

Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т. Г. Шевченка

Природничо-математичний факультет

Кафедра хімії, технологій і фармації

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

освітній ступінь: бакалавр

на тему **«ФІЗИКО – ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК ФЕРУМУ
ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ»**

Виконала: студентка 4 курсу 42 групи
спеціальності 102 «Хімія»

Денисенко Д.М.

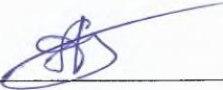
Науковий керівник:

доцент кафедри хімії, технологій та
фармації, кандидат біологічних наук
Смольський О.С.

Чернігів - 2026

Роботу подано до розгляду «08» 06 20 26 р.

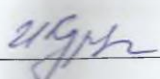
Студент(ка)  Денисенко Д. М.

Науковий керівник  Смольський О. С.

Рецензент  Луканич О. В.

Кваліфікаційна робота розглянута на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації. Протокол № 13 від «08» 06 20 26 р.

Студент(ка) допускається до захисту у екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри  Курмакова І.М.

РЕФЕРАТ

У багатьох регіонах України відмічено підвищений вміст сполук Феруму у питній воді та природних поверхневих водах. З урахуванням того, що вода є необхідною складовою харчування людини, існує необхідність у контролі її якості, зокрема й відносно вмісту загального Феруму.

Актуальність даного дослідження обумовлена суттєвим впливом антропогенних чинників на довкілля та людину безпосередньо. Дане дослідження є актуальним з точки зору охорони довкілля, збереження здоров'я населення, а також у з точки зору методів хімічного та фізико-хімічного аналізу та їх оптимізації.

Метою даної роботи є оптимізація аналітичних підходів для експрес-визначення та вмісту різних форм Феруму у воді комунально-побутового призначення.

На основі показників чутливості аналітичних реакцій визначення сполук Феруму (II) доведено, що відкриваний мінімум залежить як від концентрації реагенту, так і від мінімального об'єму досліджуваного розчину.

При визначенні сполук Феруму (III) реактивом калію гексаціаноферат (II) мінімальна концентрація становить як $10,0 \text{ мг/дм}^3$ як для усіх варіантів концентрації, а відкриваний мінімум не залежить від концентрації. Граничне значення відкриваного мінімуму сполук Феруму характерне для реактиву калію гексаціаноферат (III).

Для аналізу природних вод комунально-побутового характеру рекомендована мінімальна концентрацію аналітичних реактивів - $0,5 \text{ М}$, а мінімальний об'єм гранично розведеного розчину - $0,5 \text{ мл}$.

За допомогою аналітичної тест-системи показано, що вміст загального Феруму у поверхневих водах річок Десни та Стрижню, а також питна вода

централізованого водопостачання м. Чернігова не перевищує допустимих норм.

Для дослідження питної води використання комплексометричного методу визначення вмісту сполук Феруму (III) є недоцільним внаслідок недостатньої чутливості даної реакції.

Для визначення природних концентрацій йонів Феруму у водних системах рекомендуємо застосування 1,0 М розчину реагенту – сульфосаліцилової кислоти, але, як у інших випадках нелінійних характер залежності оптичної густини від концентрації для значень 0,5 та 1,0 мг/л підтверджує думку про недоцільність застосування даного реактиву для аналіз поверхневих вод та питної води.

ЗМІСТ

стор.

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ФОРМИ ІСНУВАННЯ СПОЛУК ФЕРУМУ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ ТА ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	10
1.1. Форми існування сполук Феруму у природному та антропогенному середовищі.....	10
1.2. Джерела надходження сполук Феруму у природні системи та їх вплив на стан біологічної складової	11
1.3. Фізико-хімічні властивості сполук Феруму та їх аналітичне застосування.....	13
1.4. Регламентація вмісту сполук Феруму у воді санітарно-гігієнічного та комунально-побутового призначення.....	14
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ВОД НА ВМІСТ СПОЛУК ФЕРУМУ	17
2.1. Методи ідентифікації сполук Феруму у водних системах.....	17
2.2. Методи хімічного кількісного аналізу на вміст Феруму (II) та Феруму (III).....	18
2.3. Фізико-хімічні методи аналізу на вміст сполук Феруму (II) та Феруму (III).....	19
РОЗДІЛ 3. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	21
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	23

4.1. Оцінка чутливості аналітичних реакцій ідентифікації сполук Феруму (II) та Феруму (III) у їх стандартних розчинах.....	23
4.1.1. Оцінка меж визначення якісних реакцій на вміст Феруму (II).....	24
4.1.2. Відкриваний мінімум якісних реакцій на вміст Феруму (III) та його характеристика.....	27
4.2. Створення системи якісного хімічного експрес-аналізу для ідентифікації та оцінки кількісного вмісту сполук Феруму у водному середовищі.....	31
4.3. Застосування методу комплексонометричного титрування для оцінки якості питної води за вмістом загального Феруму	33
4.4. Оцінка чутливості реакції ідентифікації та кількісного визначення сполук Феруму (III) з сульфосаліциловою кислотою.....	34
ВИСНОВКИ.....	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	39
ДОДАТКИ.....	44

ВСТУП

Ферум – важливий мікроелемент, який відіграє важливу роль у природних біосистемах, а також впливає на здоров'я людини та тварин. Його сполуки входять до складу мінералів, ґрунтів, вод, а також широко використовуються у промисловості, сільському господарстві, техніці та медицині. Водночас надмірна концентрація сполук Феруму у довкіллі може мати негативний вплив на здоров'я людини, біологічні об'єкти та природні процеси [10, 14].

Ферум у навколишньому середовищі переважно присутній у вигляді дво- та тривалентних йонів, які можуть утворювати осади, комплекси або переходити у колоїдні форми. Найчастіше забруднення сполуками заліза фіксується у промислових районах, поблизу металургійних підприємств, шахт, полігонів твердих побутових відходів [18, 23]. Вода, ґрунт і відходи у таких зонах потребують регулярного моніторингу, особливо з огляду на те, що Ферум суттєво впливає на колір, мутність, смак води, кислотно-основні показники ґрунту та впливає на трансформацію інших металів [23].

Природні води України комунально-побутового та рибогосподарського призначення характеризуються підвищеним впливом сполук Феруму [3] та можуть перевищувати нормативні показники у декілька разів. Це й обґрунтовує необхідність контролю вмісту даного металу з точки зору питних потреб тварин і людини, так і з точки зору біологічного впливу Феруму, оскільки суттєве перевищення його вмісту у питній воді може призводити до токсичних ефектів, алергічних реакцій, а у разі нестачі – до зниження вмісту гемоглобіну, погіршення імунітету та до обмінних патологій [15].

Також Ферум є одним з найважливіших мікроелементів, оскільки за його участю функціонують білково-ферментні комплекси дихального ланцюга мітохондрій [30]. Як складовий біосистем, Ферум не піддається біологічному розпаду, але при потраплянні у навколишнє водне середовище, відбувається

його біосорбція з можливим подальшим акумулюванням у структурних компонентах організму гідробіонтів [46].

Біоконцентрування Феруму здійснюється за його низьких концентрацій і є важливим з екологічної точки зору [34]. Дефіцит його є небажаним для біоти, оскільки біологічна функція у гідробіонтах здійснюється за низьких концентрацій, а надмірна концентрація Феруму може викликати хронічні чи гостро-токсичні патології [45]. Токсичний ефект, навіть за дії підвищених концентрацій біогенних металів, може проявлятися на усіх рівнях організації живого: молекулярному, клітинному, тканинному, організмовому, популяційному тощо [42].

Також слід враховувати, що Ферум є важливою складовою технологічних процесів, тому його точне визначення необхідне не лише з точки зору екомоніторингу, але й для контролю якості різної продукції у різних галузях промисловості та агровиробництві [15].

Актуальність роботи обумовлена зростаючим впливом факторів техногенного забруднення на навколишнє середовище та здоров'я людини. Дане дослідження є актуальним з точки зору охорони довкілля, збереження здоров'я населення, а також у з точки зору методів хімічного та фізико-хімічного аналізу та їх оптимізації.

У зв'язку з цим актуальним є застосування точних, доступних і надійних експрес-методів якісного та кількісного визначення сполук Феруму у компонентах природного середовища. Серед методів контролю найбільш доступними та експресними є хімічні методи якісного та кількісного аналізу.

Мета роботи – оптимізація аналітичних підходів для експрес-визначення та вмісту різних форм Феруму у воді комунально-побутового призначення.

Об'єкт дослідження – вода комунально-побутового призначення.

Предмет дослідження – аналітичні методи ідентифікації та кількісної оцінки сполук Феруму у водних системах.

Методи дослідження – методи якісного хімічного аналізу, кількісний хімічний аналіз та візуальна колориметрія.

Завдання дослідження:

1. Оцінка критеріїв чутливості якісних реакцій на вміст сполук Ферума (II) реактивами калію гексаціаноферат (III) та диметилгліоксим.
2. Характеристика критеріїв чутливості якісних реакцій на вміст Феруму (III) реактивами гексаціаноферат (II), калію тіоціанат та калію йодид.
3. Порівняльний аналіз відкриваного мінімуму сполук Феруму (II) та Феруму (III).
4. Пропозиції щодо оптимальної концентрації якісних реагентів та показників об'єму дослідженого розчину.
5. Розробка та опрацювання аналітичної експрес-системи для ідентифікації та кількісної оцінки сполук Феруму у природних системах.
6. Застосування методів об'ємного хімічного аналізу для оцінки якості питної води за вмістом загального Феруму.

РОЗДІЛ 1

ФОРМИ ІСНУВАННЯ СПОЛУК ФЕРУМУ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ ТА ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКА

1.1. Форми існування сполук Феруму у природному та антропогенному середовищі.

Ферум (Fe) – є одним з найважливіших елементів літосфери та виконує важливу роль у геохімічних, біологічних та техногенних процесах. У природі його сполуки представлені іноді вільним залізом, а в основному представлені чисельними мінералами, переважно у вигляді оксидів та силікатів. Базові Феру-вмісні мінерали представлені гематитом (ферум (III) оксид), магнетитом (подвійний Ферум (II) та Ферум (III) оксид), сидеритом (Ферум (II) карбонат), лімонітом (гідрат основного оксиду) [13].

Широко відомо, що у водному середовищі Ферум може існувати у двох стабільних ступенях окиснення – Fe^{2+} та Fe^{3+} , які суттєво відрізняються своїми фізико-хімічними властивостями [17].

У біологічних системах Ферум є складовою частиною гемоглобіну, ферментів та білків дихального ланцюга мітохондрій (система цитохромів), ферум-вмісні концентратори (феритин) тощо. Його біоактивність суттєво залежить від температури, розчинності сполук у воді, наявності комплексоутворювачів та кислотності водного середовища [22].

У промисловому середовищі сполуки Феруму існують у вигляді продуктів корозійних похідних, продуктів металургійного виробництва та викидів різних видів транспорту та в основному представлені оксидними та гідроксидними формами Феруму (III). Тому концентрація сполук Феруму у ґрунтових та поверхневих водах промислового впливу може перевищувати допустимі норми у багато разів [24].

1.2. Джерела надходження сполук Феруму у природні системи та їх вплив на стан біологічної складової.

Широкий спектр природних і антропогенних джерел обумовлює надходження Феруму у середовище. Метал не піддається біологічному розпаду і, як тільки він потрапляє у навколишнє водне середовище, відбувається його біосорбція з можливим подальшим акумулюванням у структурних компонентах організму гідробіонтів [34, 46].

Антропогенне навантаження на довкілля з кожним роком зростає, що спричиняє збільшення вмісту важких металів, зокрема Феруму, у природних об'єктах. Основними джерелами надходження Ферум-вмісних сполук є промислова діяльність, транспортна інфраструктура, агровиробництво та відходи побутового та промислового характеру.

Основний внесок щодо потрапляння сполук Феруму до біосфери вносять чорна металургія, її викиди та відходи (шлами), а також корозійні процеси, що пов'язані з величезним застосування Феруму як основи різних технічних систем [17].

Важливим чинником забруднення біосфери є транспорт, особливо автомобільний та залізничний. При цьому чинниками забруднення можуть бути не лише продукти згоряння палива, а й побічна складова - зношування резини, гальмівних колодок, двигунів, тому у довкілля потрапляють Ферум-вмісні частинки пили, диму та інші аерозольні утворення [24].

Суттєвим чинником забруднення сполуками Феруму є паливна енергетика, оскільки у продуктах горіння торфу, вугілля містяться підвищенні кількості його оксидів, здатних ципкулювати по системі «повітря-вода-грунт» [21].

У агровиробництві Ферум надходить до водних та ґрунтових систем з комбінованими та мікродобривами. Також посиленій «залізний» прес створюють змиви з шахт, сміттєзвалищ та полігонів твердих побутових відходів [28].

Підвищений вміст Феруму у воді може становити серйозну загрозу для здоров'я людини. Основні ризики пов'язані з порушенням роботи органів і систем, особливо при регулярному споживанні такої води. Вода із підвищеним вмістом Феруму при регулярному вживанні може призвести до накопичення цього елемента в організмі, що викликає різні проблеми:

- Погіршення стану шкіри і волосся;
- Порушення роботи шлунково-кишкового тракту;
- Підвищення ризику розвитку серцево-судинних захворювань;
- Проблеми з печінкою і нирками.

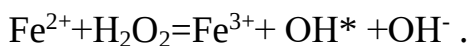
Особливо чутливі до надлишку Феруму діти та люди похилого віку. Для таких категорій надмірний вміст сполук Fe^{3+} у воді може призвести до порушень процесів життєдіяльності організму [29].

Вода є одним з основних розчинників для забрудників різних форм та типів та здатна акумулювати у собі основну частину екзогенного Феруму, що може суттєво впливати на життєдіяльність гідробіонтів різних екологічних груп. Токсична дія даного металу може мати місце внаслідок надмірного його накопичення в тканинах риби або через порушення метаболізму в організмі. Наприклад, для риби токсичність Феруму у воді тісно пов'язана з його формами, які безпосередньо взаємодіють з поверхнею тіла та зябрами.

Токсичність металу обумовлюється не тільки концентрацією металу в водному середовищі, але й фізико-хімічними показниками води та фізіологічним станом організму риби, які сильно впливають на біодоступність та швидкість засвоєння металу. При рН менше 4-5 у воді переважно існують сполуки двовалентного Феруму, який є більш біодоступним для гідробіонтів [32]. Водночас, сполуки Феруму (III), особливо його гідроксид за рахунок аморфності може порушувати роботи зябрового апарату риби.

Було показано, що низькомолекулярні форми Fe(III) можуть осаджуватись у вигляді оксидів Fe (III) на зябровій поверхні, спричиняти злиття зябрових пластин, гіпертрофію епітелію. Це в кінцевому рахунку призводить до серйозних порушень газообміну у риби [44].

Окремі дослідження демонструють порушення іонного гомеостазу у зябрах риб внаслідок дії підвищених концентрацій Феруму [39]. Підвищений вміст даного металу в ході запліднення викликав склеротування яєць *Spirinchus lanceolatus*, що призводило до зниження швидкості вилуплення [36]. Внутрішньоклітинний Ферум (II) може впливати на редокс-статус клітини та активізувати реакцію Фентона:



Новоутворені гідроксильні радикали є дуже реакційноздатними та можуть впливати на процеси пероксидації білків, ліпідів, нуклеїнових кислот та пригнічувати ферментативну активність [35]. Глибоки порушення структури і активності макромолекул можуть викликати загибель клітин та некротичні явища в організмі людини [31]. Підвищені концентрації Феруму (III) можуть викликати зміни у фосфоліпідному складі клітинних та внутрішньоклітинних мембран, особливо це стосується аеробно-активних тканин та органів тварин (печінка, нирки, мозок, зябра риб тощо [4], спричиняють порушення процесів трансамінування у печінці коропа та щуки [1]. У роботі [26] показано, що підвищені кількості Феруму (III) призводять до погіршення гематологічних показників у *Cyprinus carpio* та *Esox Lucius*. Отже, незважаючи на порівняно невисоку токсичність сполук Феруму для риб [48], в техногенних регіонах цей метал є небезпечним для водних організмів, особливо в умовах ацидозу та гіпоксії. Тому для управління екологічними ризиками внаслідок впливу підвищених концентрацій Феруму необхідні додаткові дослідження.

1.3. Фізико-хімічні властивості сполук Феруму та їх аналітичне застосування.

Сполуки Феруму відіграють важливу роль у хімічному аналізі завдяки своїм характерним фізико-хімічним властивостям, зокрема можливості

існувати у двох йонних формах $+2$ та $+3$, що обумовлює його важливе застосування в якості як реагенту, так і субстрату для аналітичних досліджень.

Перш за все, слід відмітити здатність окиснення сполук Феруму (II) у Ферум (III), наприклад під дією сонячного світла та розчиненого кисню у воді. З точки зору кількісного визначення сполуки Феруму (II) у відповідних кислотно-основних умовах можуть бути визначені методом перманганатометрії та дихроматометрії [13]. У методах абсорбційної спектроскопії широко використовують кольорову реакцію сполук Феруму (III) з роданід-йонами або з сульфосаліциловою кислотою [9].

Внаслідок процесів гідролізу сполуки Феруму (III) легко утворюють Ферум (III) гідроксид бурого кольору, навіть у слабко-кислому середовищі (рН 5,5-6) – червоно-бурого кольору. Дану реакцію застосовують при гравіметричному визначенні сполук Феруму [27].

Слід відмітити, що Ферум здатний до хелатоутворення з трилоном Б, роданід-йонами, що дозволяє визначати його кількісно у присутності інших металів [17].

Водні розчини сполук Феруму мають різне забарвлення, що також є важливим для аналізу. Зокрема, розчини Феруму з концентрацією 2% та більше мають світло-зелений, а сполуки Феруму (III) – жовте забарвлення. Комплексні форми Феруму з органічними реагентами (фенантролін, сульфосаліцилова, саліцилова кислоти) мають характерне забарвлення, що використовується у фото- та спектрофотометричному аналізі [7].

1.4. Регламентація вмісту сполук Феруму у воді санітарно-гігієнічного та комунально-побутового призначення.

Ферум відноситься до мікроелементів [48] а основними джерелами його надходження у водні системи є процеси вивітрювання гірських порід, вилуговування металу із шахтних відходів, промислові та побутові стоки [30, 33].

Вміст загального Феруму коливаються від нг/л в морській воді [41] до мг/л в прісноводних забруднених екосистемах [47]. Сполуки Феруму (II) є більш водорозчинними, проте сполуки Феруму (III) здатні до утворення хелатних сполук та є більш доступним до гідробіонтів [43].

Регламентація вміст Феруму у питній воді та поверхневих водах , ґрунтується на визначенні допустимого вмісту даного елементу та є складовою критерії якості води. Це принципово важливо, оскільки Ферум може впливати на смак води (присмак заліза), зміну кольору та осадження, а мікродозах є мікроелементом [48].

Обґрунтування регламентації вмісту сполук Феруму у воді різного призначення:

1. Органолептичні властивості: Ферум надає воді неприємний металевий присмаку, вода жовтіє, може з'являтися іржа.
2. Техногенні проблеми: накопичення Ферум (III) гідроксиду в трубах, зниження якості прання.
3. Санітарно-гігієнічні вимоги: перевищення вмісту нормативу свідчить про забруднення довкілля.

Законодачі документи щодо вмісту сполук Ферума у воді різного призначення:

1. Основним документом, що визначає допустимі межі Ферума у питній воді є Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10) [8].

Згідно структури ДСанПіН 2.2.4-171-10 загальний Ферум відноситься до групи фізико-хімічних показників (неорганічна складова), а його допустимі норми залежать від джерела водопостачання. Так, для води водопровідної ЦВП вміст загального Феруму не повинен перевищувати 0,2-1,0 мг/л, для

питної води з колодязів та каптажів джерел – не більше 1,0 мг/л, питної води фасованої, з пунктів розливу та бюветів – не більше 0,2 мг/л).

2. Визначення хімічних та фізико-хімічних показників якості води регламентується Постановою Кабінету Міністрів України № 758 від 19.09.2018 і включає 23 показники. Вибір показників ґрунтується на вимогах держстандарту - ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання» [12].

Слід відмітити, що вимоги до води рибогосподарського призначення є більш вимогливими та характеризуються меншими значеннями ГДК_{РГ}, як для води господарсько-побутового використання. Так, ГДК_{Fe/РГ} – 0,1 мг/л, а ГДК_{Fe/ГП} – 0,3 мг/л.

Таким чином регламентовані норми по загальному феруму для питної води згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 – до 0,2 мг/дм³, а нормативи ГДК в залежності від призначення водного джерела коливаються в межах 0,1-0,3 мг/дм³.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ВОД НА ВМІСТ СПОЛУК ФЕРУМУ

Аналіз сполук Феруму є важливою складовою аналітичної хімії, оскільки залізо широко поширене в природних об'єктах, промислових продуктах та біологічних системах. Визначення сполук Феруму проводиться за допомогою кількох методів якісного та кількісного аналізу.

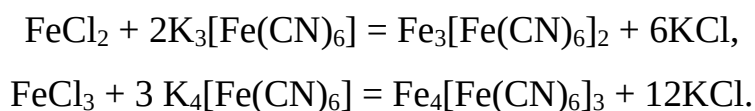
2.1. Методи ідентифікації сполук Феруму у водних системах.

Методи якісного аналізу пов'язані з застосуванням характерних реактивів на вміст Феруму (II) та (III), що може бути використано для їх визначення, наприклад, у питній воді, ґрунтових витяжках, води системи теплообмінників ТЕЦ, ТЕС та АЕС.

При проведенні реакцій ідентифікації слід враховувати що йони Феруму відносяться до V аналітичної групи катіонів, тому при аналізі сумішей або складних техногенних забруднень систематичним методом слід враховувати дію заважаючих речовин, які можуть впливати на протікання якісних хімічних реакцій проведенню аналізу та точність виявлення даного елементу.

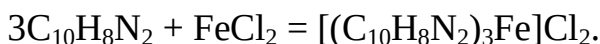
Із загально-прийнятих в аналітичній хімії реакцій найчастіше застосовують такі:

- ✓ реакція катіонів Феруму (II) з регентом калій гексаціаноферат (III) – утворення синього осаду «турнбулевої сині» та катіонів Феруму (III) з регентом калій гексаціаноферат (II) – утворення блакитного осаду «берлінської лазурі»:



Існують специфічні реагенти та відповідні якісні реакції на катіонні форми Феруму:

1. Реактив Чугаєва ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2(\text{OH})_2$ у амоніачному середовищі) та α, α' - дипіридилом $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ з сполуками Феруму (II) утворюють водорозчинні комплексні сполуки карміново-червоного забарвлення:



2. Калій роданід з катіонами Феруму (III) утворює відповідний комплексну сполуку кроваво-червоного кольору:



2.2. Методи хімічного кількісного аналізу на вміст Феруму (II) та Феруму (III).

Серед методів хімічного кількісного аналізу найчастіше застосовують методи вагового та об'ємного аналізу.

Вагові методи ґрунтуються на переведенні Феруму у важкорозчинну сполуку з її подальшим фільтрування, промиванням, прожарюванням і зважуванням, наприклад визначення загального Феруму у вигляді Ферум (III) оксиду [27].

Об'ємні методи використовують для визначення обох йонних форм. Серед них можна виділити методи окисно-відновного та комплексонометричного титрування.

Наприклад, метод визначення Феруму (II) шляхом прямого перманганатометричного титрування у середовищі сульфатної кислоти (рН 1-2). До недоліків можна віднести необхідну постійну стандартизацію калію перманганату як вторинно речовини, а до переваг – відсутність додаткового індикатора, оскільки сам титрант водночас виконує функцію індикатора [13].

Іншим зручним та доступним є метод прямої дихроматометрії, де вміст сполук Феруму (II) розраховують за об'ємом титранту – первинного розчину

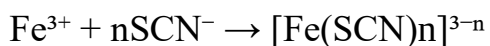
калію дихромату відомої концентрації, індикатором методу є розчин дифеніламіну у середовищі концентрованої сульфатної кислоти. Точку завершення титрування визначають за появою стійкого синього забарвлення розчину. Метод є більш зручним, ніж перманганатометрія, оскільки сам калію дихромат є вихідною речовиною, а його розчини не вимагають обов'язкової стандартизації [19].

Слід відмітити, що і перманганатометрія, і дихроматометрія дозволяють кількісно визначити вміст сполук Ферума (II), але, як вже показано вище (Розділ 1), у природних системах Ферум переважно знаходиться у вигляді трьохвалентних форм. Тому серед методів титриметричного аналізу для кількісного визначення саме вмісту сполук Феруму (III) рекомендовано використання методу прямої комплексометрії, в середовищі ацетатного буферного розчину (рН 1-3), в якості індикатора рекомендують використовувати сульфосаліцилову кислоту або калію тіоціанат (калію роданід).

2.3. Фізико-хімічні методи аналізу на вміст сполук Феруму (II) та Феруму (III).

Методи абсорбційної спектроскопії визначення сполук Феруму базуються на кольорових реакціях з органічними або неорганічними реагентами та визначенні оптичної густини (екстинції) утворених розчинів за допомогою фотоколориметру або спектрофотометру. Метод є чутливим та вибіркоким відносно йонних форм Феруму [9].

Найчастіше сполуки Феруму (III) визначають по їх реакції з роданід (тіоціанат) йонами, з утворення комплексної сполуки червоного кольору:



Абсорбційний максимум становить 450 - 490 нм [7]. Розрахунок вмісту сполук Феруму (III) виконується на основі законів світлопоглинання.

Для визначення йонів Феруму (III) рекомендують 1,10-фенантролін, з яким він утворює яскраво-червоний комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, стабільний при рН

4-5. Абсорбційний максимум становить 510-520 нм, чутливість методу - 0,1 мкг/мл [16]. Попередньо йони Феруму (III) з використанням відновлюючих речовин, наприклад, гідроксиламіну або свіжоприготованої аскорбінової кислоти.

Методи абсорбційного аналізу є чутливими (до 10^{-6} моль/дм³) та вибірковими. Сама процедура аналізу відносно недовга за часом. До недоліків можна віднести постійний моніторинг кислотності розчину, а також можливість впливу забарвлених аквакомплексів інших йонних форм металів, особливо у техногенному середовищі (сполуки Кобальту, Нікелю, Купруму, Мангану).

Методи абсорбційної спектроскопії широко використовують у екологічних, санітарно-гігієнічних дослідженнях, для оцінки якості продуктів харчування, питної води та фармацевтичних препаратів [13].

Методи спектрометрії (атомно-абсорбційна спектроскопія – ААС, спектрометрія індуктивно зв'язаної плазми – ICP-OES) дозволяють визначати слідові кількості різних форм металів, зокрема Ферума. Вони є дуже чутливими та експресними [16].

Електрохімічні методи (потенціометрія, кондуктометрія, кулонометрія, вольтамперометрія) застосовуються для визначення різних форм Феруму у водних системах, вони характеризуються статистичною відтворюваністю та можуть бути виконані у автоматичному режимі [6].

РОЗДІЛ 3

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз параметрів чутливості аналітичних реакцій здійснювали з використанням солей Ферум (II) сульфату гептагідрату та Ферум (III) сульфату гептагідрату, з яких готували стандартні розчини з концентраціями йонів $10,0$; $1,0$; $0,2$ та $0,1$ мг Феруму (II) та Феруму (III) (або Fe^{3+}) на 1 л розчину. Для утворених розчинів розраховували величину граничних концентрацій. Так, для $C_{\text{гран}} 1:1000$ значення масової концентрації йону Феруму становить $0,001$ г/л або $1,0$ мг / . Отже, на першому етапі готували розчини солей Феруму⁺ 10 мг/, а потім розводили $\text{H}_2\text{O}_{\text{dist}}$ до необхідних показників $C_{\text{гран}}$ (табл. 1, Додаток А).

Концентрація $0,1$ мг/дм³ обумовлена вимогами ДСанПіН 2.2.4-171-10, що регламентують вміст загального Феруму для води різних видів питної води [8].

Воду річок відбирали з р. Десна та Стрижень у жовтні -листопаді 2025 р. Воду питну централізованого водопостачання (ЦВП) відбирали з декількох водонапірних станцій водогону м. Чернігова за рекомендаціями ДСанПіну 171-10 [10]. Проби поверхневих вод та водопровідної води ЦВП м. Чернігова відбирали на основі рекомендацій Малини В.В. та ін [20].

Відбір проб води з відкритих водойм (ставків та річок) регламентується ДСТУ ISO 5667–1–2003; ДСТУ ISO 5667–2–2003; ДСТУ ISO 5667–4–2003 [11]. Зокрема, воду відбирають на глибині $0,5$ – 1 м від поверхні водойми, на відстані 1 – 2 м від берега. В неглибоких вододжерелах проби відбирають на глибині 10 – 15 см від дна. Відбір проб питної води з водопроводів здійснювали згідно ДСТУ ISO 5667–4–2003 [11].

Показники чутливості якісних реакцій для виявлення сполук Феруму (II) визначали за допомогою реагентів калію гексаціаноферат (III) та реактивом

Чугаєва. Амоніачне середовище (рН 10-10,5) при проведенні реакції Чугаєва створювали шляхом внесення 25% розчину технічного амоніаку.

Визначення відкриваного мінімуму якісних реакцій на вміст йонів Феруму (III) виконували за допомогою реактивів калію гексаціаноферату (II), калію роданіду та калію йодиду. Кислотність середовища при проведенні реакцій (рН 1-2) створювали шляхом внесення відповідної кількості 20% розчину сульфатної кислоти.

Для корегування методів знезалізнення створювали стандартний розчин з концентрацією йонів Феруму (III) 10 мг/л. Для цього 24 мг солі Ферум (II) гептагідрату розчиняли у 100 мл водопровідної води, потім додавали по краплях 10% розчин натрію гідроксиду та доводили рН до значення природної води (рН 7,3-7,4) та доводили до мітки у мірній колбі на 500 мл. Для контролю рН використовували рН-метр ADWA-1000.

Для визначення величини знезалізнення модельного розчину зразок води об'ємом 200 мл кип'ятили протягом 15 та 30 хв, охолоджували та у отриманих зразках визначали йонів Fe^{3+} за допомогою його стандартних розчинів Fe^{3+} (10,0; 1,0; 0,2 та 0,1 мг/дм³) та за допомогою реактивів калію гексаціаноферату (II), калію роданіду та калію йодиду.

На останньому етапі на основі стандартних розчинів Феруму (III) вивчали здатність активованого вугілля до абсорбції Ферум (III) гідроксиду. Для цього до 100 мл стандартного розчину додавали 1 таблетку активованого вугілля і перемішували утворений розчин протягом 1 та 2 годин. Потім воду відфільтровували за допомогою обеззолених фільтрів «червона стрічка» та визначали в ній вміст йонів Феруму (III) за допомогою реагентів калію гексаціаноферату (II) та калію роданіду.

РОЗДІЛ 4

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

4.1. Оцінка чутливості аналітичних реакцій ідентифікації сполук Феруму (II) та Феруму (III) у їх стандартних розчинах.

Слід відмітити, що в природних системах Ферум знаходиться як у двовалентній формі (наприклад, білки гемоглобін та міоглобін), так й і у трьохвалентній – цитохроми, фермент каталаза тощо, то у природних водах основна частина приходить на його окиснену форму, т.т. Fe^{3+} . Проте у природних системах та у різних видах питної води Ферум існує у обох формах ступеня окиснення як у йонних формах, так й у вигляді гідрогенкарбонатів, може випадати в осад у формі ферум (III) гідроксиду, у вигляді карбонатних сполук, а також утворювати комплексні сполуки з органічними складовими води та ґрунтів (гумати ґрунтових вод, амінокислоти та органічні кислоти як продукти обміну гідробіонтів) [37].

Слід відмітити, що органічна складова (гумінові і фульвокислоти), а також величина рН [38] суттєво впливають на швидкість окиснення Феруму (II) у Ферум (III).

Одже, при створенні аналітичної експрес-системи ідентифікації та кількісної оцінки сполук Феруму виконували якісні дослідження аналіз на вміст Феруму (II) та (III) приготованих стандартних розчинах (табл. 3.1.). Для пригнічення гідролітичних процесів в розчин додавали 10% розчин сульфатної кислоти до рН 1-1,5.

На першому етапі нами були виконані аналітичні реакції з розчинами Fe^{2+} у концентрації 1,0 мг/л. При цьому концентрація реагентів становила 0,1 моль/л. Встановлені візуально слабкі кольорові зміни у розчинах. Робимо висновок про недоцільність застосування 0,1 М реагентів при аналізі зразків питної води [25].

Необхідною складовою визначення відкритого мінімуму є $V_{\min}$ – мінімальний об'єм гранично розведеного розчину. Показана недоцільним застосування методу крапельного аналізу при використанні досліджуваного розчину у об'ємі 1 краплини (0,02-0,05 мл в залежності від вимірювального посуду). Нами встановлено, що оптимальним є використання об'єму 0,5 мл, що є граничним між крапельним та пробірковим методом аналізу та дозволяє побачити зміну кольору розчину у пробірках з об'ємом 2-3 мл розчину.

Таким чином, для проведення дослідження у пробірку вносимо 0,5 мл досліджуваного розчину та 0,05 мл реактиву (для кислого значення рН вносимо по 0,05 мл 25% розчину амоніаку технічного або 20% розчину сульфатної кислоти).

4.1.1. Оцінка меж визначення якісних реакцій на вміст Феруму (II).

Показано (Розділ 3), що для оцінки чутливості аналітичних реакцій та кількісної оцінки використовують такі показники як граничне розведення (Стран) та мінімальний об'єм гранично розведеного розчину ($V_{\min}$), які дозволяють розрахувати відкритий мінімум. Зазвичай у якісному аналізі застосовують аналітичні реагенти з концентрацією 0,5-3,0 моль/дм³. В даному дослідженні нами були проведенні дослідження чутливості для 0,1 та 0,5 М розчинів аналітичних реагентів (для визначення йонів Fe^{2+} нами були використані реактиви калію гексаціаноферат (III) та диметилглюксим).

При аналізі стандартних розчинів Феруму (II) з концентрацією 0,5 моль/л реактиву $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ синьо-зелене забарвлення розчину спостерігається у розчинах з концентрацією йонів 10,0 та 1,0 мг/дм³ (рис. 4.1).

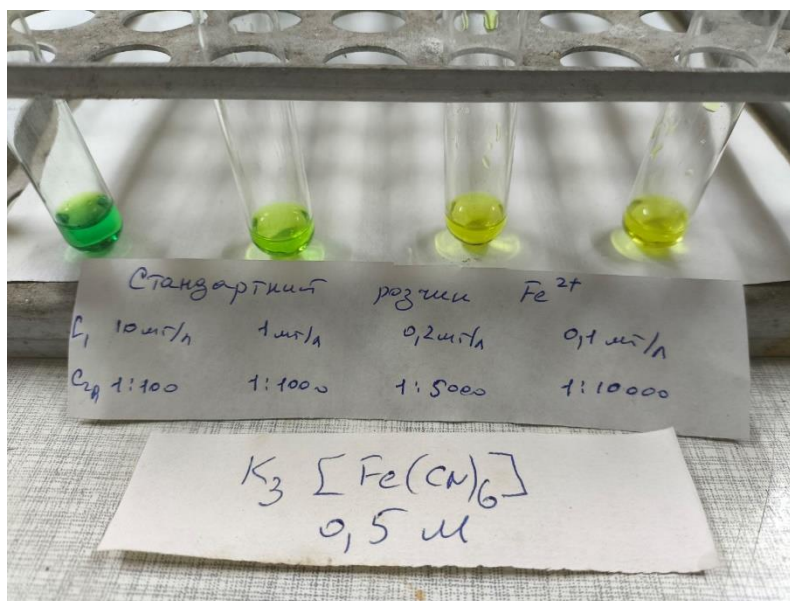


Рис. 4.1. Відкриваний мінімум йонів Феруму (II) реактивом калію гексаціаноферату (III) (0,5 M)

При зменшенні концентрації Феруму (II) до 0,2 та 0,1 мг/ відмічено жовте забарвлення розчину, що пов'язане з кольором розчину самого реагенту калію гексаціаноферату (III).

Таким чином, для 0,5 M розчину калію гексаціаноферату (III) мінімальне значення концентрації йонної форми Феруму (II) складає 1,0 мг/дм³, а V гран становить 1:1000 (табл. 3.1). За цими даними розрахована величина відкриваного мінімуму:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot 5 \cdot 10^5 = 1 \cdot 5 \cdot 10^5 / 1000 = 50 \text{ (мкг)}.$$

На наступному етапі виконували якісні реакції Феруму (II) з 0,1 M розчином калію гексаціаноферату (III) (рис. 4.2.):

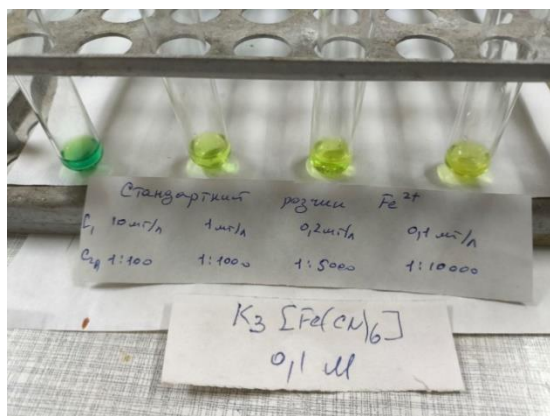


Рис.4.2. Відкриваний мінімум Феруму (II) реактивом калію гексаціаноферату (III) (0,1 М)

Показано, що синьо-зелене забарвлення розчину має місце лише у пробі з його максималною концентрацією - 10,0 мг/л.

Робимо висновок, що відкриваний мінімум речовини залежить не лише від концентрації визначаємої речовини та об'єму розчину, а й від концентрації реактиву. Нами рекомендовано мінімальне значення молярної концентрації 0,5 моль/л.

Розраховане значення відкриваного мінімуму (m) для 0,1 М розчину калію гексаціаноферату (III) складає:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot 5 \cdot 10^5 = 1 \cdot 5 \cdot 10^5 / 100 = 500 \text{ (мкг)}.$$

При проведенні якісних реакцій розчинів Феруму (II) з 0,5 М розчином реактиву диметилгліоксим рожево забарвлення розчину відмічаємо лише при концентрації йонів Феруму (II) 10,0 мг/л (рис. 4.3.), а усі інші проби залишаються без змін:

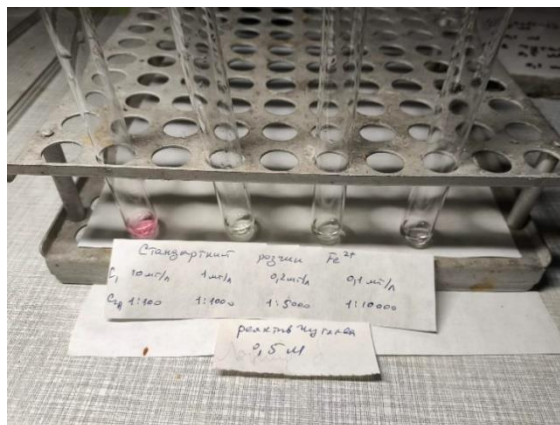


Рис.4.3. Відкриваний мінімум йонів Феруму (II) реактивом диметилгліоксим (0,5 М).

На основі отриманих даних нами розраховано величину відкриваного мінімуму для даної реакції:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot 5 \cdot 10^5 = 1 \cdot 5 \cdot 10^5 / 100 = 500 \text{ (мкг)}.$$

При проведенні якісних реакцій стандартних розчинів Феруму (II) з 0,1 М розчином диметилгліоксиму рожеве забарвлення розчину також спостерігаємо лише у розчинах з максимальною концентрацією йонів Феруму (II) - 10,0 мг/л (рис. 4.4.):

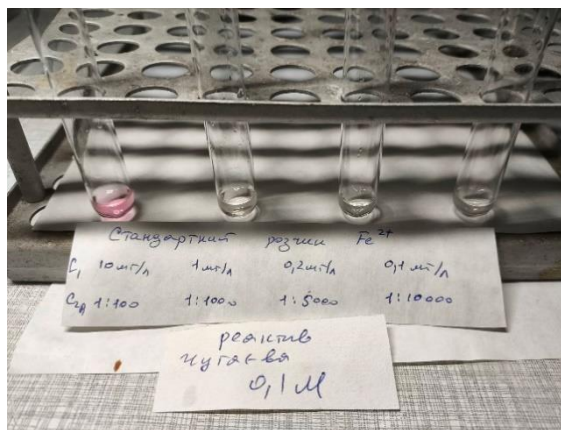


Рис.4.4. Відкриваний мінімум йонів Феруму (II) реактивом диметилгліоксим (0,1 М).

Величина відкриваного мінімуму для даної реакції становить:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot 5 \cdot 10^5 = 1 \cdot 5 \cdot 10^5 / 100 = 500 \text{ (мкг)}.$$

Таким чином, застосування реагенту диметилгліоксиму встановлено, що чутливість даної реакції також залежить від концентрації реагенту. Для якісного визначення йонів Феруму (II) пропонуємо використовувати реагенту концентрації 0,1 моль/л.

4.1.2. Відкриваний мінімум якісних реакцій на вміст Феруму (III) та його характеристика.

Для характеристики чутливості реакцій ідентифікації йонів Феруму (III) були використані реагенти калію гексаціаноферат (II), калію роданід та калію йодид у молярних концентраціях 0,5 моль/л та 0,1 моль/л.

Дослідження контрольних розчинів Феруму (III) Fe^{3+} з 0,5 та 0,1 М розчином калію гексаціаноферату (II) синє забарвлення розчину відмічено

лише у розчинах з концентрацією йонів Феруму (III) 10,0 та 1,0 мг/дм³ (рис. 4.5.-4.6.):

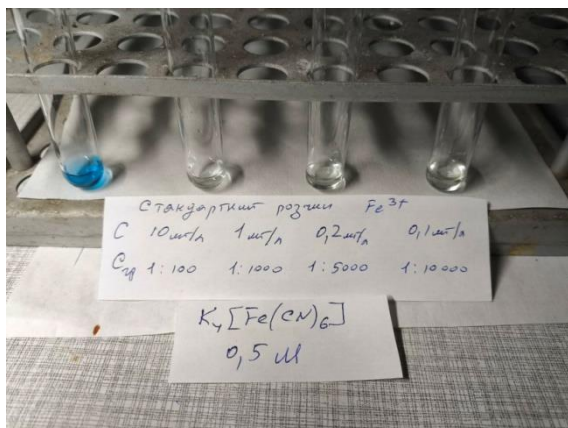


Рис.4.5. Відкриваний мінімум йонів Fe³⁺ реактивом K₄[Fe(CN)₆] (0,5 M)

При проведенні якісних досліджень нами відмічено лише різницю у інтенсивності кольору розчину 1 (вміст йонів ферума (III) 10 мг/дм³), що обумовлено зменшенням концентрації калію гексаціаноферат (II) з 0,5 до 0,1 моль/л (рис. 4.6.):

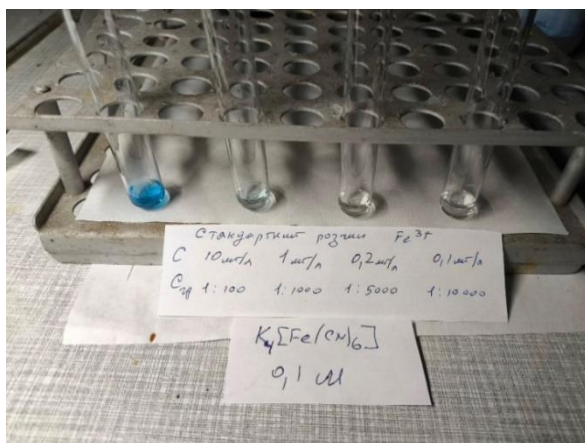


Рис.4.6. Відкриваний мінімум йонів Феруму (III) реагентом калію гексаціаноферату (II) (0,1 M).

Таким чином, при проведенні якісних реакцій на вміст йонів Феруму (III) за допомогою реактиву калію гексаціаноферату (II), мінімальне значення концентрації Феруму (III) повинно становити 10,0 мг/дм³ (С_{гран} становить

1:100 (табл. 3.1) для обох концентрацій реагенту. При цьому відкриваний мінімум не залежить від концентрації самого реагенту та становить 500 мкг:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot 5 \cdot 10^5 = 1 \cdot 5 \cdot 10^5 / 100 = 500 \text{ (мкг)}.$$

Реакції ідентифікації йонів Феруму (III) реактивом калій роданіду (рис. 4.7.-4.8.) показують залежність відкриваного мінімуму від концентрації калію роданіду:

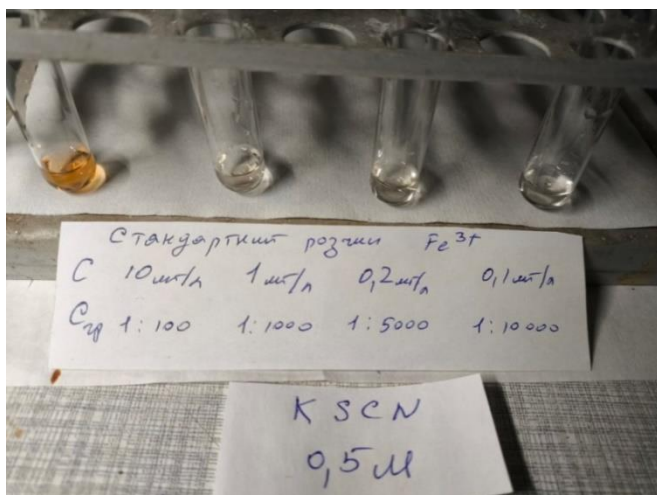


Рис.4.7. Відкриваний мінімум йонів Феруму (III) реактивом калій роданід (0,5 M)

Встановлено, що при використанні калію роданіду в концентрації 0,5 моль/л (рис.7) зміну забарвлення розчину є лише у пробі з максимальним вмістом Феруму (10,0 мг/л). При використанні 0,1 M розчину даного реактиву (рис. 4.8.) зміни кольору для 1-го розчину не відмічаємо, що свідчить про низьку чутливість калію роданіду у даній концентрації, особливо для розчинів з загальним вмістом Феруму менш ніж 10,0 мг/л.

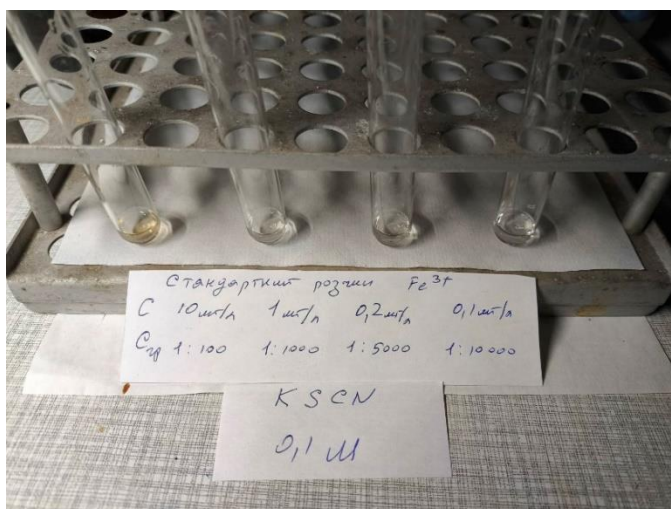


Рис.4.8. Відкритий мінімум йонів Феруму (III) реагентом калій роданід (0,1 моль/л).

Слід відмітити, що було проведення дослідження чутливості якісної реакції на вміст сполук Феруму (III) з використанням 0,1 та 0,5 М розчинів калію йодиду. Вибір реагенту пов'язаний з більшим значенням стандартного редокс-потенціалу системи Fe^{3+}/Fe^{2+} (+0,77 В) у порівнянні з редокс-потенціалом системи йоду (+0,54 В). Для підвищення чутливості даної реакції була приготована амілозна фракція крохмалю.

Показано, що при використанні 0,5 М розчину калію йодиду характерне забарвлення розчину (рис. 4.9.) є лише у пробі з максимальним вмістом Феруму (10,0 мг/л)³:

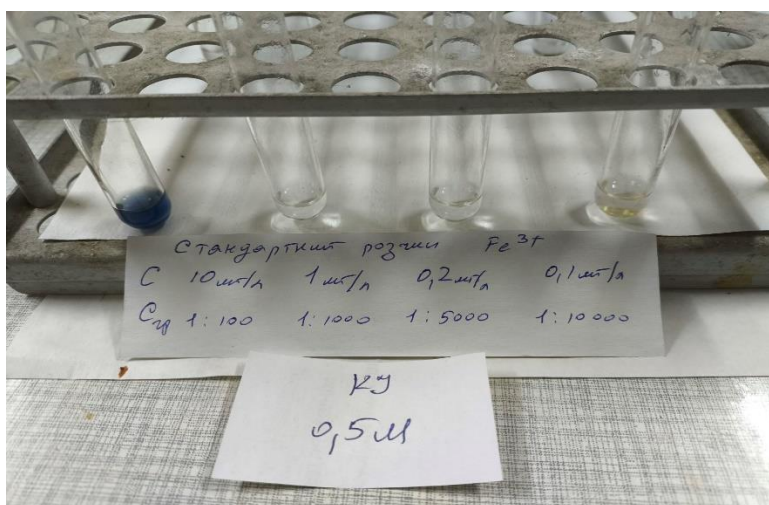


Рис.4.9. Відкриваний мінімум йонів Феруму (III) реактивом калій йодид (0,5 M)

Характерно, що відкриваний мінімум даної реакції залежить від концентрації реагенту та становить 500 мкг:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot 5 \cdot 10^5 = 1 \cdot 5 \cdot 10^5 / 100 = 500 \text{ (мкг)}.$$

Слід відмітити, що при зменшенні концентрації реактиву калію йодиду з 0,5 до 0,1 моль/л знижується чутливість реакції, що призводить до негативного результату. Це підтверджує відсутність синього забарвлення розчину після додавання амілозної фракції крохмалю.

Таким чином, при використанні як реагенту для ідентифікації сполук Феруму (III) калію йодиду оптимальною є його концентрація 0,5 моль/л.

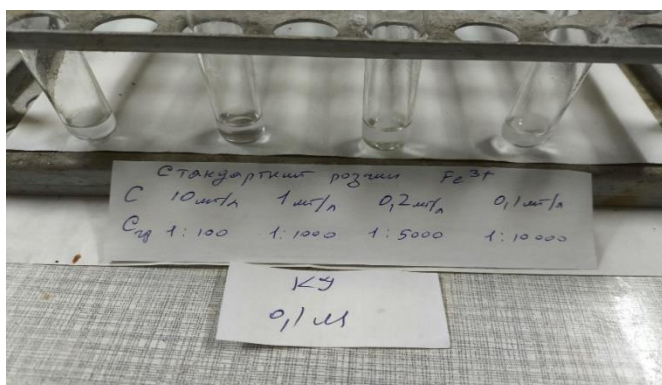


Рис.4.10. Відкриваний мінімум йонів Феруму (III) реактивом калію йодид (0,1 M)

Робиться висновок, що для оцінки відкриваного мінімуму, як основного показника чутливості аналітичних реакції важливу роль відіграють як концентрація самого реагента та мінімальний об'єм гранично розведеного розчину (Додаток Б, табл. 2).

4.2. Створення системи якісного хімічного експрес-аналізу для ідентифікації та оцінці кількісного вмісту сполук Феруму у водному середовищі.

Показано, що форми знаходження Феруму у природних водах суттєво залежать від температури, кислотності середовища, комплексоутворювачів, вмісту розчиненого кисню [37]. Наприклад, у нейтральному середовищі з вмістом кисню більше 7,0-8,0 мг/л сполуки Феруму (III) є більш стабільними, а вміст двовалентної форми може складати 0,2-0,7% від загального вмісту [40].

Таким чином, для створення аналітичної тест-системи для виявлення сполук Феруму рекомендується 1,0 мл досліджуваної води, 0,2 мл 1,0 М розчину калію йодиду та 0,1 мл свіжоприготованої амілозної фракції крохмалю. Вибір реактиву обумовлений його низькою чутливістю до змін рН природного середовища. Але, враховуючі наявність у природних водах водонерозчинних форм Ферума (гідроксиди, карбонати, основні солі) рекомендуємо підкислювати зразки води сульфатною кислотою до утворення лише його йонних форм (рН 1-2).

Для дослідження поверхневих річкових вод використовували воду р. Десна та Стрижень, що протікають в межах м. Чернігова. Дослідження на вміст сполук Феруму проводили із використанням 1,0 М розчину калію йодид. Показано, що позитивні проби мають місце лише у розчинах з вмістом Феруму (III) з концентрацією 10,0 (проба 1) та 1,0 мг/л (проба 2)(рис. 4.11.-4.12.):

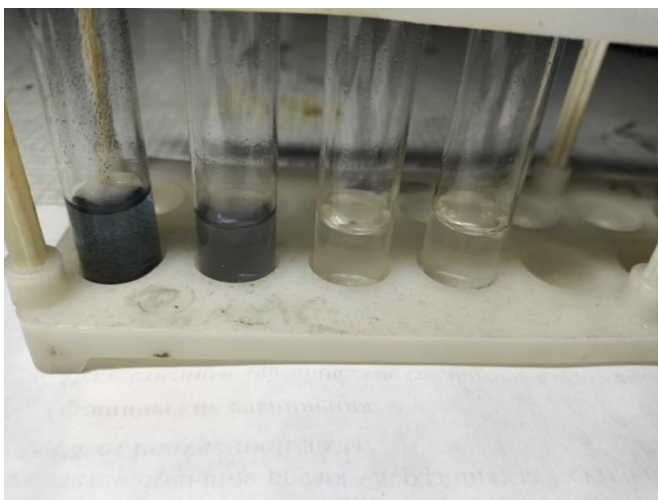


Рис.4.11. Візуальна колориметрія реакції ідентифікації йонів Феруму (III) реактивом калію йодид (проба 1 – стандартний розчин Fe^{3+} 1.0 мг/дм³; проба 2

– стандартний розчин Fe^{3+} 0,2 мг/дм³; проба 3 – р. Десна; проба 4 – р. Стрижень).

Цікаво, що зразки річкової води не дають позитивної реакції і, враховуючі що зразок 2 має концентрацію Феруму (ІІІ) 0,2 мг/дм³, вважаємо, що вміст загального Феруму у поверхневих водах р. Десна та Стрижень не перевищує допустимих норм та становить менш 0,2 мг/дм³ ($\text{ГДК}_{\text{Fe/ГП}} < 0,3 \text{ мг/дм}^3$).

Представлена аналітична тест-система, на нашу думку, підтверджує якість води річок Десни та Стрижню, а вміст загального Феруму не перевищує допустимих норм згідно екологічним нормативам.

Також було проведено аналіз питної води з водогону м. Чернігова. Було відібрано зразки води з району ТЦ «Епіцентр» та у науково-дослідній лабораторії кафедри хімії, технологій та фармації НУЧК імені Т.Г. Шевченка. Встановлено (рис. 4.12.) про відповідність зразків води санітарно-гігієнічним вимогам [10], а вміст загального Феруму не перевищує 0,2 мг/л:

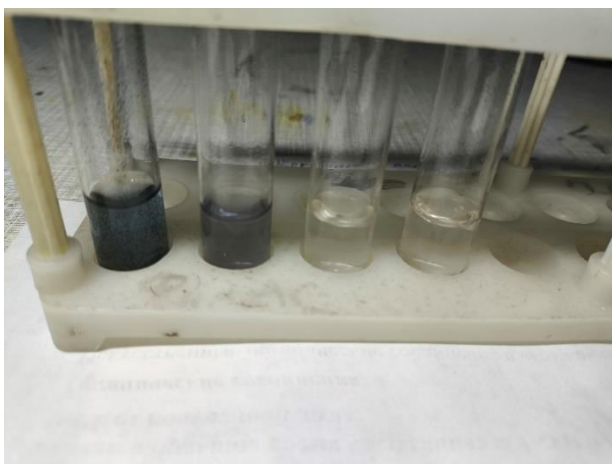


Рис.4.12. Візуальна колориметрія реакції ідентифікації йонів Феруму (ІІІ) реактивом калію йодид (проба 1 – стандартний розчин Fe^{3+} 1,0 мг/дм³; проба 2 - стандартний розчин Fe^{3+} 0,2 мг/дм³; проба 3 – ТЦ «Епіцентр»; проба 4 – НДЛ НУЧК імені Т. Г. Шевченка).

4.3. Застосування методу комплексометричного титрування для оцінки якості питної води за вмістом загального Феруму .

Для оцінки якості питної води м. Чернігова нами була виконана спроба комплексонометричного визначення сполук Феруму (III) по реакції з сульфосаліциловою кислотою, оскільки це регламентується нормативними документами [8,10].

Для цього зразок питної води об'ємом 100 мл був підкислений 10% сульфатною кислотою до рН 1,5, додано по 5 мг персульфату амонію та сульфосаліцилової кислоти. За методикою повинна утворитись сполука рожевого кольору. Утворений розчин відтитровується 0,001 н розином трилону Б до зміни забарвлення з рожевого до жовтого. Проте, при дослідженні зразків питної води м. Чернігова встановлено, що кольорових змін в розчині ані при додаванні сульфосаліцилової кислоти, ані при додаванні трилону Б не спостерігається.

Робиться висновок, що для дослідження питної води використання комплексонометричного методу визначення вмісту сполук Феруму (III) є недоцільним внаслідок недостатньої чутливості даної реакції.

4.4. Оцінка чутливості реакції ідентифікації та кількісного визначення сполук Феруму (III) з сульфосаліциловою кислотою

Враховуючи вищезгадане (п.4.3.), була поставлена задача оцінити межу визначення реакції сполук Феруму (III) з сульфосаліциловою кислотою.

Для цього були проведені якісні реакції з використанням стандартних розчинів сполук Феруму (III) у концентраціях 10,0; 5,0; 2,0; 1,0 та 0,5 мг/л та розчинів сульфосаліцилової кислоти у концентраціях 0,5, ,0 та 3,0 моль/л. Отримані розчини були досліджені на фотоколориметрі КФК-2 при довжині хвилі 540 нм, визначені значення їх оптичної густини та побудовані графіки залежності оптичної густини від концентрації реагенту.

Встановлено (рис. 4.4.1.-4.4.3), що в незалежності від концентрації реагенту залежність оптичної густини від концентрації йонів Феруму (III) у

воді наближається або є близькою до закону Бугера-Ламберта-Бера для концентрацій Феруму (III) 10,0; 5,0 та 2,0 мг/л.

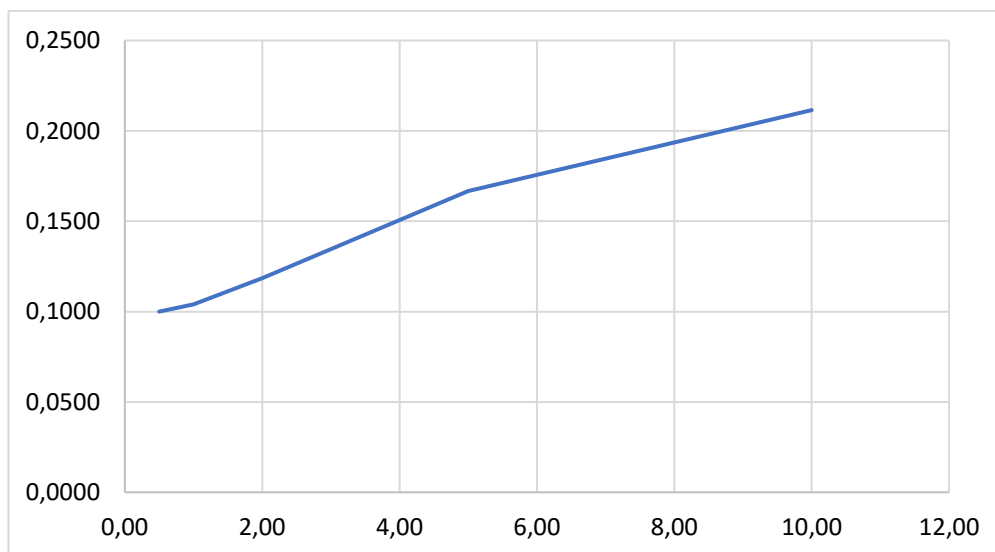


Рис.4.4.1. Залежність оптичної густини розчину від концентрації йонів Феруму (III), 0,5 М розчин сульфосаліцилової кислоти

Для менших концентрацій (0,5 та 1,0 мг/л) залежності не мають лінійного характеру. Також відмічаємо, що кут нахилу кривих до осі x має мінімальне значення для 3,0 М розчину сульфосаліцилової кислоти, а найбільш наближене до вимог законів світлопоглинання – для її 1,0 М розчину. В той же час для 0,5 М розчину реагенту характерним є невеликий перегіб прямої у точці 5,0 мг/л йонів Феруму.

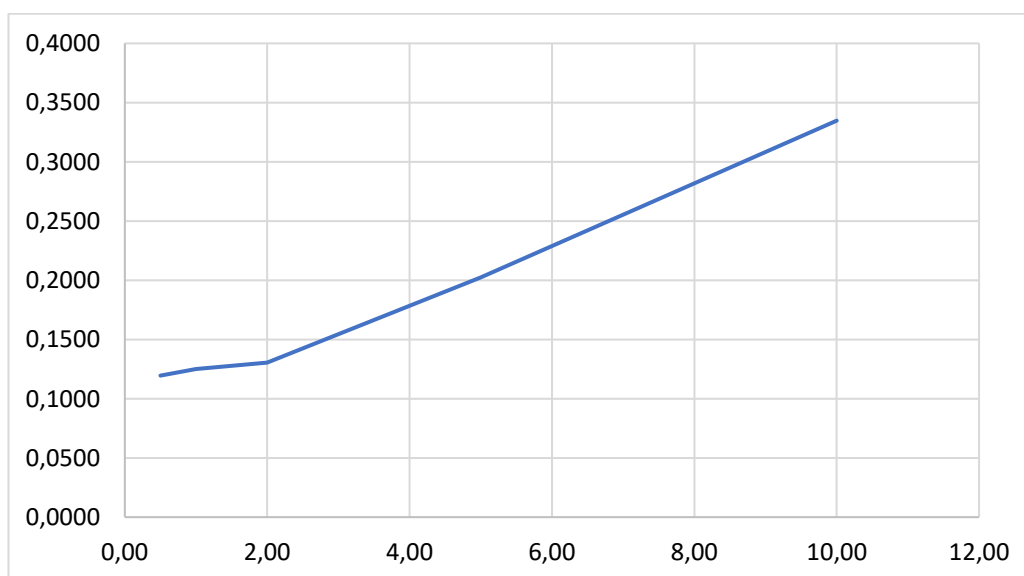


Рис.4.4.2. Залежність оптичної густини розчину від концентрації йонів Феруму (III), 1,0 М розчин сульфосаліцилової кислоти

Отже, для визначення невеликих концентрацій йонів Феруму у водних системах рекомендуємо застосування 1,0 М розчину реагенту – сульфосаліцилової кислоти, але, як у інших випадках нелінійних характер залежності оптичної густини від концентрації для значень 0,5 та 1,0 мг/л підтверджує думку про недоцільність застосування даного реактиву для аналіз поверхневих вод та питної води, оскільки допустимі показники вмісту загального Феруму становлять 0,2 мг/л (ДСанПін 177.10) та 0,3 мг/л (ГДК ГП).

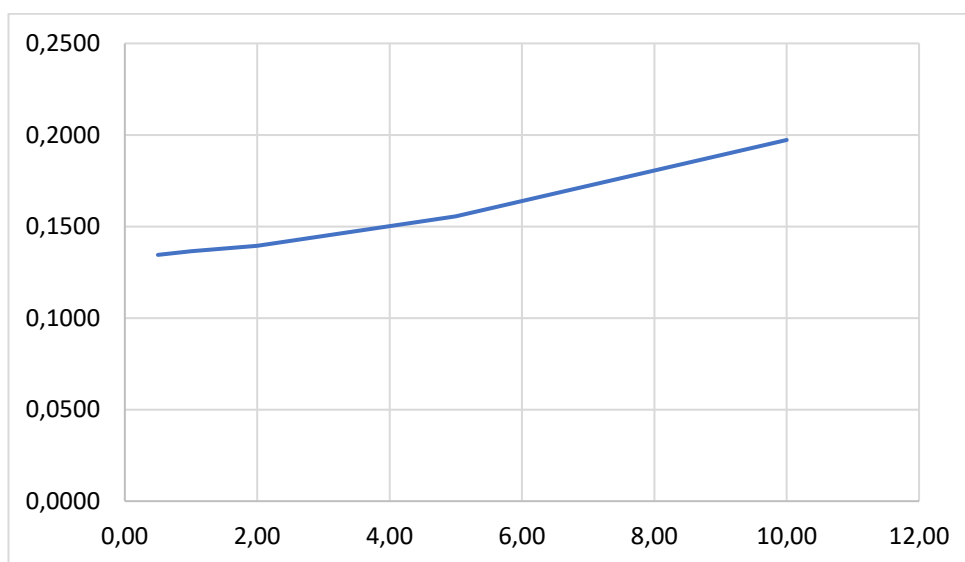


Рис.4.4.3. Залежність оптичної густини розчину від концентрації йонів Феруму (III), 3,0 М розчин сульфосаліцилової кислоти

Вважаємо, що використання сульфосаліцилової кислоти в якості реагенту на сполуки Феруму (III) є доцільним для водних систем з вмістом сполук Феруму більше 1,0 мг/л, що, як вже відмічено, є неприпустимим для питної води та поверхневих вод річок, озер, ставків тощо.

Слід відмітити, що використання більш концентрованих розчинів даного реагенту (3,0 моль/л) (рис.4.4.3) характеризується найменшим кутом нахилу

прямої до осі x , що свідчить про невідповідність показників законам світлопоглинання.

Таким чином, встановлено, що оптимальною концентрацією реагенту – сульфосаліцилової кислоти для ідентифікації та кількісного визначення сполук Феруму (III) є 1,0 М розчини, а мінімальне значення відповідності оптичної густини розчину закону Бугера-Ламберта-Бера відповідає 2,0 мг йонів Fe^{3+} /л.

ВИСНОВКИ

1. Дослідження параметрів чутливості аналітичних реакцій виявлення йонів Fe^{2+} реактивом калію гексаціаноферату (III) показало залежність відкриваного мінімуму від мінімального об'єму гранично розведеного розчину та концентрації самого реактиву.
2. При проведенні якісних реакцій на вміст сполук Феруму (III) реагентом калію гексаціаноферат (II) мінімальне значення масової концентрації Феруму у воді становить $10,0 \text{ мг/дм}^3$ для обох варіантів концентрацій реагенту, а відкриваний мінімум не залежить від концентрації реагенту. При застосуванні в якості реагентів калію роданіду та калію йодиду для оцінки відкриваного мінімуму реакції рекомендуємо використання $0,5 \text{ М}$ розчину.
3. Найбільшою чутливістю щодо ідентифікації йонних форм Феруму характеризується реактив калію гексаціаноферат (III), який у концентрації $0,5 \text{ моль/дм}^3$ дозволяє визначати $1,0 \text{ мг}$ сполук Fe^{2+} у розчині.
4. При аналізі поверхневих річкових вод та води комунально-побутового призначення рекомендується мінімальна концентрація аналітичних реагентів $0,5 \text{ моль/л}$, а мінімальний об'єм гранично розведеного розчину - $0,5 \text{ мл}$.
5. На основі розробленої аналітичної тест-система щодо ідентифікації сполук Феруму робиться висновок про відповідність досліджуваних зразків води річок Десни та Стрижень, а також питної води м. Чернігова санітарно-гігієнічним та екологічним нормативам.
6. Для дослідження питної води використання комплексометричного методу визначення вмісту сполук Феруму (III) є недоцільним внаслідок недостатньої чутливості даної реакції.
7. Для визначення невеликих концентрацій йонів Феруму у водних системах рекомендуємо застосування $1,0 \text{ М}$ розчину реагенту – сульфосаліцилової кислоти, але, як у інших випадках нелінійних характер залежності оптичної густини від концентрації для значень його концентрації $0,5$ та $1,0 \text{ мг/л}$ підтверджує думку про недоцільність застосування даного реактиву для аналізу поверхневих вод та питної води на вміст даного металу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Активність трансаміназ в організмі прісноводних риб за дії йонів заліза / [О.О. Рабченюк, В.Я. Бияк, В.О. Хоменчук, В.З. Курант] // Наукові записки ТНПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Біологія. 2016. №1 (65). С. 130-134.
2. Болотов В.В., Свєчнікова О.М., Колісник С.В., Жукова Т.В. та ін. Аналітична хімія: навч. посіб. Харків:Вид-во НВУ; Оригінал, 2004. С.83-98.
3. Вплив заліза у воді на організм. URL: https://ziko.com.ua/ochischennya-vodi-article-ochyshchennya-vody-vid-dvovalentnoho/?SrsId=afmboorocqhcezhrciiniz4qnteg8_c1jn2vuce5cbqqweol_B4n1Wg9.
4. Вплив підвищених концентрацій йонів Fe^{3+} на вміст фосфоліпідів в окремих тканинах прісноводних риб // [Рабченюк О.О., Хоменчук В.О., Далєвський В.М., Курант В.З.] // Матеріали ІХ Міжнародної іхтіологічної науково - практичної конференції «Сучасні проблеми теоретичної і практичної іхтіології». Одеса, 2016. С. 221-224.
5. Герасимова В.І., Смольський О.С. Критерії якості та безпеки природних вод та аналітичні методи їх оцінки. *Крок у науку: дослідження у галузі природничо-математичних дисциплін та методик їх навчання*: Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю студентів, аспірантів і молодих учених (20 листопада 2024 р., м. Чернігів). Чернігів: НУЧК імені Т. Г. Шевченка, 2024. С. 38-39.
6. Гусєва, В. П. Електрохімічний аналіз: навчальний посібник. Одеса: ОНУ, 2020. 193 с.
7. Гусєва, В. П. Кількісний аналіз металів: навчальний посібник. Одеса: ОНУ, 2019. 221 с.
8. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Наказ

- Міністерства охорони здоров'я України
- 12.05.2010 N 400 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>.
9. Дороніна, І. М. Аналітична хімія: практикум. Львів: ЛНУ, 2018. 256 с.
10. ДСанПіН 2.2.4-171-22: Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною/ URL: <https://www.drs.gov.ua/wp-content/uploads/2022/05/2042.pdf> С.6-10.
11. ДСТУ ISO 5667-4:2003 Якість води. Відбирання проб. Частина 4. Настанови щодо відбирання проб із природних та штучних озер. https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=.
12. ДСТУ 4808:2007 Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. URL: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=53159.
13. Дьяків С. І. Аналітична хімія: підручник. Київ: Вища школа, 2017. 408 с.
14. Дьяків С.І., Підручна Л.І. Аналітична хімія. Київ: Вища школа, 2017. 320 с.
15. Залізо у воді. Чим небезпечне великий вміст заліза у воді? URL: <https://himanaliz.ua/uk/zalizo-u-vodi/>.
16. Краснова, Л. А. Сучасні аналітичні методи. Харків: ХНУ, 2021. 274 с.
17. Краснова Л. А. Хімія довкілля. Харків: ХНУ, 2020. 312 с.
18. Краснова Л.А., Рибалко І.І. Класичні методи кількісного аналізу. Дніпро: ДНУ, 2020. 112 с.
19. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія: навч. посіб. Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2001. 297 с.
20. Малина В.В., Лясота В.П, Гришко В.А. Фізичні, хімічні та біологічні показники якості води: метод. вказівки . Біла Церква, 2014. С. 7-8.
21. Мельниченко О.В. Вплив спалювання вугілля на хімічний склад атмосферного повітря. *Проблеми екології*. 2018. №4. С. 22-28.
22. Мельниченко О.В. Форми існування металів у природному середовищі. *Екологічна безпека*. 2019, №2. С. 14-20.

23. Мельниченко О.В. Екологічний моніторинг важких металів у довкіллі. Чернігів: ЧНТУ, 2018. 136 с.
24. Пономаренко І.В., Ткаченко Л.І. Моніторинг важких металів у промислових регіонах України. *Хімія і екологія*. 2021, Т. 28, №3. С. 45-50.
25. Про затвердження Гігієнічних нормативів якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22#Text>.
26. Рабченюк О. О., В.О. Хоменчук, Курант В.З. Вплив підвищення концентрації йонів Fe^{3+} на гематологічні показники коропа та щуки. *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка*. Серія: Біологія. 2015. № 2 (63). С. 28-31.
27. Самойленко В.М. Гравіметричні методи аналізу. Дніпро: ДНУ, 2015. 134 с.
28. Самойленко В.М. Джерела техногенного навантаження на довкілля. Дніпро: ДНУ, 2016. 148 с.
29. Чому залізо у воді може становити загрозу для здоров'я ? URL: <https://akvantis.com.ua/stati-i-obzory/pochemu-vredna-voda-s-vysokim-soderzhaniem-zheleza>.
30. Avenant-Oldewage A. Bioaccumulation of chromium, copper and iron in the organs and tissues of *Clarias gariepinus* in the Olifants River, Kruger National Park / A. Avenant-Oldewage, H.M. Marx. *Water SA*. 2000. Vol. 26. No. 4. P. 569-582.
31. Brewer G.J. Risks of copper and iron toxicity during aging in humans / G.J. Brewer // *Chem. Res. Toxicol.* 2010. Vol. 23. P. 319-326.
32. Bury N. Waterborne iron acquisition by a freshwater teleost fish, zebrafish *Danio rerio* / N.Bury, M. Grosell // *J. Exp. Biol.* 2003b. Vol. 206. P. 3529-3535.
33. Hem I. D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (3rd edn.) United States Geological Survey WaterSupply / I.D. Hem. — United States Government Printing Office, Washington DC, USA. 1989. 2254 p.

34. Canli M. Atli G. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environ. Pollut.* 2003. Vol. 21. P. 129-136.
35. Effects of waterborne nanoiron on medaka (*Oryzias latipes*): antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology / H. Li, Q. Zhou, Y. Wu [et al.]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2009. Vol. 72. P. 684-692.
36. Elimination of adhesiveness in the eggs of shishamo smelt *Spirinchus lanceolatus* using kaolin treatment to achieve high hatching rate in an environment with a high iron concentration / [S. Mizuno, Y. Sasaki, N. Omoto, K. Imada] // *Aquaculture*. 2004. Vol. 242. P. 713-726.
37. Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes at different pH levels / [Jackson T.A., Kipphut G., Hesslein R.H., Schindler D.W.]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 1980. Vol. 37. No. 3. P. 387—402.
38. Fukushima M. Light acceleration of iron (III) reduction by humic acid in the aqueous solution / M. Fukushima, K. Tatsumi. *Colloids Surf.* 1999. Vol. 155. P. 249-258.
39. Lappivaara J. Bioaccumulation and subchronic physiological effects of waterborne iron overload on whitefish exposed in humic and nonhumic water / J. Lappivaara, A. Kiviniemi, A. Oikari. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1999. Vol. 37. P. 196-204.
40. Light-induced redox cycling of iron in circumneutral lakes / [L. Emmenegger, R.R. Schonenberger, L. Sigg, B. Sulzberger]. *Limnol. Oceanogr.* 2001. Vol. 46. P. 49-61.
41. Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron (III)-binding ligands / [K. Barbeau, E.L. Rus, K.W. Bruland, A. Butler]. *Nature*. 2001. Vol. 413. P. 409-413.
42. Stohs S. J. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions / S.J. Stohs, D. Bagchi. *Free Radic. Biol. Med.* 1995. Vol. 18. P. 321-336.
43. Stumm W. Aquatic Chemistry (3rd edn.) / W. Stumm, J. J. Morgan. New York: John Wiley & Sons. 1996. 515 p.

44. The effects of iron, humic acids and low pH on the gills and physiology of brown trout (*Salmo trutta*) / [S. Peuranen, P.J. Vuorinen, M. Vuorinen, A. Hollender]. *Ann. Zool. Fenn.* 1994. Vol. 31. P. 389-396.
45. Transformation of iron species in mixing zones and accumulation on fish gills / [H.C. Teien, O.A. Garmo, A. Atland, B. Salbu]. *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. P. 1780-1786.
46. Wicklund-Glynn A. Cadmium and zinc kinetics in fish: Studies on water-borne ¹⁰⁹Cd and ⁶⁵Zn turnover and intracellular distribution in Minnows, *Phoxinus phoxinus* / A. Wicklund-Glynn. *Pharmacol. Toxicol.* 1991. Vol. 69. P. 485-491.
47. Winterbourn M. J. Aluminum and iron burdens of aquatic biota in New Zealand streams contaminated by acid mine drainage: effects of trophic level / M.J. Winterbourn, W.F. McDuffett, S.J. Eppley. *Sci. Total Environ.* 2000. Vol. 254. P. 45-54.
48. Wood C. M. Homeostasis and toxicology of essential metals / C.M. Wood, A.P. Farrel, C.J. Brauner. *Fish Physiol.* London: Academic Press. 2012. Vol. 31A. 497 p.

ДОДАТОК А

Таблиця 1

Співвідношення між величинами граничних та масових концентрацій
сполук Fe^{2+} та Fe^{3+} у стандартних розчинах

№ розчину	Гранична концентрація (С гран), г/см ³	Масова концентрація (С)			Коефіцієнт розведення розчину
		г/дм ³	мг/дм ³	мкг/дм ³	
1.	1:100	0,01	10,0	10000,0	-
2.	1:1000	0,001	1,0	1000,0	10
3.	1:5000	0,0002	0,2	200,0	50
4.	1:10000	0,0001	0,1	100,0	100

ДОДАТОК Б

Таблиця 2.

Порогові значення межі визначення йонних форм феруму в модельних розчинах

№ з/п	Йонна форма	Реактив	Молярна концентрація, М	Межа визначення (м), мкг
1.	Fe^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0,5	50,0
2.	Fe^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0,1	500,0
3.	Fe^{2+}	реактив Чугаєва	0,5	500,0
4.	Fe^{2+}	реактив Чугаєва	0,1	500,0
5.	Fe^{3+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0,5	500,0
6.	Fe^{3+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0,1	500,0
7.	Fe^{3+}	KSCN	0,5	500,0
8.	Fe^{3+}	KSCN	0,1	500,0
9.	Fe^{3+}	KI	0,5	500,0
10.	Fe^{3+}	KI	0,1	500,0

