
Межа виявлення : 0,25 р.р.т магнію.

Граничне розбавлення : 1 : 200 000.

2.2.3. Реакція з *p*-нітробензеназо- α -нафтолом і іншими подібними реагентами

Щодо деяких барвників магній гідроксид проявляє помітні адсорбційні властивості. Для деяких барвників з групи азосполук спостерігається відмінність в забарвленні між адсорбованим (забарвлений лак) і не адсорбованим продуктом. Оскільки адсорбція відбувається миттєво, цю відмінність можна використати для розробки хорошого методу виявлення магнію.

Для цієї мети особливо зручно застосувати дві сполуки: *p*-нітробензеназорезорцин (I) (магнетон I) і *p*-нітробензеназо- α -нафтол (II) (магнетон II):



Ці азобарвники в лужних розчинах мають забарвлення від червоного до червоно-фіолетовою, продукти їх адсорбції на магній гідроксиді забарвлені в глибоко-синій колір. Поза сумнівом, що це забарвлення магній гідроксиду реагентами I і II є результатом дії їх лужних солей. Барвники, розчинені в хлороформі або спирті, адсорбуються на магній гідроксиді без зміни забарвлення; забарвлення з'являється відразу після додавання лугу.

Виконання реакції: На краплинній пластинці обробляють краплю досліджуваного розчину одною-двома краплями лужного розчину барвника. Залежно від вмісту магнію утворюється синій осад або ж забарвлення змінюється від червоно-фіолетового до синього. Потрібна упевненість в тому, що є присутня достатня кількість лугу. Якщо розчин занадто кислий, з'являється жовте забарвлення вільного реагенту і в цьому випадку слід додати декілька крапель міцного розчину лугу. Якщо виконують реакцію на сліди магнію, потрібно холостий дослід з дистильованою водою.

Ця реакція може слугувати в виявленні магнію в дощовій воді (у краплі). Позитивна реакція спостерігається також під час відкриття магнію в золі беззольного фільтру після обробки її розбавленою кислотою.

червона флуоресценція зникає під час додавання сілі магнію до сильнолужного розчину реагенту, під час цього забарвлення змінюється на синє. Це явище слугувало основою для розробки чутливої і вибіркової реакції на магній.

Виконання реакції: У мікропробірці обробляють краплю досліджуваного розчину краплею 2 н їдкого натру і потім краплею розчину барвника. Якщо магній присутній, з'являється глибоке синє забарвлення. Холоста проба, що піддається тій же обробці, залишається рожевою.

Межа виявлення : 0,1 р.р.т магнію.

Граничне розбавлення : 1 : 500 000.

Реагент: Приблизно 1 мг твердого барвника розчиняють в 0,5 – 1 мл диметилформальдегиду і розчин розбавляють водою до 10 мл.

2.3 Трилометричне визначення вмісту кальцію

Точну наважку препарату (що відповідає 0,04 – 0,05 г кальцію) розчиняють у воді або розбавленій НСІ. Доводять об'єм розчину водою до 100 см³ і титрують розчином трилону Б (0,05 моль/дм³). Під кінець титрування додають 4 см³ 30 %-го розчину натрій гідроксиду, 3 см³ розчину кальконкарбонкової кислоти, при цьому з'являється рожеве забарвлення; продовжують титрування до переходу забарвлення в інтенсивно-синій колір.

1 см³ розчину трилону “Б” (0,05 моль/дм³) відповідає 0,002004 г кальцію.

2.4. Трилометричне визначення вмісту магнію

Точну наважку препарату (що відповідає 0,02 – 0,03 г магнію) розчиняють. Додають 50 см³ води, 10 см³ буферного розчину з рН = 9,5 – 10,0; 7 крапель розчину індикатора еріохрому чорного Т, і титрують розчином трилону Б (0,05 моль/дм³) до синього забарвлення.

1 см³ розчину трилону Б (0,05 моль/дм³) відповідає 0,001215 г Магнію.

2.5 Визначення загальної твердості води

В основі комплексометричного методу визначення загальної твердості води лежить принцип утворення комплексної сполуки у разі взаємодії трилону “Б” з катіонами кальцію і магнію. Під час аналізу дослідна проба води піддається титруванню розчином трилону “Б”, потрібної концентрації, у процесі чого катіони кальцію і магнію виявляються звязаними трилоном “Б” в інші комплексні сполуки.

Зазвичай визначають сумарну кількість кальцію і магнію. У разі необхідності роздільного визначення кальцію і магнію спочатку визначають сумарну їх кількість. Потім в окремій пробі осаджують кальцій у вигляді кальцій оксалату і відтитровують йони магнію. Кальцієву твердість визначають за різницею.

2.5.1. Приготування розчинів

1. *Дистильвана вода і перевірка її якості.* Для приготування реактивів і розчинення дослідних проб необхідний високоякісний дистилат, у якому не повинно бути навіть слідів купруму. Рекомендується користуватись водою, перегнаною у склянному апараті, або Н-катіоновою. Якість дистильованої води досліджують таким чином: до 100 мл дистилату додають 1 мл аміачного буферного розчину і 5 – 7 крапель індикатора кислотного хром темносинього (хромоген-чорного). Голубий з бузковим відтінком колір розчину показує на чистоту води.

2. *0,1 н розчин трилону “Б”.* 0,86 г трилону “Б” розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі на 100 мл, доводять розчин до мітки такою ж водою і стандартно перемішують, у разі появи каламуті розчин фільтрують.

3. *0.01 н розчин трилону “Б”.* 10 мл 0,1 н розчину трилону “Б” за допомогою піпетки вводять в мірну колбу на 100 мл і доводять дистильованою водою до мітки і стандартно перемішують.

4. *Буферні розчини:* а) аміачно-буферний розчин амоній хлориду (х.ч) 20 г NH_4Cl розчиняють в дистильованій воді, додають 100 мл 25 %-ного

розчину амоіаку (х.ч.) і доводять до одної літри дистильованою водою; б) боратно-буферний розчин використовується у випадках відсутності амоіаку, 40 г десятиводневої бури (х.ч) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 800 мл дистилату і окремо 10 г їдкого натру (х.ч) в 100 мл такої ж води. Перемішавши після охолодження обидва розчини, доводять об'єм до літру дистилатом. Цей розчин має рН – 12 його слід готувати на 5 – 6 днів, так як у разі тривалого зберігання він вилужнює скло і використання його для визначення малих твердостей непридатне.

5. *Розчин солей магнію*: 0,01 н розчин магній сульфату ($\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$) або магній хлориду (MgCl_2) готують з фіксаналів.

6. *Розчини індикаторів*: а) хромоген чорний ET-00, кислотний хром-синій, 0,5 г одного з індикаторів розчиняють в 20 мл аміачно-буферного розчину і доводять до 100 мл етиловим спиртом. Розчин хромогену чорний ET-00 слід готувати не більше як на 10 діб; б) мурексид 0,03 г розчиняють в 100 мл дистильованої води, розчин зберігають у темному місці і готують не більше як на 4 дні.

2.5.2. Підготовка проби води

У випадку аналізу води, яка має 5 і менше мг-екв/л твердості, об'єм проби складає 100 мл. За твердості 5 і більше мг-екв/л проби беруть не 100 мл, а 50 або 25 мл, розбавляють дистильованою водою до 100 мл, забезпечуючи склад солей твердості у пробі менше 5 мг-екв/л. Воду з температурою нижче 10-12°C перед титруванням слід підігріти до +20°C.

2.5.3. Проведення аналізу

До 100 мл відповідно підготовленої проби для титрування води додають 5 мл аміачно-буферного розчину і 7 – 8 крапель індикатора. Після цього повільно титрують воду із бюретки розчиною трилону “Б” потрібної концентрації в залежності від даної твердості.

Під час титрування необхідно забезпечити інтенсивне перемішування розчину. Титрування належить проводити до переходу кольору розчину від рожево-червоного до синювато-бузкового кольору, що відповідає

еквівалентній точці зв'язування всіх катіонів кальцію і магнію. Загальну твердість води потрібно визначати за формулою:

$$T_B = V \cdot K \cdot 1000 / V_{\text{проби}} \text{ (мг·екв/л)},$$

де : T_B – загальна твердість води, мг-екв/л ;

V – об'єм розчину трилону “Б”, витраченого на титрування, мл;

K – коефіцієнт нормальності розчину трилону “Б”;

$V_{\text{проби}}$ – об'єм проби води, взятої для аналізу, без врахування конденсату взятого для розчинення проби, мл;

1000 – коефіцієнт перерахунку на 1 л.

Виходячи з цього, при $V_{\text{проби}} = 100$ мл, $K = 1$, формула підрахунку зогальної твердості спрощується :

$$T_B = V \cdot 0.1 \cdot 1000 / 100 \text{ (мг-екв/л)}$$

2.6. Визначення карбонатної і некарбонатної твердості

У колбу відбирають 100 мл проби води, додають 2 краплі метилоранжу і титрують НСІ до переходу жовтого забарвлення в оранжеве. За рН-метричного визначення титрують до рН = 4,5.

Карбонатну твердість обчислюють за формулою:

$$T_{Bк} = V \cdot N \cdot 1000 / V_{\text{проби}}$$

Де: V – об'єм кислоти, який витрачено на титрування, мл;

N – концентрація кислоти, моль-екв/л;

1000 – коефіцієнт перерахунку на 1 л.

$V_{\text{проби}}$ – об'єм проби води, мл.

Некарбонатну твердість обчислюють за формулою:

$$T_{Bнк} = T_B - T_{Bк}$$

2.7. Визначення тимчасової твердості води

У колбу Ерменмейера на 250 мл відбирають піпеткою 100 мл води, у якій попередньо визначалась карбонатна твердість, приєднують зворотний холодильник і нагрівають до кипіння і кип'ятять 10 хв. на масляній ванні.

Вміст колби охолоджують під струменем водопровідної води і

фільтрують через фільтрувальний папір.

До фільтрату додають 2 краплі метилоранжу і титрують HCl до переходу жовтого забарвлення в оранжеве.

Розраховують значення постійної твердості за формулою:

$$T_{\text{впост}} = V \cdot N \cdot 1000 / V_{\text{проби}}$$

Де: V – об'єм кислоти, який витрачено на титрування, мл;

N – концентрація кислоти, г-екв/л;

1000 – коефіцієнт перерахунку на 1 л.

$V_{\text{проби}}$ – об'єм проби води, мл.

Величину тимчасової твердості визначають як різницю між карбонатною і постійною твердістю.

2.8. Визначення ефективності зменшення некарбонатної твердості води

Ефективність зменшення некарбонатної твердості води краще визначати на твердій воді або на модельних розчинах.

Реактиви

1. *Робочі розчини:* MgSO₄, 2 %; MgCl₂, 2 %; CaCl₂, 2 %; Ca(NO₃)₂. Для проведення роботи готують один з розчинів об'ємом 50 мл за вказівкою викладача.

2. *Осаджувачі:* Na₂CO₃, Na₃PO₄. Для проведення роботи використовують один з осаджувачів за вказівкою викладача.

Проведення визначення

1. Пробу робочого розчину об'ємом 25 мл вносять у хімічну склянку і додають за перемішування осаджувач у еквівалентному співвідношенні робоча сіль : осаджувач 1 : 1,1. Отриману суспензію фільтрують через паперовий фільтр.

2. Відбирають 20 мл фільтрату і вносять у конічну колбу на 250 мл, додають 80 мл води і визначають загальну твердість.

3. Відбирають 2 мл робочого розчину і вносять у конічну колбу на 250 мл, додають 98 мл води і визначають загальну твердість.

4. Розраховують загальну твердість робочого розчину і пом'якшеної

води та обчислюють ефективність пом'ягшення, як співвідношення твердостей.

2.9. Визначення ефективності знесолення води з використанням йонообмінних процесів

Ефективність знесолення води краще визначати на модельному розчині – насиченому водному розчині CaSO_4 .

Реактиви

1. *Робочий розчин* – насичений розчин CaSO_4 готують суспендуванням $\sim 0,5$ г CaSO_4 в 100 мл води. Отриману суспензію фільтрують через щільний фільтрувальний папір. Фільтрат використовують для проведення роботи.

2. *Осаджувачі*: 2 %-вий водний розчин оксалату амонію $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 0,1 н водний розчин BaCl_2 .

Проведення визначення

1. У дві пробівки відбирають по 2 мл робочого розчину. У першу пробірку додають 3 – 5 крапель водного розчину амоній оксалату, у другу – 3 – 5 крапель водного розчину барій хлориду. Спостерігають випадіння в осад йонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} .

2. Піпеткою відбирають 10 мл робочого розчину і вносять його колонку заповнену йонообмінною смолою. Швидкість протікання фільтрату через колонку регулюють за допомогою краника і вона повинна становити 10 – 15 крапель за хвилину. Фільтрат збирають в окрему склянку.

3. Визначають твердість робочого розчину за 2.3.1.5. (Відбирають 2 мл робочого розчину, додають 98 мл дистильованої води і титрують 0,1 н розчином трилону “Б”).

4. У дві пробівки відбирають по 2 мл знесоленого робочого розчину. У першу пробірку додають 3 – 5 крапель водного розчину амоній оксалату, у другу – 3 – 5 крапель водного розчину барій хлориду. Спостерігають інтенсивність випадіння в осад йонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} , порівнюють з результатами за пунктом 1.

5. Визначають твердість знесоленого робочого розчину за 2.3.1.5.

(Відбирають 2 мл знесоленого робочого розчину, додають 98 мл дистильованої води і титрують 0,1 н розчином трилону “Б”^{*}).

^{*}Якщо ефективність знесолення висока краще проводити титрування 0,01 н розчином трилону “Б”.

6. Розраховують загальну твердість робочого розчину і знесоленої води та обчислюють ефективність знесолення, як співвідношення твердостей.

^{*}7. Для регенерації колонки через неї пропускають двічі по 25 мл 0,1 н розчину HCl та двічі по 25 мл дистильованої води.

2.10. Роздільне визначення йонів кальцію і магнію в суміші

Визначення йонів кальцію і магнію ґрунтується на попередньому визначенні спільного вмісту йонів кальцію і магнію титруванням аліквотної частини досліджуваного розчину стандартним розчином трилону “Б” в присутності еріохрому чорного Т і наступним визначенням в окремій пробі вмісту йонів кальцію титруванням аліквотної частини в присутності мурексиду.

Із проби досліджуваного розчину відбираємо піпеткою аліквоту 20 – 25 см³ і переносимо у конічну колбу для титрування. У цю ж колбу додають 20 см³ аміачного буферу. Аміачний буфер готують змішуванням 20 г NH₄Cl і 100 см³ 20 %-го розчину NH₄OH, який доводять водою до 1 дм³. До одержаного розчину додають індикатор еріохром чорний Т. Індикатор може бути у вигляді водного розчину і тоді його додають 2 – 3 краплі. Оскільки водні розчини не зберігаються довго, тому можливе використання порошку індикатора, який беруть з крупинок на кінчику шпателя або готують суміш індикатора з NaCl 1:10.

Отриманий розчин червоного кольору титрують стандартним розчином трилону “Б” за переходом кольору розчину у фіолетово-синій. Під кінець титрування проводять повільно, фіксуючи кількість стандартного розчину трилону “Б” – V_1 .

Для визначення вмісту йонів кальцію знову відбирають аліквоту досліджуваного розчину, додають 5 см³ 20 %-ного розчину NaOH, вносять на

кінчику шпателя мурексиду і титрують стандартним розчином трилону “Б” до переходу червоного кольору у фіолетовий. Під кінець титрування проводять повільно, фіксуючи кількість стандартного розчину трилону “Б” – V_2 .

Розрахунки:

$$N(\text{Ca}^{2+}) = V_2 \cdot N / V_{\text{проби}} \text{ (мг-екв/л)}$$

$$w(\text{Ca}^{2+}) = M(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_2 \cdot N \cdot 100 / 2 \cdot V_{\text{проби}} \cdot 1000 \text{ (\%)}$$

$$N(\text{Mg}^{2+}) = (V_1 - V_2) \cdot N / V_{\text{проби}} \text{ (мг-екв/л)}$$

$$w(\text{Mg}^{2+}) = M(\text{Mg}^{2+}) \cdot (V_1 - V_2) \cdot N \cdot 100 / 2 \cdot V_{\text{проби}} \cdot 1000 \text{ (\%)}$$

де: $V_{\text{проби}}$ – об’єм проби води, яку взяли для титрування, мл;

N – нормальність розчину трилону “Б”, $E = M / 2$;

V_1 – об’єм розчину трилону “Б”, витраченого на визначення загальної твердості, мл;

V_2 – об’єм розчину трилону “Б”, витраченого на визначення йонів кальцію, мл;

$M(\text{Ca}^{2+})$ – молярна маса йонів кальцію, г-моль;

$M(\text{Mg}^{2+})$ – молярна маса йонів магнію, г-моль.

Питання для самоконтролю

1. Газові компоненти річкової води.
2. Сольові компоненти річкової води.
3. Сольові компоненти морської води.
4. Порівняйте методи визначення катіонів сольового складу у воді.
5. Біогенні елементи річкової води.
6. Як відрізняється хімічний склад підземних і поверхневих вод?
7. Порівняйте йоний склад морських вод і поверхневих вод суші.
8. Порівняйте хімічний склад атмосферних опадів (дощ) і джерельних вод.
9. Що таке карбонатна твердість води, в яких одиницях вона вимірюється?
10. Наявністю яких сполук у воді зумовлена карбонатна твердість води?
11. Якими способами можна усунути карбонатну твердість води?
12. Як визначають карбонатну твердість? Дати обґрунтування вибору індикатора при визначенні карбонатної твердості.
13. Метод трилометрії. Робочі розчини методу, їх приготування та стандартизація.
14. Вимоги до реакцій, які використовуються в комплексонометричних методах аналізу?
15. Присутністю яких солей зумовлена загальна й постійна твердість води?
16. Які методи існують для визначення загальної твердості води? Як визначають постійну твердість?
17. Карбонатна твердість води рівна $14 \text{ ммоль-екв/дм}^3$. Після кип'ятіння 2 дм^3 такої води утворилося $1,168 \text{ г}$ осаду, що містить кальцій карбонат і магній гідроген карбонат. Визначіть склад осаду.
18. На титрування 100 мл води в присутності метилоранжу витрачено 5 мл $0,1 \text{ н}$ розчину HCl . Після кип'ятіння цієї води протягом години на титрування 100 мл води витрачено $1,5 \text{ мл}$ $0,1 \text{ н}$ розчину HCl . Визначити усувну та неусувну карбонатну твердість води.
19. В 1 м^3 води міститься $55,5 \text{ г}$ CaCl_2 й 120 г MgSO_4 . Чому дорівнюватиме загальна твердість води?

ЛІТЕРАТУРА

1. Вода питна, гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Затв. МОЗ України 12.05.2010 р. № 400.
2. ДСТУ 7525-2014. Вода питна. Вимоги контролю якості.
3. Водний кодекс України. Постанова ВР № 1726-10 від 08.09.2021 р.
4. Закону України від 18.05.2017 р. «Про питну воду та питне водопостачання» № 2047-VIII
5. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – К.: Либідь, 1996. – 87с.
6. Аналітична хімія: Навчальний посібник/ О.М.Гайдукевич, В.В.Болотов, Ю.В.Сич та ін. – Х.: Основа, Видавництво НФАУ, 2000. – 432 с.
7. Романова Н.В. Основи хімічного аналізу. К.; Ірпінь: ВТФ Перун, 1998. – 240 с.
8. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія: Навчальний посібник з теоретичних основ аналітичної хімії. – Львів: Видавн. Центр Львівського національного університету імені Івана Франка. – 2001. – 217 с.