

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

І. С. Зайцева, Т. Д. Панайотова, О. О. Мураєва

НЕОРГАНІЧНІ ЗАБРУДНЮВАЧІ ДОВКІЛЛЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальностями
101 – Екологія, 183 – Технології захисту навколишнього середовища)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2023

Зайцева І. С. Неорганічні забруднювачі довкілля: конспект лекцій для здобувачів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальностями 101 – Екологія, 183 – Технології захисту навколишнього середовища / І. С. Зайцева, Т. Д. Панайотова, О. О. Мураєва; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. – 98 с.

Автори:

канд. хім. наук, доц. І. С. Зайцева,
канд. хім. наук, доц. Т. Д. Панайотова,
канд. хім. наук, доц. О. О. Мураєва

Рецензент

С. В. Нестеренко, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 3 від 24.10.2017.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Тема 1 Забруднення довкілля.....	7
1.1 Джерела забруднення.....	7
1.2 Класифікація забруднень довкілля.....	8
1.3 Хімічні перетворення речовин-забрудників в атмосфері та їх екологічні наслідки.....	9
Тема 2 Дисперсні системи.....	15
2.1 Класифікація дисперсних систем.....	16
2.1.1 Суспензії, емульсії, піни, колоїдні розчини.....	19
2.2 Способи одержання гідрофобних колоїдних систем.....	20
2.3 Будова міцел ліофобних золів.....	25
2.4 Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем.....	26
2.5 Седиментація. Седиментаційний аналіз.....	28
2.6 Оптичні властивості дисперсних систем.....	28
Тема 3 Колоїдно-хімічні аспекти та методи очищення природних і стічних вод.....	31
3.1 Поверхневі явища. Поверхнево-активні речовини (ПАР).....	31
Тема 4 Сорбційні процеси.....	36
4.1 Основні поняття. Кількісний опис адсорбції.....	36
4.2 Класифікація адсорбційних процесів.....	37
4.3 Ізотерма адсорбції. Рівняння адсорбції Гіббса, Фрейндліха, Ленгмюра.....	38
4.4 Адсорбція на межі розподілу тверде тіло – рідина.....	43
4.5 Адсорбенти.....	45
Тема 5 Іонна адсорбція з розчинів.....	48
5.1 Особливості іонної адсорбції.....	48
5.2 Іоніти.....	50
5.3 Іонна адсорбція в процесах водопідготовки. Пом'якшення та демінералізація води.....	53
Тема 6 Коагуляція в процесах очищення води.....	54
6.1 Електричні властивості дисперсних систем. Будова подвійного електричного шару (ПЕШ).....	54
6.2 Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем....	58
6.3 Коагуляція ліофобних колоїдних систем.....	58
Тема 7 Коагулянти.....	60
7.1 Прояснення води коагулюванням.....	60
Тема 8 Аналітичні методи визначення неорганічних забрудників довкілля. Титриметричний метод аналізу.....	64
8.1 Сутність титриметричного метода аналізу. Головні визначення.....	64
8.2 Приготування та стандартизація робочих розчинів.....	66
8.3 Розрахунки в титриметричному аналізі.....	67
8.4 Методи встановлення кінцевої точки титрування.....	71

Тема 9 Метод нейтралізації.....	71
9.1 Індикатори в методі нейтралізації.....	74
9.2 Визначення форм карбонатної кислоти.....	79
9.3 Визначення карбонатної твердості води.....	84
9.4 Карбонатна рівновага.....	86
10 Комплексонометричний метод аналізу. Трилонометрія.....	88
10.1 Індикатори в комплексонометрії.....	90
10.2 Визначення загальної твердості води.....	91
10.3 Визначення кальцієвої твердості води.....	93
10.4 Визначення магнієвої твердості води.....	95
Список використаних та рекомендованих джерел.....	97

ВСТУП

Охорона навколишнього середовища перетворилася в глобальну проблему, пов'язану головним чином зі зростанням антропогенного впливу.

Однією з найгостріших екологічних проблем, зумовлених посиленням техногенного впливу на природне середовище є стан атмосферного повітря. Вона включає ряд аспектів. По-перше, охорона озонового шару, необхідна у зв'язку зі збільшенням забруднення атмосфери фреонами, оксидами азоту тощо. По-друге, зростання концентрації CO₂, що відбувається в основному за рахунок згоряння викопного палива, зменшення площ лісів, виснаження гумусового шару і деградації ґрунтів.

У результаті «парникового ефекту» до 30-х років ХХІ століття середня температура приземного шару повітря може підвищитися на $3 \pm 1,5$ °С, причому максимальне потепління станеться в приполярних зонах, мінімальне – біля екватора. Очікується збільшення швидкості танення льодовиків і підняття рівня океану з темпом понад 0,5 см/рік. По-третє, кислотні опади стали істотними компонентами атмосфери. Головна причина кислотних опадів – надходження сполук сірки і азоту в атмосферу при спаленні викопного палива в стаціонарних установках і двигунах транспорту. Кислотні опади завдають шкоди будівлям, пам'ятникам і металевим конструкціям, викликають дигресію і загибель лісів, знижують урожай багатьох сільськогосподарських культур, погіршують родючість ґрунтів, що мають кислу реакцію, і стан водних екосистем. Також актуальним є охорона водних ресурсів. Проблема забруднення та виснаження водних ресурсів викликана зростанням використання води промисловістю, сільським і житлово-комунальним господарствам, з одного боку, і забрудненням водних об'єктів – з іншого. Щорічно людством використовується в середньому до 6 000 км³ води, з них в сільському господарстві близько 3 400, промисловості 2 200, на господарсько-побутові потреби 400 км³. Забруднення багатьох водних об'єктів суші і вод Світового океану досягло небезпечного рівня. Щорічно в океан потрапляє (млн т): 0,2–0,5 отрутохімікатів; 0,1 – хлорорганічних пестицидів; 5–11 – нафти та інших вуглеводнів; 10 – хімічних добрив; 6 – фосфорних сполук; 0,004 – ртуті; 0,2 – свинцю; 0,0005 – кадмію; 0,38 – міді; 0,44 – марганцю; 0,37 – цинку; 1000 – твердих відходів; 6,5–50 – твердого сміття; 6,4 – пластмас. У Північній Атлантиці нафтова плівка займає 2–3 % площі. Найбільш забруднені нафтою Північне і Карибське моря, Перська затока, а також прилеглі до Африки і Америки ділянки, де здійснюється її перевезення танкерним флотом.

Однією з головних екологічних проблем є погіршення стану земельних ресурсів. За історичний час внаслідок вияву прискореної ерозії, та інших негативних процесів людство втратило майже 2 млрд га продуктивних земель.

Комплексна охорона навколишнього середовища здійснюється на рівні підприємств, населених пунктів, регіонів, держав і глобально в масштабах всієї планети. Велика робота ведеться під егідою ООН, з ініціативи якої в 1972 р. створена постійно діюча Програма ООН по довкіллю ЮНЕП (англ. UNEP, United Nations Environment Programme). Програма спрямована на вирішення найгостріших проблем сучасної екологічної кризи (спустелення, деградації ґрунтів, погіршення якості і зменшення кількості прісних вод, забруднення Світового океану).

У навколишньому середовищі, крім необхідних для організмів неорганічних речовин, присутні різноманітні отруйні або чужорідні живим істотам речовини, які зазвичай знаходяться в такій мізерній концентрації, що не здатні заподіяти шкоди живому. Однак в наш час, коли забруднення довкілля стало нормою, а отруйних і чужорідних живим істотам сполук з кожним роком в природі накопичується все більше, ця проблема стає більш ніж актуальною. Зараз хімічне забруднення природного середовища набуває характеру глобальної загрози існуванню людства.

ТЕМА 1 ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ

Під забрудненням навколишнього середовища розуміють надходження в біосферу будь-яких твердих, рідких і газоподібних речовин або видів енергії (теплоти, звуку, радіоактивності і т. п.) у кількостях, що шкідливо впливають на людину, тварин і рослини як безпосередньо, так і непрямим шляхом.

1.1 Джерела забруднення

Джерела забруднення дуже різноманітні: серед них не тільки промислові підприємства і паливно-енергетичний комплекс, але і побутові відходи, відходи тваринництва, транспорту, а також хімічні речовини, які людина цілеспрямовано вводить до екосистеми для захисту рослин від шкідників, хвороби і бур'янів.

Серед інгредієнтів забруднення – тисячі хімічних сполук, важкі метали та оксиди, токсичні речовини та аерозолі. Різні джерела викидів можуть бути однаковими за складом і характером забруднюючих речовин. Так вуглеводні надходять у атмосферу і при спалюванні палива, і від нафтопереробної промисловості, і від газовидобувної промисловості.

Джерела забруднюючих речовин різноманітні, також багаточисельні види відходів і характер їхнього впливу на компоненти біосфери. Біосфера забруднюється твердими відходами, газовими викидами і стічними водами металургійних, металообробних і машинобудівних заводів. Величезної шкоди завдають водяним ресурсам стічні води целюлозно-паперової, харчової, деревообробної, нафтохімічної промисловості.

Розвиток автомобільного транспорту призвів до забруднення атмосфери міст і транспортних комунікацій важкими металами і токсичними вуглеводнями, а постійне зростання масштабів морських перевезень викликало майже повсюдне забруднення морів і океанів нафтою і нафтопродуктами.

Масове застосування мінеральних добрив і хімічних засобів захисту рослин призвело до появи отрутохімікатів в атмосфері, ґрунтах і природних водах, забрудненню біогенними елементами водою, водотоків і сільськогосподарської продукції (нітрати, пестициди і т. п.). При гірських розробках на поверхню землі витягаються мільйони тон різноманітних, найчастіше фітотоксичних гірських порід, що утворюють терикони і відвали, що пилять і горять.

В процесі експлуатації хімічних заводів і теплових електростанцій також утворюються величезні кількості твердих відходів (недогарок, шлаки, золи і т. п.), що складаються на великих площах, вчиняючи негативний вплив на атмосферу, поверхневі і підземні води, ґрунтовий покрив.

1.2 Класифікація забруднень довкілля

Забруднення довкілля поділяють на природні, які викликані якими-небудь природними, часто катастрофічними, причинами (виверження вулканів, селеві потоки тощо), і антропогенні, які виникають у результаті діяльності людини.

Прийнято розрізняти антропогенні забруднювачі, які можуть руйнуватись біологічними процесами та ті, що не піддаються руйнуванню. Перші надходять до природних кругообігів речовин і тому швидко зникають або піддаються руйнуванню біологічними агентами. Другі не включаються до природних кругообігів речовин, а тому руйнуються організмами у харчових ланцюгах.

Антропогенні забруднення за типом походження поділяють на механічні, хімічні, фізичні та біологічні. До механічних забруднень відносять різні предмети у воді й ґрунті, а також тверді часточки різного розміру.

Хімічні забруднення – це різноманітні сторонні штучні хімічні речовини (рідкі, тверді та газоподібні), які утворилися внаслідок хімічної реакції в хімічній, металургійній чи інших галузях господарства. Вони потрапляють у біосферу і порушують встановлені природою процеси кругообігу речовин та енергії.

Фізичні забруднення поділяють на теплові, електромагнітні, радіаційні та світлові, а також шуми, вібрації, що призводять до появи аномалій у житті тварин і розвитку рослин.

Біологічне забруднення – випадкове або пов'язане з діяльністю людини проникнення в експлуатовані екосистеми і технологічні устрої, чужих їм рослин, тварин і мікроорганізмів. Особливо забруднюють довкілля підприємства, які виробляють антибіотики, ферменти, вакцини, сироватки, кормовий білок, біоконцентрати, тобто підприємства промислового біосинтезу в викидах яких присутні живі клітини мікроорганізмів. Мікробіологічне (мікробне) забруднення спричинюється появою незвично великої кількості мікроорганізмів внаслідок масового їх розмноження на антропогенних субстратах або середовищах, які змінилися внаслідок господарської діяльності людини.

Найбільш поширеним є хімічне забруднення. Хімічні речовини-забруднювачі бувають неорганічної та органічної природи – солі важких металів, кислоти, нітрати і нітроти, отруйні газоподібні речовини, феноли, поліхлоровані біфеніли (діоксини і фурани), поліциклічні ароматичні вуглеводні (бензопірен), пестициди, детергенти та багато інших. Наприклад, при спалюванні пластикової тари в довкілля виділяються дуже небезпечні речовини – діоксини. Вони отруйніші навіть за ціанистий калій, до того ж мають здатність накопичуватися в організмі.

1.3 Хімічні перетворення речовин-забрудників в атмосфері та їх екологічні наслідки

Які ж хімічні проблеми виникають в атмосферному повітрі внаслідок забруднення його шкідливими викидами?

Тропосфера – нижній, безпосередньо дотичний з земною поверхнею шар атмосфери. Саме повітрям тропосфери дихають живі організми, волога, що конденсується в тропосфері і випадає з атмосферними опадами, забезпечує людину питною водою, а проникаюче через тропосферу сонячне випромінювання використовується автотрофними організмами в процесі фотосинтезу. Знання про хімічний склад тропосфери і характер хімічних перетворень, що відбуваються в ній, постійно поповнюються.

Інтенсивний розвиток фізико-хімічних методів аналізу і вдосконалення інструментальної бази уможливило кількісні визначення атмосферних домішок, об'єми яких не перевищували однієї мільйонної від об'єму атмосферного повітря. Як виявилось, незважаючи на такі низькі значення концентрацій, їх роль в хімічних перетвореннях, що відбуваються в навколишньому середовищі, надзвичайно велика. Одні з них є токсичними і негативно впливають на розвиток живих організмів, інші зменшують прозорість атмосфери для теплового випромінювання Землі, треті впливають на процеси конденсації водяної пари в тропосфері і т. д.

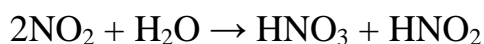
Результати кількісного визначення мікродомішок в тропосфері показали, що їх концентрації значно перевершують рівноважні значення, які були розраховані на підставі термодинамічних даних для домішок, що містять азот, кисень, вуглець. Така відмінність значень рівноважних і фактичних концентрацій домішок свідчить про те, що, незважаючи на практично постійний вміст основних компонентів (N_2 , O_2 , Ar), тропосфера є не рівноважною, хімічно активною системою. Тому в останні десятиліття основна увага фахівців в області хімії атмосфери направлено на вивчення кінетичних параметрів процесів, що викликають зміну концентрації домішок в атмосфері.

В атмосфері безперервно відбуваються процеси трансформації домішок, перетворення їх на довгоіснуючі (CO_2) або коротко існуючі (SO_2 , NO_2 , SO_3) сполуки. Більшість газоподібних домішок, що виділяються з поверхні планети в атмосферу в результаті геологічних і біологічних процесів, знаходиться у відновленій формі або у вигляді оксидів з низьким ступенем окиснення (сірководень, амоніак, метан, нітроген(I) оксид, або закис азоту, або геміоксид азоту – звеселяючий газ і нітроген(II) оксид і т.д.). У той же час аналіз атмосферних опадів показує, що повертаються на поверхню планети домішки в

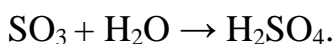
основному сполуками з високим ступенем окиснення (сульфатна кислота і сульфати, нітратна кислота і нітрати, діоксид Карбону). Таким чином, тропосфера відіграє на планеті роль глобального окисного резервуара.

Процеси окиснення домішок в тропосфері можуть протікати:

- безпосередньо в газовій фазі: $\text{CO} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^\bullet$;
- у розчині, коли окисненню передують абсорбція частинками води:



– на поверхні твердих частинок, зважених у повітрі, може відбуватися каталітичне окиснення Сульфуру, яке у будь-якому з шляхів завершується утворенням сульфатної кислоти:



Окислювальна здатність атмосферного повітря не викликає сумнівів і підтверджується термодинамічними розрахунками. Однак швидкість процесів окиснення домішок безпосередньо молекулою кисню в газовій фазі при характерних для тропосфери температурах і тисках мала. Молекули кисню рідко є безпосередньою причиною окиснення домішок в газовій фазі. Довгі роки протікання процесів окиснення в тропосфері пов'язували з присутністю в ній озону і гідроген пероксиду. Однак, як показали дослідження останніх десятиліть, основну роль в процесах окиснення, що протікають у газовій фазі, грають вільні радикали. Маючи по одному неспареному електрону на зовнішній електронній орбіті, вільні радикали є сильними окислювачами і беруть найактивнішу участь в процесах окиснення домішок в газовій фазі тропосфери. Серед вільних радикалів, виявлених в атмосфері, перш за все, слід виділити гідроксидний радикал.

Гідроксидний радикал може утворюватися при протіканні ряду хімічних перетворень. Гідроксидний радикал є активною частинкою, що приймає участь у цілому ряді хімічних перетворень, які протікають в тропосфері. Головні шляхи стоку ОН-радикала пов'язують з його взаємодією з оксидом Карбону, метаном та оксидом Нітрогену.

З відомих сьогодні хімічних елементів близько третини є такими, що у мікро- та макрокількостях необхідні живим організмам сучасної біосфери. Речовини, що утворює і викидає у довкілля техносфера, створюють серйозну загрозу самому існуванню життя на нашій планеті.

Гази, пил, що потрапляють з хімічних, металургійних, гірничодобувних підприємств, під час роботи автомобільного транспорту, накопичуючись у

атмосферному повітрі стають джерелом кислотних опадів – сніг, град, дощі.

Такі чинники, як переміщення повітряних мас дозволяють атмосфері перебувати у стані динамічної рівноваги. За своїм складом і властивостями атмосфера надзвичайно чутлива до забруднень. Навіть у невеликій кількості вони можуть значно змінити її властивості.

Внаслідок промислової діяльності у колооберт залучаються оксиди Сульфуру і Нітрогену. Окислюючись у атмосфері, вони розчиняються у волозі атмосфери і перетворюються на дрібні краплинки, схожі на туман. Повітряні потоки переносять їх на значні відстані. Разом з дощем вони створюють кислотні опади і, потрапивши на поверхню Землі, спричиняють шкоду довкіллю.

Шляхи надходження Сульфур(IV) оксиду різні: це й продукти спалювання викопних палив та мазутів, неконтрольовані викиди підприємств кольорової металургії, це й утворення в процесі життєдіяльності морських організмів газу диметилсульфіду, який, потрапивши в атмосферу, окислюється сильними окисниками, що призводить до утворення SO_2 та декількох інших продуктів. Розмежувати гази, що утворилися різним шляхом не можливо, вони роблять сумарний внесок у забруднення атмосфери, існуючи як у формі газу, так і у вигляді дощу та хмар. У крапельках SO_2 досить швидко окислюється у SO_3 , створюючи сильну кислоту H_2SO_4 . Механізм цих перетворень відомий, він описаний у різних літературних джерелах низкою авторів. Крім сполук Сульфуру є й інші речовини, наприклад HNO_3 , і деякі інші розчинні сполуки наявність яких залежить від регіонів, де утворюються подібні речовини.

Ці процеси вже добре вивчено. Розрахунки швидкості перетворення SO_2 в атмосфері свідчать, що кількість сульфатної кислоти в атмосферному повітрі сягає максимуму через 10 годин після викиду, а сульфатів – через 30–40 годин. 50 % SO_2 , що потрапляє з викидами до атмосфери, перетворюються протягом двох діб, а ще 50 % – протягом двох місяців, перемішуючись з повітряними масами.

Підвищення кислотності дощових опадів відбувається в масштабах всієї планети. Кислотні сніги завдають ще більшої шкоди ніж дощі, бо призводять до значного закислення ґрунту, підвищення рухомості іонів важких металів, які засвоюються рослинами і блокують надходження таких важливих елементів, як Фосфор. Закисленість ґрунту знижує швидкість розкладання органічних решток. Через необхідність нейтрального середовища більшості редуцентів (організми – бактерії і гриби, що отримують необхідні для життєдіяльності речовини за рахунок руйнування залишків мертвих рослин і тварин, що розкладаються) знищується продуктивність азот фіксуєючих бактерій, а деякі взагалі гинуть при значеннях $\text{pH} < 5,0$.

Кислотні дощі чинять негативну дію на водойми, підвищуючи їх кислотність до такого рівня, що спричиняє загибель рослинних та тваринних організмів. Загибель рослин у водоймі позбавляє їжі крупних тварин – мешканців водойми. При $pH = 6$ гинуть прісноводні креветки, а при підвищенні кислотності водойм гинуть донні бактерії, які розкладають органічні речовини та листя й органічне сміття, що накопичується на дні. Потім гине планктон і коли pH досягає 4,5, гине вся риба, більшість жаб та комах (дані Комітету охорони природи ООН). Підвищена кислотність водойм призводить або до загибелі ембріонів водних тварин, або до виникання різноманітних мутацій.

Важливими особливостями домішок в атмосфері є не тільки перенесення їх з зони викидів та хімічні перетворення і накопичення на ґрунті, рослинності, будівлях, транспортних засобах, сніговому покриві з наступним вимиванням компонентів ґрунту та аерозолів. Сніжний покрив міста поблизу промислового вузла має значну кількість сполук заліза. Вже є очевидним вплив кислотних опадів на конструкційні матеріали, особливо за рахунок каталітичної дії домішок сажі, оксидів заліза, вологи, оксидів Нітрогену. Однією з проблем, що виникають у зв'язку з антропогенним колообертом є накопичення парникових газів. Це водяна пара, Карбон(IV) оксид, приземний Озон, Нітроген(I) оксид, метан та легкі неметанові органічні сполуки, які безпосередньо не належать до парникових газів, але внаслідок хімічних реакції в атмосфері впливають на парниковий ефект (непряма дія).

Основними неорганічними (мінеральними) забруднювачами прісних і морських вод є різноманітні хімічні сполуки, токсичні для мешканців водного середовища. Це сполуки миш'яку, свинцю, кадмію, ртуті, хрому, міді, фтору. Більшість з них потрапляє у воду в результаті людської діяльності. Важкі метали поглинаються фітопланктоном, а потім передаються по харчовому ланцюзі більш високоорганізованим організмам. До небезпечного зараженого водного середовища можна віднести неорганічні кислоти і луги, що зумовлюють широкий діапазон pH промислових стоків (1,0–11,0) і здатні змінювати pH водного середовища до значення нижче 5,0 чи вище 8,5, тоді як риба в прісній і морській воді може існувати тільки в інтервалі pH 5,0–8,5. До основних джерел забруднення гідросфери мінеральними речовинами і біогенними елементами відносяться підприємства харчової промисловості і сільгоспідприємства. Зі зрошуваних земель щорічно вимивається близько 6 млн т солей, відходи, які вміщують ртуть, свинець, мідь.

Серед внесених в океан із суші розчинних речовин, велике значення для мешканців водного середовища мають не тільки мінеральні, біогенні елементи,

але і органічні залишки. Винос в океан органічної речовини оцінюється в 300–380 млн т/рік. Стічні води, що містять суспензії органічного походження чи розчини органічної речовини, згубно впливають на стан водойм. Осідаючи, суспензії заливають дно і затримують розвиток чи цілком припиняють життєдіяльність донних мікроорганізмів, що беруть участь у процесі самоочищення води. При гнитті даних опадів можуть утворюватися шкідливі сполуки й отруйні речовини, такі як сірководень, що призводить до забруднення усієї води в річці. Наявність суспензій ускладнює також проникнення світла в глиб води і сповільнює процеси фотосинтезу. Однією з основних санітарних вимог до якості води є вміст у ній необхідної кількості кисню. Шкідливу дію роблять усі забруднення, що так чи інакше сприяють зниженню вмісту кисню у воді. Поверхово-активні речовини – жири, олії, мастильні матеріали створюють на поверхні води плівку, що перешкоджає газообміну між водою й атмосферою, що знижує ступінь насиченості води киснем.

Органічні відходи можуть стати середовищем для патогенних організмів. Вода, забруднена органічними відходами, стає практично непридатною для пиття й інших потреб. Побутові відходи небезпечні не тільки тим, що є джерелом деяких хвороб людини (черевний тиф, дизентерія, холера), але і тим, що вимагають для свого розкладання багато кисню. Якщо побутові стічні води надходять у водойму в дуже великих кількостях, то вміст розчинного кисню може понизитися нижче рівня, необхідного для життя морських і прісноводних організмів.

При оцінці якості води, їжі або чистоти повітря використовується такий показник, як гранично допустима концентрація (ГДК), під якою розуміють таку концентрацію окремих елементів у довкіллі (їжі, воді, повітрі, одязі, іграшках, предметах гігієни, косметиці та ін.), яка не викликає захворювання або змін нормального функціонування людського організму впродовж усього його життя, а також у наступних поколіннях.

В сучасному світі існують екологічні хвороби. Особливу групу захворювань, які назвали екологічними хворобами, відкрили останнім часом. Викликаються вони чужорідними для організмів речовинами – ксенобіотиками (від грец. ксенос – чужий і біос – життя), серед яких особливо негативний вплив мають йони важких металів (Кадмій, Плюмбум, Меркурій та ін.) і деякі бінарні сполуки неметалів (сульфур(IV) оксид – SO_2 і нітроген(IV) оксид – NO_2).

Металічна ртуть та її пари, які належать до розряду надзвичайно токсичних хімічних речовин, є одними з найпоширеніших «металевих» речовин-забруднювачів довкілля. Особливо небезпечними є викиди у воду, оскільки в

результаті діяльності мікроорганізмів, що населяють дно, відбувається утворення розчинної у воді дуже токсичної сполуки, яка викликає хворобу Мінамата.

Зауважте! Якщо у вас вдома розбився ртутний термометр, слід ретельно зібрати на листок паперу всі кульки ртуті, а щілини й нерівності підлоги засипати порошком сірки. Сірка легко вступає в хімічну реакцію зі ртуттю, утворюючи нешкідливу сполуку HgS.

Кадмій, його сполуки і пари також належать до гостро токсичних речовин, які легко всмоктуються в кров, вражають центральну нервову систему, печінку і нирки, порушують обмін речовин. Хронічне отруєння невеликими дозами (хвороба ітай-ітай) призводить до анемії і руйнування кісток. Симптоми гострого отруєння солями Кадмію супроводжуються раптовою блювотою і судомами.

Плюмбум і його сполуки теж дуже токсичні. Потрапляючи до організму людини, вони акумулюються в кістках, викликаючи їх руйнацію, а атоми цього елемента можуть накопичуватися в ниркових канальцях, спричинюючи порушення функції виділення. Сполуки Плюмбуму широко використовують у виробництві барвників, фарб, отрутохімікатів, скляних виробів, а також як добавки до бензину для підвищення октанового числа, а тому отруєння цим елементом трапляються найчастіше. Через те що автомобільні викиди містять сполуки Плюмбуму, зараз вони просто вкрили всю земну поверхню, навіть дісталися Антарктиди, де ніколи не було автомобілів.

Всі види людської діяльності мають прямий чи опосередкований вплив на навколишнє середовище. Енергетика, металургійна промисловість та автотранспорт створюють близько 85 % усього обсягу забруднень. У результаті спалювання викопного палива, зокрема вугілля, утворюються різні шкідливі для здоров'я речовини – діоксин, похідні вуглеводнів, що мають канцерогенні та мутагенні властивості. Значну частку в забрудненні довкілля вносить комунально-житлове господарство.

Забруднення навколишнього середовища спричинює загибель лісів, парків, рослинного й тваринного світу. Забруднення повітря згубно впливає на будівлі, пам'ятки культури, водойми і ґрунти, спричинює корозію металів.

Матеріальна основа сучасної цивілізації і самого існування людини пов'язані з колоїдними системами, тому сучасна колоїдна хімія відіграє величезну роль у всій матеріальній культурі людства.

Всі живі системи є високодисперсними, що робить вивчення колоїдної хімії необхідним для біолога. Поверхневі явища важливі для вивчення ґрунту. Між колоїдно-хімічним станом ґрунту і його родючістю існує зв'язок. Технології

багатьох промислових виробництв безпосередньо пов'язані з колоїдною хімією, а науки про ці виробництва практично являють собою прикладну колоїдну хімію.

Слід зазначити велике значення колоїдної хімії для захисту навколишнього середовища. Методи очищення водних середовищ від дисперсних частинок засновані на закономірностях колоїдної хімії.

ТЕМА 2 ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Дисперсні системи (ДС) мають дві характерні ознаки: гетерогенність і дисперсність. Гетерогенність означає, що система складається як мінімум з двох фаз. Одна з фаз обов'язково повинна бути роздробленою, її називають дисперсною фазою. Суцільна середа, в якій роздроблена дисперсна фаза, називається дисперсійним середовищем.

Фаза вважається дисперсною, якщо речовина роздроблена хоча б в одному напрямку. Якщо речовина роздрібнена тільки по висоті, утворюються плівки (тканини, пластини і т. д.). Якщо речовина роздрібнена і по висоті і по ширині, утворюються волокна, нитки, капіляри. Нарешті, якщо речовина роздрібнена за всіма трьома напрямками, дисперсна фаза складається з дискретних частинок.

Дисперсність – ступінь подрібнення речовини. Вона визначається розміром і геометрією тіла. Мірою роздрібненості будь-якої дисперсної системи є поперечний переріз частинок « a ». Для сферичних частинок – це діаметр d , а для частинок, що мають форму куба, – ребро куба ℓ . Дисперсність – величина, що обернена до a :

$$D = \frac{1}{a} (\text{м}^{-1}) \quad (2.1)$$

Такою самою характеристикою може бути питома поверхня S_n , тобто міжфазна поверхня, яка припадає на одиницю об'єму чи одиницю маси дисперсної фази:

$$S_n = \frac{S}{V} (\text{м}^{-1}); \quad S_n = \frac{S}{m} \left(\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right). \quad (2.2)$$

Усі три характеристики роздрібненості (a , D , S) пов'язані між собою: чим менше розмір частинок, тим вище дисперсність або питома поверхня і навпаки.

Приклад 1. Дисперсність емульсій отриманих при ручному і машинному збиванні відповідно становить: $D_{\text{руч.}} = 4,95 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$, $D_{\text{мех.}} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Визначте питому поверхню дисперсної фази і діаметр крапель олії в емульсіях при ручному і механічному збиванні, якщо густина масла $\rho = 1,05 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Згідно з визначенням дисперсність (D) це величина, зворотна мінімальному розміру часток дисперсної фази. Якщо частинки мають сферичну форму, то дисперсність обернено пропорційна їх діаметру (d):

$$D = 1/d$$

Отже, діаметри крапель при ручному і машинному збиванні дорівнюватимуть: $d_{\text{руч.}} = 2 \cdot 10^{-5}$ м, $d_{\text{маш.}} = 4,25 \cdot 10^{-6}$ м.

Під величиною питомої поверхні ($S_{\text{пит.}}$) розуміють відношення загальної поверхні роздробленої речовини до її маси:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{1,2} \cdot n}{m \cdot n},$$

де $S_{1,2}$ – площа поверхні однієї частинки;

n – кількість частинок;

m – маса однієї частинки, кг ($m = \rho \cdot V$);

V – об'єм частинки, м³.

Для сферичної частинки радіуса r :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad S_{1,2} = 4\pi r^2, \quad S_{\text{пит}} = \frac{4\pi r^2 n}{4/3 \pi r^3 n \rho} = \frac{3}{r \rho} = \frac{6}{d \rho}$$

Тоді питомі поверхні при ручному і машинному збиванні дорівнюватимуть: $S_{\text{пит. руч.}} = 285,71$ м²/кг, $S_{\text{пит. мех.}} = 1344,54$ м²/кг.

Відповідь: $d_{\text{руч.}} = 4 \cdot 10^{-5}$ м, $S_{\text{пит. руч.}} = 285,71$ м²/кг;

$d_{\text{мех.}} = 4,25 \cdot 10^{-6}$ м, $S_{\text{пит. мех.}} = 1344,54$ м²/кг.

2.1 Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи класифікують за різними ознаками. Основними вважають такі способи класифікації:

- 1) за ступенем дисперсності;
- 2) за агрегатним станом фаз;
- 3) за характером взаємодії між речовинами дисперсної фази та дисперсійного середовища;
- 4) за механізмом взаємодії між частинками фази.

5) З рисунку 2.1 видно, що зі зменшенням поперечних розмірів частинок величина дисперсності (питомої поверхні) істотно зростає. Якщо кубик з розміром ребра 1 см подрібнити до кубічних частинок з розмірами $1 \cdot 10^{-6}$ см, величина загальної міжфазної поверхні зросте з 6 см² до 600 м².

За ступенем дисперсності системи поділяють на різні типи (рис. 2.1).

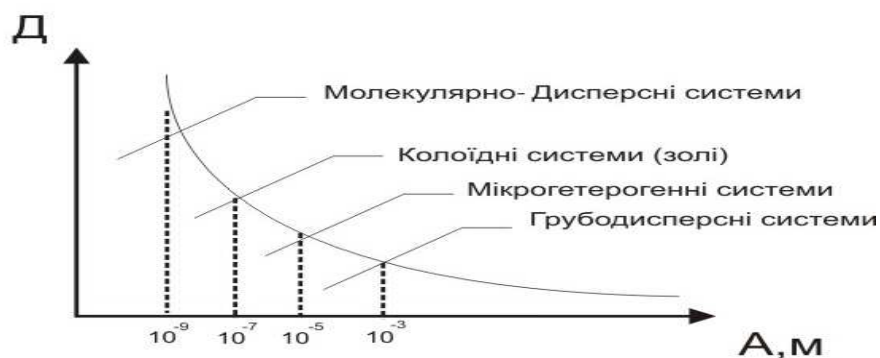


Рисунок 2.1 – Класифікації дисперсних систем за ступенем дисперсності

Найбільшу питому поверхню мають частинки дисперсної фази в колоїдних розчинах. До колоїдних систем відносять дисперсії з розміром частинок 10^{-9} – 10^{-7} м. У них досягається найвищий ступінь роздрібненості речовини, при якому ще зберігаються поняття «фаза» і «гетерогенність». Розрізняють моно- та полідисперсні колоїдні системи. Якщо всі частинки колоїдної системи однакові за розміром, то така система називається монодисперсною, а якщо різні – полідисперсною.

У колоїдній хімії всі системи, що відповідають колоїдному ступеню дисперсності, називаються золями.

Залежно від агрегатного стану дисперсної фази та дисперсійного середовища для двофазних систем можливі такі 9 комбінацій:

Таблиця 2.1 – Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклад
1	2	3	4	5
Тверда	Рідина	т/р	Суспензії золі	Завісі у природних водах, золі металів
Рідина	Рідина	р/р	Емульсії	Сира нафта, молоко, креми, мастила, латекси
Газ	Рідина	г/р	Газові емульсії, піни	Мильна піна, протипожежні піни
Тверда	Газ	т/г	Аерозолі	Пил, дими, порошки
Рідина	Газ	р/г	Аерозолі	Туман, хмари

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5
Газ	Газ	г/г	Системи з флуктуаціями густини	Атмосфера Землі
Тверда	Тверде	т/т	Тверді колоїдні системи	Мінерали, бетон, сталь, чавун, самоцвіти
Рідина	Тверде	р/т	Пористі тіла, капілярні системи	Адсорбенти, вологі ґрунти
Газ	Тверде	г/т	Пористі тіла, капілярні системи	Пемза, силікагель, активоване вугілля

Колоїдні системи типу г/г неможливі, але блакитний колір неба можна пояснити лише гетерогенністю того газового середовища, що над нами. Якби воно було однорідним, без флуктуацій густини, то ми бачили б чорне небо.

Залежно від характеру взаємодії між речовинами дисперсної фази та дисперсійного середовища, що виникає внаслідок дії міжмолекулярних сил на межі розділу фаз (по міжфазній взаємодії), дисперсні системи поділяють на ліофільні та ліофобні (ліо – «розчиняю», філео – «люблю», фоб – «страх»). Ця класифікація придатна тільки для систем з рідким дисперсійним середовищем. Для перших характерна сильна міжмолекулярна взаємодія, для других – слабка.

В ліофільних системах дисперсна фаза взаємодіє з дисперсійним середовищем і при певних умовах здатна в ній розчинитися. До них належать розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) і розчини ВМС.

В ліофобних системах дисперсна фаза не здатна взаємодіяти з дисперсійним середовищем, а отже, і розчинитися в ній. До них відносяться колоїдні розчини, мікрогетерогенні системи.

Якщо дисперсійним середовищем є вода, то такі системи поділяються на гідрофільні та гідрофобні.

За механізмом взаємодії між частинками дисперсної фази системи поділяють на вільно- та зв'язанодисперсні. Вільнодисперсні – це безструктурні системи, в яких частинки не зв'язані між собою в одну суцільну сітку. Вони здатні вільно переміщуватися в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху чи інших чинників. До таких систем належать суспензії, емульсії, аерозолі.

У зв'язонодисперсних системах дисперсні частинки зв'язуються між собою за рахунок міжмолекулярних сил, утворюючи в дисперсійному середовищі своєрідні просторові ґратки чи каркаси (структури). Частинки не можуть вільно рухатися (пасти).

2.1.1 Суспензії, емульсії, піни, колоїдні розчини

Суспензії, емульсії, піни належать до грубодисперсних систем.

Суспензіями називаються грубодисперсні системи, в яких дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина (т/р). Суспензії, як правило, седиментаційно нестійкі, і тверда фаза осідає (або спливає залежно від густини твердої фази) під дією сили тяжіння частинок. Прикладом суспензій можуть служити суспензії мінеральних частинок у воді, сажі у воді та ін.

Емульсія – дисперсна система з рідкою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем (р/р). Вона складається з двох взаємо нерозчинних рідин, одна з яких рівномірно розподілена в другій у вигляді найдрібніших крапель; розміри крапельок можуть досягати 5 000 мкм і більше. В системі має бути стабілізатор, який в цьому випадку називають емульгатором (розчинні ПАР і ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсії робить їх стійкими).

При визначенні назви першою називають дисперсну фазу, а потім дисперсійне середовище: вода в маслі, бензол у воді тощо (наприклад, молоко – емульсія, де краплинки жиру розподілені у водному середовищі). Найчастіше емульсії складаються з води і рідини, яку прийнято називати «масло». Можливі два типи емульсій: прямі, з краплями неполярної рідини в полярному середовищі (типу масло у воді) – м/в і зворотні (типу «вода у маслі») – в/м. Іноді їх називають емульсіями «першого роду» і «другого роду». Оберненням фаз емульсії називають перехід емульсії прямого типу в емульсію оберненого типу і навпаки: (м/в → в/м).

Зміна складу емульсії або зовнішня дія можуть призвести до перетворення прямої емульсії у зворотну і навпаки.

Ліофільні емульсії утворюються самочинно і термодинамічно стійкі. Ліофобні емульсії виникають при механічному, акустичному або електричному емульгуванні, а також унаслідок конденсаційного утворення крапель дисперсної фази у перенасичених розчинах чи розплавах. Вони термодинамічно нестійкі та тривало можуть існувати лише в присутності стабілізатора (емульгатора), який не тільки надає крапелькам рідини заряд, але, головним чином, створюють навколо них своєрідну оболонку, що перешкоджає коалесценції

(коалесценція – це процес мимовільного злиття крапельок дисперсної фази, який може призвести до руйнування емульсії та поділу її на два рідких шари).

Для визначення типу емульсії існує ряд спеціальних прийомів. Один з них – підфарбування органічної фази малорозчинним барвником, зовсім нерозчинним у воді. До таких барвників відноситься суданІІІ, що має червоний колір. Розглядаючи під мікроскопом краплю рідини, можна в разі прямої емульсії побачити забарвлені крапельки органічної фази на безбарвному водному фоні (пряма емульсія типу м/в); у разі оберненої емульсії (типу в/м) картина буде протилежна. Іноді застосовують барвники, що практично не розчинюються у масляній фазі, але розчинні у воді (наприклад, кристалвіолет, метиленовий синій, метилоранж та ін.).

За своєю будовою до емульсій наближаються піни. Піни характеризуються суцільною комірчастою будовою та наявністю газової дисперсної фази. Стійкі піни утворюються в присутності поверхнево-активних речовин (мила, білки і т. п.). Прикладом практичного використання піноутворення є вогнегасники (дисперсна фаза – CO_2). Піноутворення використовується також для збагачення руд способом флотації.

В колоїдних розчинах розмір диспергованих частинок коливається в межах 1–100 нм, тому їх можна побачити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа.

2.2 Способи одержання гідрофобних колоїдних систем

Із класифікації колоїдних систем за розміром частинок випливає, що вони займають проміжне положення між молекулярними та грубодисперсними системами. Цим і визначаються два можливих методи одержання колоїдних розчинів: метод конденсації та метод диспергування.

Метод конденсації полягає в укрупненні частинок при агрегації молекул або іонів. Конденсація може відбуватися як фізичний і як хімічний процес. В обох випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Спільною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у розчині утворюються агрегати із декількох молекул, які і стають зародками нової фази.

Високодисперсну систему можна одержати тільки в тому випадку, коли швидкість утворення зародків набагато більша, ніж швидкість їх росту. У протилежному випадку утворюються крупні частинки, які випадають в осад.

Залежно від шляху досягнення стану пересичення конденсаційні методи поділяють на фізичні та хімічні.

Фізична конденсація – конденсація парів – при пропусканні парів якої-небудь простої речовини в рідину в результаті конденсації можуть утворюватися стійкі золі. Сюди належать електричні методи одержання дисперсій металів, які розпиляються під водою або в органічній рідині у вольтовій дузі та в іскровому високочастотному розряді. Стабілізаторами для утворених при конденсації парів дисперсій є оксиди цих же металів, які являються побічними продуктами процесу розпилення. У газовому середовищі конденсацією парів різних речовин одержують аерозолі. У природі при конденсації водяних парів утворюються туман і хмари.

Одним із різновидів способу фізичної конденсації є спосіб заміни розчинника. Він заснований на тому, що розчин речовини додають малими дозами до рідини, яка добре змішується з розчинником, але в якій розчинена речовина настільки мало розчиняється, що виділяється у вигляді високодисперсної фази. Наприклад, золі сірки, каніфолі одержують вливанням спиртових розчинів цих речовин у воду.

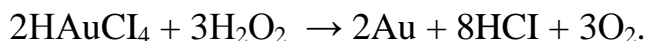
Хімічна конденсація. У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає під час хімічної реакції, яка призводить до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окислення, обміну, гідролізу. При цьому колоїдний розчин може бути отриманий тільки за умови, що швидкість утворення зародків набагато більша швидкості їх росту.

Для різних хімічних реакцій, які використовуються при одержанні золей, оптимальні умови утворення і росту кристалів підбирають дослідним шляхом. Для одержання золей потрібно, щоб концентрація речовини в розчині перевищувала розчинність, тобто розчин має бути пересиченим. Ці умови є загальними і для одержання високодисперсного золю, і для отримання звичайного осаду. Але в першому випадку потрібно дотримуватися особливих умов, коли одночасно утворюється велика кількість зародків. Як правило, високодисперсні золі отримують внесенням у розбавлений розчин одного з реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву при інтенсивному перемішуванні. За такою методикою утворені зародки твердої фази швидко зупиняють зростання через те, що кількість речовини в розбавленому розчині швидко вичерпується.

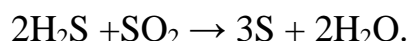
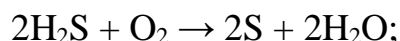
Процеси утворення дисперсних систем різної дисперсності й концентрації в результаті хімічних реакцій широко розповсюджені у природі та використовуються в різних галузях технології. Нижче наведені деякі приклади одержання дисперсних систем при різних хімічних реакціях:

1. *Редокс-реакції.* Відновні реакції лежать в основі багаточисельних

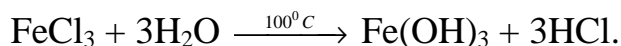
методів одержання золей золота і срібла.



Окисні реакції широко розповсюджені у природі (у земній корі). Це пов'язано з тим, що при піднятті магматичних розплавів і відокремлених від них газів, флюїдних фаз і підземних вод всі рухомі фази проходять із зони відновлених процесів на великій глибині до зон окисних реакцій поблизу поверхні. Ілюстрацією такого виду процесів являється утворення золя сірки при взаємодії сірководню, який розчинений у гідротермальних водах, з окисниками:



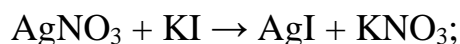
2. *Реакції гідролізу* широко розповсюджені для одержання гідрозолей гідроксидів металів:



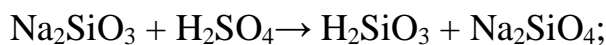
Для очищення стічних вод від механічних домішок використовують алюміній гідроксид, який одержують гідролізом алюміній сульфату. Висока питома поверхня колоїдних гідроксидів, які утворюються при гідролізі, дозволяє ефективно адсорбувати домішки – молекули ПАР та йони важких металів.

3. *Реакції обміну*:

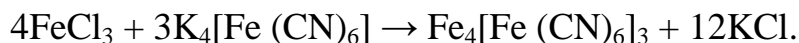
а) утворення малорозчинних солей (одержання гідрозолу аргентум йодиду):



б) утворення малорозчинних кислот (одержання гідрозолу полікремніевої кислоти):

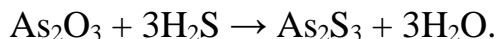


в) утворення нерозчинних комплексів (одержання гідрозолу берлінської лазурі):



У цьому випадку формула продукту реакції – берлінської лазурі – записана досить умовно, бо залежно від умов проведення цієї реакції тверда фаза містить також більшу або меншу кількість іонів калію і може утворюватися сполука $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Аналогічні рівняння можна записати для реакцій утворення $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

г) одержання гідрозолу арсен(III) сульфїду:



При одержанні золів методом хїмічної конденсації потрібно вїддавати перевагу реакціям, при яких одночасно з малорозчинною сполукою утворюються речовини, якї являються неелектролітами або слабкими електролітами. Це сприяє одержанню бїльш стабільних золей, оскїльки в системї не утворюються зайві електроліти, якї дестабілізують золь.

Диспергаційні методи одержання колоїдних систем

Диспергуванням називають тонке подрїбнення твердих матерїалів або рїдини і розподїлення їх частинок у рїдкому або газовому середовищі, унаслідок чого утворюються дисперсні системи: порошки, суспензїї, емульсїї, аерозолї.

Необхідно акцентувати, що при диспергуванні утворюються новї поверхні, отже, ці процеси, за виключенням самочинного диспергування, потребують затрат енергїї. Залежно вїд виду витраченої енергїї диспергаційні методи подїляють: на механїчні, фізичні та фізико-хїмічні.

Механїчне диспергування проводять у рїзних апаратах: подрїбнювачах, млинах, жорновах, ступках, вальцях, струшувачах. Рїдини розсїюються і розбризкуються за допомогою форсунок, центрифуг, волчків, обертаючих дискїв. Механїчне диспергування проводять, як правило, у двї стадїї. Спочатку матерїал пїддають грубому диспергуванню в шарових і планетарних млинах до часток $10^{-4} - 10^{-5}$ м. Тонке подрїбнення проводять при їнтенсивному перетираннї пїд впливом великих зсувних навантажень.

Для пїдвищення дисперсності емульсїї використовують спеціальні апарати – гомогенїзатори, в яких емульсїї продавлюються через вузькї канали та щїлини.

До *фізичних* методїв подрїбнення вїдносять ультразвукове диспергування. Диспергуюча дїя ультразвуку пов'язана з тим, що при проходженнї звукової хвилї в рїдинї проходять місцевї швидкї зміннї стиснення та розширення, якї ї утворюють розривну силу і призводять до диспергування завислих частинок.

Фїзико-хїмічне диспергування, або пептизація – це процес, при якому свїжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом його обробки пептизатором – розчином електроліту, поверхневоактивної речовини або розчинником.

Диспергаційні методи дають змогу отримати частки розмірами не менше 10^{-7} м. Для одержання високодисперсних систем використовують конденсаційні методи.

Методи очищення колоїдних розчинів

Для одержання високостійких систем золі очищають як від електролітів, так і від інших низькомолекулярних домішок. Очищення колоїдних розчинів проводять методом діалізу або ультрафільтрацією.

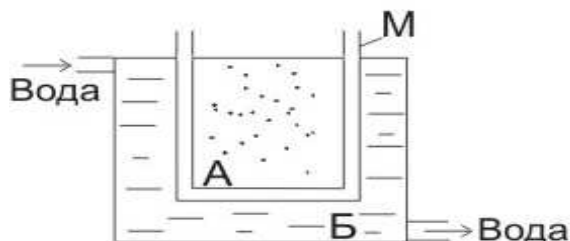


Рисунок 2.2 – Схема діалізатора

Діаліз полягає у вилученні із золів (А) низькомолекулярних речовин чистим розчинником за допомогою напівпроникної плівки (мембрани М), через яку не проходять колоїдні частинки. Періодично або безперервно замінюючи розчинник у приладі для діалізу (діалізаторі), можна практично повністю вилучити з колоїдного розчину домішки електролітів і низькомолекулярних неелектролітів.

Електродіаліз – це діаліз, який проводять в електричному полі, що сильно зменшує тривалість процесу.

Ультрафільтрація – це фільтрування колоїдних розчинів крізь напівпроникну мембрану, яка пропускає дисперсійне середовище з низькомолекулярними домішками і затримує частинки дисперсної фази. Ультрафільтрацією можна швидше відділити від колоїдного розчину електроліти й інші домішки, ніж при діалізі.

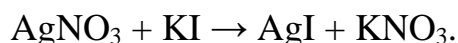
2.3 Будова міцел ліофобних золів

Згідно з загальноприйнятою міцелярною теорією будови колоїдних розчинів золь складається з двох частин: міцел та інтерміцелярної рідини.

Міцела – структурна колоїдна одиниця, тобто частинка дисперсної фази, яка обгорнута подвійним електричним шаром (ПЕШ).

Інтерміцелярною рідиною називають дисперсійне середовище, що розділяє міцели.

Розглянемо будову міцели на прикладі AgI, одержаного в реакції:



Основою колоїдної частки являється електронейтральний агрегат, який складається з декількох сотень або тисяч атомів, представляє собою кристали малорозчиненої сполуки (у нашому випадку m пар іонів Ag^+ і I^-).

На поверхні агрегата адсорбуються потенціалвизначальні іони (I^-) (їх кількість n). Формування шару потенціалвизначальних іонів (ПВІ) підпорядковується правилу Панета – Фаянса – це іони, які входять до складу кристалічної решітки або ізоморфні їм. ПВІ визначають потенціал і заряд поверхні. Агрегат разом з ПВІ називається *ядром* колоїдної частки.

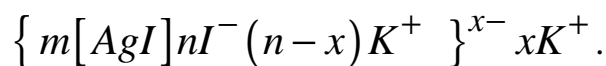
Під дією електростатичних сил до ядра притягується n іонів протилежного знаку – протиіони, які компенсують заряд ядра.

Частина протиіонів ($n-x$) створює адсорбційний шар, або шар Штерна (тут різко падає потенціал від ψ_0 до ψ_δ).

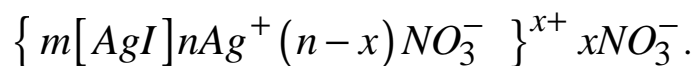
Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*, або *колоїдною частинкою* (вона має заряд).

Решта протиіонів (що нейтралізують заряд поверхні), які слабкіше зв'язані з ядром, знаходяться в дифузній частині ПЕШ (за поверхнею ковзання). Гранула разом із дифузною частиною ПЕШ і називається *міцелою*. Міцела нейтральна.

Структуру міцели можна зобразити у вигляді формули:



Якщо золь AgI одержаний в умовах надлишку іонів Ag^+ (розчин KI додавали до розчину $AgNO_3$ тієї ж концентрації), то формула міцели запишеться інакше:



←—→ агрегат

←— ядро —→

← частинка (гранула) →

←— міцела —→

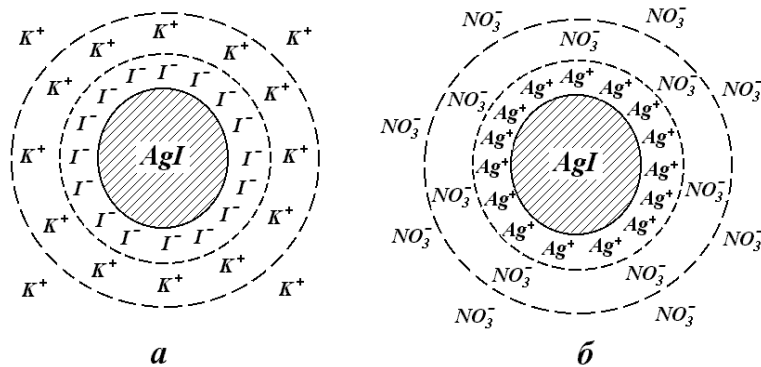
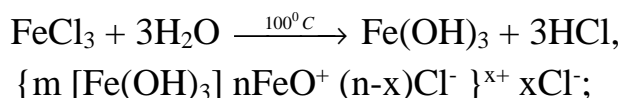


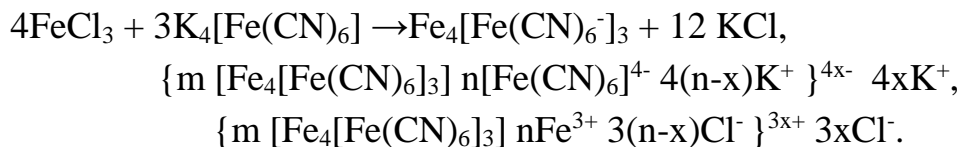
Рисунок 2.3 – Схема будови колоїдної міцели золю аргентум йодиду
a) при надлишку KI ; *б*) при надлишку $AgNO_3$.

Приклади міцел:

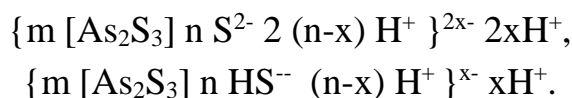
– гідрозоль феррум(III)гідроксиду, одержаного гідролізом FeCl_3 :



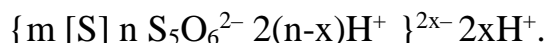
– гідрозоль берлінської лазурі:



Іноді буває точно не відомо, які іони являються потенціавизначальними, і передбачається декілька варіантів, наприклад:



До числа гідрозолів, склад яких точно не відомий, належить і гідрозоль сірки. У певних умовах:



Хоча найбільш типовими ліофобними гідрозолями являються дисперсні системи на основі малорозчинних у воді неорганічних сполук, існують і органічні ліофобні системи (гідрозоль каніфолі). Склад таких золів часто точно не відомий.

2.4 Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

Молекулярно-кінетичні властивості вільнодисперсних систем, як і звичайних розчинів, виявляються в таких явищах, як броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск.

Броунівський рух проявляється в хаотичному та безперервному русі частинок дисперсної фази під впливом великої кількості безладних ударів молекул дисперсійного середовища, які знаходяться в тепловому русі. Він є наслідком молекулярно-кінетичного руху в дисперсійному середовищі та відображення законів статистики.

Теоретичні й експериментальні докази теплової природи броунівського руху колоїдних часток призвели до фундаментального висновку про те, що ультрамікрогетерогенні системи мають підкорятися тим самим законам молекулярно-кінетичної теорії, яким слідує і молекулярні системи (розчини, гази). Частки переміщуються тим швидше, чим вища температура, менше розмір часток і в'язкість середовища.

Дифузією називають процес самочинного вирівнювання концентрації часток під впливом теплового (або броунівського) руху. Процес дифузії

перебігає самочинно, рівномірний розподіл речовини в системі відповідає найбільш вірогідному її стану.

Осмосом називається процес односторонньої дифузії дисперсійного середовища через напівпроникну перегородку від розчину з меншою концентрацією до розчину з більшою концентрацією. Унаслідок різниці в концентраціях по обидві сторони мембрани в розчині або золі виникає надлишковий тиск у порівнянні з іншою частиною. Різниця тиску називається осмотичним. Осмотичний тиск – це тиск, який потрібно прикласти до розчину для запобігання осмосу, тобто для приведення системи в рівноважний стан.

Явище осмосу властиве колоїдним розчинам меншою мірою, ніж істинним. Осмотичний тиск колоїдного розчину визначається тільки його чисельною концентрацією та не залежить від природи та розміру дисперсних часток.

Осмотичний тиск колоїдних розчинів дуже малий і становить лише 1 мм водяного стовпа (10 Па), тобто нижче в 10^6 раз ніж в істинних. Але існують на сьогодні чутливі осмометри, які дають змогу вимірювати осмотичний тиск ліозолей. Слід відзначити, що осмотичний тиск колоїдних розчинів не є сталою величиною в часі, оскільки для них характерна агрегація частинок, що призводить до зміни чисельної концентрації дисперсних систем. Мала величина осмотичного тиску колоїдних розчинів, а також його непостійність обмежують можливості використання осмометрії для визначення чисельної концентрації дисперсних часток.

2.5 Седиментація. Седиментаційний аналіз

Характерною загальною властивістю вільнодисперсних систем (суспензій, емульсій, порошоків, аерозолей) є схильність до осідання або спливання частинок фази.

Седиментацією (від лат. *sedimentum* – осад) називають процес осідання частинок дисперсної фази у рідкому або газоподібному дисперсійному середовищі. Спливання часток (наприклад, краплин у емульсіях) носить назву *зворотньої седиментації*.

Седиментаційний аналіз дисперсності. Незалежно від умов утворення і способів отримання дисперсних систем їх частинки, звичайно, мають різні розміри. Кількісний дисперсійний аналіз полягає у розподілі речовини, що досліджується, на окремі фракції та встановленні вмісту частинок визначеного розміру у відсотках. Існують різні методи визначення дисперсності, з яких самим простим і розповсюдженим є седиментаційний метод, що ґрунтується на

визначенні швидкості осідання частинок під дією сили тяжіння. На сьогодні розроблена модель седиментометра з електронною системою реєстрації.

2.6 Оптичні властивості дисперсних систем

Особливі оптичні властивості дисперсних систем обумовлені їх головними ознаками: дисперсністю і гетерогенністю. Дисперсні системи неоднорідні за фазовим складом, тому для них характерна й оптична неоднорідність. На оптичні властивості дисперсних систем значною мірою впливають структура, розмір і форма частинок. Коли світло, яке представляє собою електромагнітні коливання, падає на дисперсну систему, то можливо:

- віддзеркалення, яке описується законами геометричної оптики;
- заломлення світла частинками дисперсної фази;
- пропускання, яке супроводжується частковим поглинанням і розсіюванням.

Із курсу фізики відомо, що тіло, яке повністю поглинає падаюче на нього біле світло, виглядає чорним, віддзеркалюючи все світло – білим, а яке пропускає всі промені, які проходять через нього, – прозорим. Забарвлення того чи іншого тіла пов'язане з вибірковою поглинанням світла з відповідною довжиною хвилі, у результаті чого частина білого сонячного світла, яка залишилась не поглиненою, некомпенсована і наші очі сприймають її як колір тіла.

Абсорбція, або поглинання світла, в об'ємі є характерним як для істинних, так і для колоїдних розчинів і підпорядковується закону Ламберта-Бугера-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l} \quad (2.1)$$

де I_0 та I – інтенсивності світла, що падає на розчин і яке пройшло через розчин відповідно;

ϵ – коефіцієнт молярного поглинання світла; l – товщина шару розчину, що поглинає світло.

Логарифмуючи це рівняння, маємо:

$$\lg(I_0/I) = \epsilon c l = D \quad (2.2)$$

Ліву частину цього рівняння називають оптичною густиною розчину D . Закон Ламберта-Бугера-Бера, який виведено для гомогенних систем, неодноразово намагалися застосувати до колоїдних розчинів. Досвід показав, що для золь високої дисперсності він у повному обсязі виконується, якщо шар рідини не дуже товстий, а концентрація розчину не дуже велика.

Розсіювання світла. У мікронеоднорідному дисперсійному середовищі за рахунок розсіювання світла виникає явище опалесценції. Термін «опалесценція» має походження від слова opalus – латинська назва мінералу опала, який має молочно-блакитний або жовто-білий колір. За рахунок розсіювання світла маленькими частинками в дисперсній системі спостерігається світловий конус – конус Тіндаля. Це явище характерне саме для колоїдних розчинів. Але найбільш інтенсивне світлорозсіювання проходить в умовах, коли промінь світла проходить через дисперсну систему, частки якої мають розміри, менші довжини хвилі падаючого світла і віддалені одна від одної на відстані, які значно перевищують довжину хвилі. Якщо довжина світлової хвилі набагато менша діаметру частки, проходить віддзеркалення світла, яке проявляється в мутності й помітне візуально.

Для сферичних дисперсних часток, що не проводять електричного струму, мають розміри, близькі до довжини падаючої на них електромагнітної хвилі, розташованих на великій відстані одна від одної та незабарвлених, Релей вивів рівняння, яке зв'язує інтенсивність падаючого на систему світла I_0 з інтенсивністю світла, що розсіюється одиницею об'єму розчину, I_p :

$$I_p = I_0 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4}, \quad (2.3)$$

де n_1, n_0 – показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно;

V – об'єм однієї частки;

λ – довжина світлової хвилі;

ν – чисельна концентрація.

Це рівняння, яке дістало назву рівняння Релея, справедливе для частинок дисперсії, розмір яких не перевищує 0,1 довжини світлової хвилі, тобто для частинок не більше 40–70 нм. Діапазон довжин світлових хвиль, які ми можемо бачити оком, перебуває в межах від 400 нм для фіолетового кольору до 700 нм. Розміри частинок колоїдних золь становлять, як ми вже знаємо, 1–100 нм, тобто вони відповідають вищезазначеним умовам. Для частинок більшого розміру закон Релея в такому вигляді вже недійсний, оскільки інтенсивність розсіяного світла буде залежати від довжини хвилі не в четвертій, а в меншій степені. Коли розмір частинок стає дуже великим, вони не розсіюють світло, а тільки віддзеркалюють.

Згідно з законом Релея до розсіювання світла призводить різниця показників заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, що спричиняє помутніння колоїдних систем або опалесценцію. При цьому

змінюються також і забарвлення золь. Чим більша різниця показників заломлення, тим чіткіше буде проявлятися опалесценція. Як видно з рівняння Релея, інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна λ^4 . Це означає, що при проходженні променя білого світла переважно будуть розсіюватись короткі хвилі – синя й фіолетова частина спектра. Тому в результаті світлорозсіювання блакитно-фіолетова частина спектра розсіюється набагато більше, ніж червона і звідси блакитнуватий відтінок безкольорових золь сірки, каніфолі, хлориду срібла при спостереганні збоку. Якщо через колоїдну систему пропускати біле світло, а воно є спектром кольорів від червоного до фіолетового (веселка), то крізь неї буде більше проходити червоного світла, ніж інших кольорів. За допомогою такої цікавої закономірності можна пояснити низку природних явищ, таких як колір блакитного неба, морських хвиль, недоброякісного молока, а також, червоний колір сонця, яке вранці сходить, а ввечері заходить за горизонт та інші оптичні явища. Колір блакитного неба пояснюється існуванням великих флуктуацій густини повітря, на яких, як на колоїдних частинках, розсіюються найсильніше блакитне та фіолетове світло. У випадку морських хвиль розсіювання відбувається від поверхні води, в якій багато різних домішок, особливо після шторму. Унаслідок цього на морі можна інколи спостерігати цілий спектр блакитних кольорів, особливо вранці або під вечір, коли промені сонця сковзають по поверхні моря. Блакитний колір молока пояснюється присутністю в цій колоїдній системі краплинок жиру, які розсіюють світло. Якщо молоко погане, то воно вже не буде розсіювати світло. Це явище часто використовуються для експресної оцінки якості молока. Червоний колір сонця над горизонтом зумовлений тим, що в цьому випадку ми бачимо світло, яке проходить через велику товщу повітря. При цьому найсильніше розсіюються короткі хвилі, а довгі легше проходять через товщу повітря.

Цей ефект буде тим сильнішим, чим більше частинок пилу буде в повітрі. Тому є така прикмета, що чим червоніше сонце на заході, тим більша ймовірність вітряної погоди на завтрашній день. На залежності світлорозсіювання від довжини світлової хвилі засновано також використання для світломаскування блакитно-фіолетового світла, а для сигналізації – червоного (наприклад, маяк на морі). Лампи блакитного світла застосовують, коли хочуть, щоб вони залишились непомітними з літаків, оскільки сині промені при проходженні через досить товстий шар повітря, особливо, якщо в ньому містяться частки пилу або туману, повністю розсіюються. Навпаки, коли хочуть, щоб світло не розсіювалось і було помітним в тумані, застосовують ліхтарі, які світяться червоним світлом (як і заборонене світло світлофора).

ТЕМА 3 КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ТА МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД

3.1 Поверхневі явища. Поверхнево-активні речовини (ПАР)

Характерною властивістю ДС є наявність великої міжфазної поверхні. У зв'язку з цим визначальними є властивості поверхні, а не частинок в цілому. Характерними є процеси, що протікають на поверхні, а не всередині фази.

Поверхневі явища – це фізико-хімічні явища, які обумовлені особливими властивостями поверхневого шару порівняно з об'ємним.

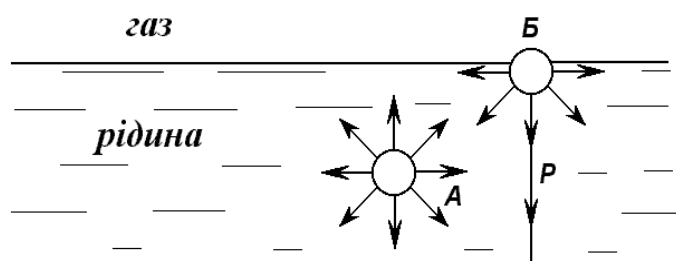


Рисунок 3.1 – Дія молекулярних сил на молекули в розчині

Розглянемо дію молекулярних сил на молекулу, що знаходиться у глибині і на поверхні рідини, на прикладі двофазної системи «рідина (фаза 1) – газ (фаза 2)». На окрему молекулу в об'ємі рідини діють сили з усіх боків однаково, врівноважуючи положення молекули у рідині (молекула А на рис. 3.1). У поверхневому шарі молекула відчуває різні дії з усіх боків (молекула Б).

Сили міжмолекулярної взаємодії у рідині F_{1-1} більші ніж сили взаємодії між молекулами газу F_{2-2} . Рівноважна всіх сил з боку рідини не може компенсуватися силами, що діють з боку речовини значно меншої густини – газу, тому виникає результуюча сила P , спрямована в глиб рідини. Цю силу часто називають внутрішнім тиском.

Чим сильніше розрізняються міжмолекулярні взаємодії в фазах, що межують, тим більше внутрішнє тиск. Для рідин на межі з повітрям внутрішній тиск дуже великий, наприклад, для води $P = 14\ 800$ атм. Внутрішній тиск P прагне втягнути молекулу в глиб фази 1.

Щоб утворити міжфазну поверхню, необхідно перевести частину молекул з об'єму рідини на поверхню. Для цього треба здійснити роботу проти внутрішнього тиску, очевидно, чим він більше, тим більшу енергію треба затратити. Ця енергія зосереджується в молекулах, які перебувають на поверхні, і називається поверхневою енергією.

Для збереження рівноваги, тобто щоб молекули рідини не «втопили» поверхневу молекулу, до неї треба прикласти відповідну силу, що направлена перпендикулярно до поверхні рідини в бік газового середовища. Це так звані поверхневі сили, що утримують у рівновазі поверхневий шар рідин. Дія цих сил спричиняє до створення поверхневого натягу, який діє проти сил, що намагаються «втопити» молекули рідини в поверхневому шарі. Унаслідок дії таких сил поверхня рідини прагне «стягнутися до купи», або зайняти найменшу площу. Описане явище називають поверхневим натягом.

Таким чином, поверхневий натяг (σ) – це сила, що діє на одиницю довжини межі розподілу і зумовлює скорочення поверхні рідини. Вона спрямована тангенціально до поверхні рідини і вимірюється в ньютонках на метр (н/м).

$$[\sigma] = \frac{N}{M} = \frac{N \cdot M}{M \cdot M} = \frac{Дж}{м^2} \quad (3.1)$$

Поверхневий натяг характеризує відмінності в інтенсивності міжмолекулярних взаємодій фаз, що межують. Чим більші ці відмінності, тим більше σ . Для межі «конденсована фаза (тверда або рідка) – повітря» можна знехтувати міжмолекулярними взаємодіями в повітрі, в такому випадку поверхневий натяг характеризує інтенсивність міжмолекулярних сил в конденсованій фазі. В таблиці 3.1 наведені значення σ деяких речовин на межі з повітрям.

Таблиця 3.1 – Поверхневий натяг на межі з повітрям при 20⁰ С

Рідина	$\sigma_{p-r} \cdot 10^3 Дж/м^2$	Тверде тіло	$\sigma_{t-r} \cdot 10^3 Дж/м^2$
Hg (ртуть)	485,0	CaF ₂	2500
H ₂ O (вода)	72,75	PbF ₂	900
C ₆ H ₆ (бензен)	28,9	PbI ₂	130
C ₂ H ₅ OH (етанол)	21,6	алмаз	11400

При площі поверхні S і поверхневому натязі σ поверхнева енергія Гіббса:

$$G_s = \sigma S \quad (3.2)$$

Таким чином, поверхневий натяг або питома поверхнева енергія – це робота, яка витрачена на утворення 1 м² нової поверхні розподілу фаз або еквівалентна їй вільна енергія, що припадає на 1 м² поверхні.

На будь-якій поверхні розподілу фаз може існувати надлишок поверхневої енергії, але для дисперсних систем, які мають значну питому поверхню дисперсної фази, цей надлишок особливо значний. Згідно з другим законом

термодинаміки умовою стійкої рівноваги системи є мінімум вільно енергії. Тому дисперсні системи з точки зору термодинаміки, нестійкі. У них самовільно будуть перебігати процеси, наслідком яких є зменшення поверхневої енергії.

Зменшення поверхневої енергії може відбуватися як за рахунок скорочення поверхні розподілу фаз (S), так і внаслідок зменшення поверхневого натягу. Завдяки цьому поверхневі явища поділяються на дві групи. Перша пов'язана зі скороченням поверхні розподілу фаз при постійному поверхневому натягу. Цей процес може бути реалізований за умов утворення сферичної поверхні рідини (краплі у повітрі або в емульсіях), самочинного укрупнення частинок дисперсної фази, механічної роботи.

Самочинне зменшення поверхневого натягу може бути визвано механічними процесами, електричними явищами (утворення ПЄШ), фізико-хімічними явищами (адсорбція, адгезія), тепловими явищами.

Поверхневий натяг залежить від природи і концентрації речовин, від тиску, температури, природи граничних середовищ. Із підвищенням тиску та температури поверхневий натяг зменшується. Залежність поверхневого натягу від концентрації розчину при $T = \text{const}$ називають ізотермою поверхневого натягу.

Розчинені речовини в залежності від природи можуть по-різному впливати на поверхневий натяг рідин. Здатність розчинених речовин змінювати поверхневий натяг розчинника називається поверхневою активністю. Всі речовини за здатністю змінювати поверхневий натяг розчинника поділять на три групи:

1. Речовини, що знижують поверхневий натяг, називаються поверхнево-активними речовинами (ПАР). По відношенню до водних розчинів поверхнево-активними речовинами є спирти, жирні кислоти і їх солі (мила), складні ефіри, аміни, білки і деякі інші речовини, що мають дифільну будова. У молекулах таких речовин розрізняють неполярну (гідрофобну) групу – вуглеводневий радикал («хвіст») і полярну (гідрофільну) групу. Молекули, до складу яких входять гідрофобна і гідрофільна групи, називаються дифільними. Схематично молекулу ПАР прийнято зображати наступною схемою.

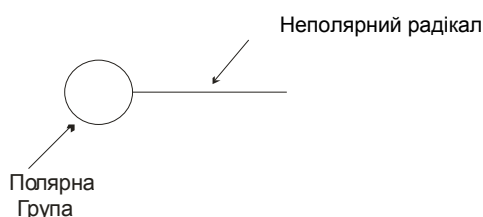


Рисунок 3.2 – Схематичне зображення молекули ПАР

Здатність поверхнево-активних речовин знижувати поверхневий натяг розчинника обумовлена наявністю в їх молекулах полярних груп: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$ та ін.

Поверхнево-активними по відношенню до води є речовини менш полярні, ніж вода (так, дипольний момент води дорівнює 1,84 Д, а етанолу – 1,70 Д). Такі речовини взаємодіють з водою набагато слабкіше, ніж молекули води одна з одною. Тому, потрапляючи на поверхню, вони зменшують поверхневий натяг.

Мірою здатності розчиненої речовини до зниження поверхневого натягу розчину є величина похідної поверхневого натягу за концентрацією, яка називається поверхневою активністю.

2. Речовини, що підвищують поверхневий натяг, називаються поверхнево-інактивними (ПІВ). До цих речовин відносяться сильні електроліти: солі, кислоти, луги. Іони цих речовин, що утворюються в результаті електролітичної дисоціації, взаємодіють з молекулами води сильніше, ніж молекули води між собою. Тому значна частина іонів захоплюється молекулами води всередину об'єму розчину. Однак деяка їх кількість залишається на поверхні, створює поблизу поверхні силове поле, тим самим підвищуючи поверхневий натяг.

3. Є речовини, які не змінюють поверхневий натяг розчинника. Ці речовини називають поверхнево-неактивними. Молекули таких речовин в своєму складі мають велике число полярних функціональних груп (наприклад, сахароза – $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).

Все різноманіття залежностей поверхневого натягу від концентрації може бути представлено кривими трьох типів:

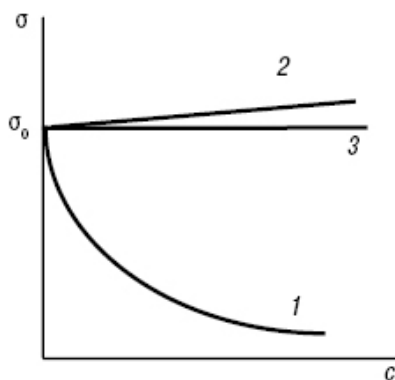


Рисунок 3.3 – Залежність поверхневого натягу водного розчину σ від концентрації ПАР (1), ПІВ (2), ПНВ (3)

З рисунка 3.3 видно, що для ПАР $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, для ПІВ $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, а для ПНВ $\frac{d\sigma}{dc} = 0$. На рисунку 3.3 σ_0 – поверхневий натяг води. Відзначимо, що для ПАР

характерно різке зниження σ навіть при малих концентраціях. У міру зростання концентрації ПАР графік стає більш пологим і, нарешті, переходить в горизонтальну пряму, що означає, що поверхневий натяг досяг свого мінімального значення. Збільшення σ під впливом ПТВ відбувається незначно, що пов'язано з тим, що концентрація іонів в поверхневому шарі незначна і за складом він близький до чистого розчинника.

Поняття ПАР і ПТВ не носять абсолютний характер, вони визначаються обраним розчинником, його поверхневий натягом.

На межі поділу фаз вода – повітря такі молекули будуть орієнтовані певним чином:

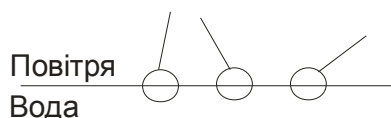


Рисунок 3.4 – орієнтація молекул ПАР на межі поділу фаз вода – повітря

Причиною такої орієнтації є те, що молекулярні взаємодії між молекулами ПАР є значно сильнішими, ніж між молекулами ПАР та розчинника.

Залежність поверхневого натягу від концентрації дає рівняння Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac), \quad (3.3)$$

де B , A – сталі величини;

σ , σ_0 – поверхневий натяг розчину і розчинника, відповідно;

c – концентрація ПАР.

ТЕМА 4 СОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ

4.1 Основні поняття. Кількісний опис адсорбції

Кількісною мірою здатності ПАР зменшувати поверхневий натяг на межі поділу фаз є поверхнева активність. Це дуже важлива адсорбційна характеристика речовини, яка залежить головним чином від її хімічної структури. Поверхнева активність визначається за рівнянням:

$$G = - \frac{d\sigma}{dc}, \quad (4.1)$$

де $\frac{d\sigma}{dc}$ – похідна залежності поверхневого натягу від концентрації при наближенні концентрації до 0, або дотична до кривої $\sigma = f(c)$ при $c \rightarrow 0$.

Сорбція – це процес поглинання газів або розчинених речовин твердим матеріалом чи рідиною. Залежно від механізму поглинання сорбційні процеси поділяють на 4 типи: абсорбція, адсорбція, капілярна конденсація, хімічна адсорбція, або хемосорбція.

Абсорбція – це процес поглинання газу або пари всім об’ємом твердої речовини або рідини.

Адсорбція – це самочинний процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром та об’ємною фазою. Це процес концентрування речовини на межі розподілу фаз.

Більш щільну фазу, що визначає форму поверхні, прийнято називати адсорбентом, речовина, молекули якого можуть адсорбуватися – адсорбтивом, вже адсорбована речовина – адсорбатом. Процес, зворотний адсорбції, називають десорбцією.

Для кількісного опису адсорбції застосовують три величини:

1. Надлишкова, або гіббсовська адсорбція (Γ_i , моль/м²).

Це надлишок i -го компонента в поверхневому шарі в порівнянні з його кількістю в об’ємі фази, що припадає на одиницю площі поверхні;

2. Абсолютна адсорбція

У тих випадках, коли здатність речовини до адсорбції різко виражена, і внаслідок цього концентрація i -го компонента в поверхневому шарі значно більша, ніж концентрація його в об’ємі, адсорбцію характеризують величиною, званою абсолютною адсорбцією (A_i , моль/м²);

3. Питома адсорбція.

У тих випадках, коли виміряти площу поверхні важко, кількість i -го компонента (або його масу) відносять до маси адсорбенту, використовуючи величину питомої адсорбції (a_i , моль/кг або кг/кг).

4.2 Класифікація адсорбційних процесів

Залежно від агрегатного стану адсорбенту та адсорбтиву розрізняють: адсорбцію газу на поверхні твердого тіла; адсорбцію розчиненої речовини на межі розподілу розчин – газ; адсорбцію розчиненої речовини на межі тверде тіло – розчин; адсорбцію розчиненої речовини на межі розподілу рідина – рідина. Залежно від характеру сил взаємодії між адсорбентом та адсорбатом розрізняють *фізичну* і *хімічну* адсорбції. Залежно від природи частинок, що адсорбуються розрізняють *молекулярну* й *іонну* адсорбції.

Фізична адсорбція – це тільки поверхневий процес взаємодії молекул або іонів адсорбата з поверхнею адсорбенту за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, водневого зв'язку, електростатичних сил.

Ознаки фізичної адсорбції: велика швидкість, оборненість (адсорбція ↔ десорбція); екзотермічність (8–20 кДж/моль); зменшення кількості адсорбованої речовини з підвищенням температури; збільшення кількості адсорбованої речовини з підвищенням її концентрації; неспецифічність.

Хімічна адсорбція (хемосорбція) – процес адсорбції, при якому молекули адсорбату зв'язуються з адсорбентом міцними хімічними зв'язками, унаслідок чого адсорбовані молекули втрачають рухливість.

Ознаки хімічної адсорбції: необерненість, у разі якої утворюються міцні поверхневі сполуки між адсорбентом і адсорбатом; специфічність; енергія зв'язку адсорбент – адсорбат приблизно дорівнює теплоті утворення хімічної сполуки (80~800 кДж/моль); з підвищенням температури хімічна адсорбція зростає.

Адсорбція – це процес самовільного перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром і об'ємною фазою. У поверхневий шар переходить той компонент, який найбільше зменшує поверхневий натяг. Адсорбція – це процес самовільний тому, що він супроводжується зменшенням поверхневої енергії Гіббса $G_s = \sigma S$.

4.3 Ізотерма адсорбції. Рівняння адсорбції Гіббса, Фрейндліха, Ленгмюра

Залежність кількості адсорбату від рівноважного тиску $\alpha = f(P)$ або концентрації $\alpha = f(c)$ при сталій температурі називається ізотермою адсорбції (рис. 4.1).

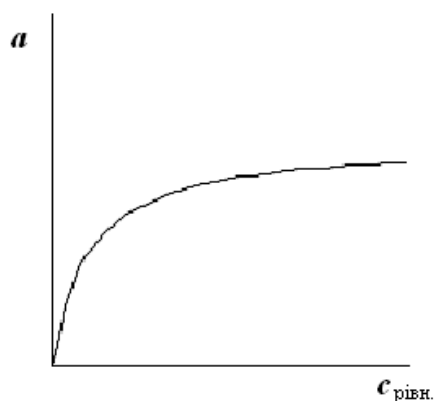


Рисунок 4.1 – Ізотерма моношарової адсорбції

Адсорбція на межі розділу тверде тіло – газ – це найпоширеніший у природі та техніці тип адсорбції. Теоретичні уявлення, що були розвинені у

цьому напрямі, використовуються і для опису процесів адсорбції, що відбуваються в складніших системах. Ізотерми адсорбції описують рівняннями.

Рівняння ізотерми адсорбції Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (4.1)$$

де C – концентрація адсорбату, R – універсальна газова стала;

T – температура;

σ – поверхневий натяг.

Адсорбційне рівняння Гіббса в принципі можна використовувати для описання адсорбції на межі розділення будь-яких фаз, практично ж воно використовується при розрахунках адсорбції на поверхні розділення рідина – газ, рідина – рідина. Це пов'язано з тим, що точне визначення поверхневого натягу можливо лише для рідин. Для твердої поверхні такі визначення є приблизними, а іноді і взагалі неможливими.

Для обробки експериментальних даних з адсорбції із газових і рідких сумішей використовується емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$a = \frac{x}{m} = kc^{1/n}, \quad (4.2)$$

де a – величина адсорбції (моль/г);

x – кількість адсорбованої речовини (моль);

m – маса адсорбента (г);

c – рівноважна концентрація речовини у розчині (моль/л);

k і n – сталі величини.

З метою визначення констант рівняння Фрейндліха (k і n) його приводять до вигляду прямої логарифмуванням:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c. \quad (4.3)$$

Графік, побудований у координатах $\lg a = \lg c$, є прямою лінією, яка відтинає на ординаті відрізок $\lg k$, а тангенс кута нахилу прямої θ дає величину $\frac{1}{n}$ (рис. 4.2).

$\frac{1}{n}$ – адсорбційний показник, що залежить від природи адсорбтива і температури. Для адсорбції із газового середовища він приймає значення 0,2–1.

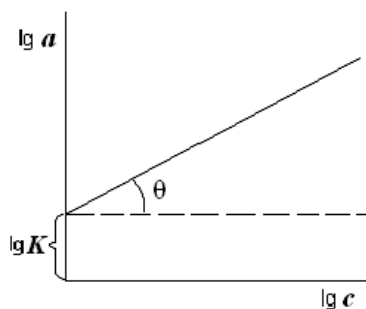


Рисунок 4.2 – Графічний метод визначення параметрів рівняння Фрейндліха

Константа K коливається в широких межах і залежить, головним чином, від природи адсорбтива й адсорбенту і від температури.

Рівняння Фрейндліха є емпіричним і додатне, головним чином, для середніх концентрацій.

Адсорбція газу на твердому тілі є найпростішим випадком адсорбції, оскільки система «газ – тверде тіло» складається лише з двох компонентів. Тому адсорбція газу твердим тілом особливо зручна для теоретичного розгляду явища адсорбції.

Ленгмюр висунув теорію мономолекулярної адсорбції, основні положення якої зводяться до наступного:

1) адсорбція викликається силами, близькими до хімічних (хімічними Ленгмюр вважав усі сили, що зумовлюють когезійну міцність речовини, а також ті, що проявляються в явищах випаровування, кристалізації, поверхневого натягу та ін.);

2) адсорбція відбувається на активних центрах, якими можуть бути, наприклад, піки та височини на поверхні, ребра та кути кристалів, тобто місця ненасиченого силового поля, дефекти поверхні й ін.;

3) поверхня екіпотенціальна (адсорбційні центри енергетично еквівалентні);

4) утворюється тільки мономолекулярний шар, тобто існує адсорбційне насичення (межа адсорбції);

5) адсорбція локалізована, тобто на адсорбенті існують фіксовані адсорбційні центри, на яких відбувається закріплення молекул адсорбтива;

6) адсорбовані молекули одна з одною не взаємодіють;

7) рівновага носить динамічний характер (адсорбційній рівновазі відповідає такий стан системи, при якому швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції).

Залежність адсорбції від концентрації (у тому числі і для твердої поверхні розділу) можна виразити за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (4.4)$$

де a_{∞} – гранична адсорбція (величина адсорбції при повному насиченні моношару), або гранична ємність адсорбента;

K – константа адсорбційної рівноваги.

Гранична адсорбція – це найбільше і постійне значення адсорбції, при якому досягається насичення адсорбційного шару, і адсорбція вже не залежить від концентрації.

Для графічного визначення сталих a_{∞} і K рівняння приводять до вигляду прямої:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_{\infty} K} + \frac{1}{a_{\infty}} c. \quad (4.5)$$

Графік будують у координатах $\frac{c}{a} = f(c)$ (рис. 4.3).

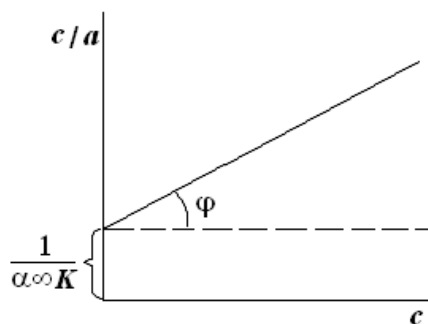


Рисунок 4.3 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра в лінійних координатах

Відрізок, який пряма відтинає на осі ординат, дорівнює $\frac{1}{a_{\infty} K}$, $\text{tg } \varphi = \frac{1}{a_{\infty}}$.

Якщо таким чином розрахувати з експериментальних даних величину a_{∞} , то можна визначити питому поверхню адсорбенту, згідно з рівнянням:

$$S_n = a_{\infty} N_A S_0, \quad (4.6)$$

де S_n – питома поверхня адсорбента ($\text{м}^2/\text{г}$);

a_{∞} – гранична адсорбція (моль/г);

N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$);

S_0 – площа поперечного перетину молекули адсорбтиву (м^2).

Для більшості карбонових кислот $S_0 = 25 \cdot 10^{-20} \text{м}^2$.

Зв'язок між коефіцієнтами рівняння Шишковського і Ленгмюра Запишемо рівняння Гіббса, справедливе для будь-якого виду адсорбції, для випадку межі вода–повітря і рівняння Шишковського:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad \sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac).$$

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{BA}{1+Ac}; \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \cdot \frac{BA}{1+Ac} = \frac{B}{RT} \cdot \frac{Ac}{1+Ac},$$

якщо порівняти отриманий вираз з рівнянням Ленгмюра $a = a_\infty \frac{Kc}{1+Kc}$, то очевидно, що

$$\frac{B}{RT} = \alpha_\infty, \quad A = K, \quad (4.7)$$

де A і B – константи з рівняння Шишковського;

K – константа з рівняння Ленгмюра.

Дослідження процесів фізичної адсорбції показали, що процес накопичення молекул на поверхні не закінчується утворенням моношару. Молекули продовжують адсорбуватися в другому, третьому та подальших шарах, утворюючи полімолекулярну плівку. Для таких систем ізотерма адсорбції має S-подібний вигляд (рис. 4.4).

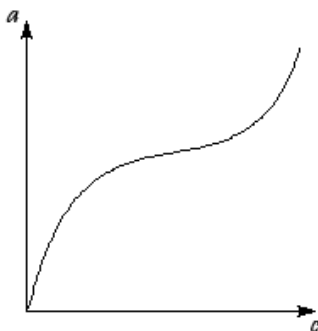


Рисунок 4.4 – Ізотерма полімолекулярної адсорбції

Для пояснення цього явища Полянці запропонував теорію полімолекулярної адсорбції – потенціальної адсорбції. Пізніше Брунауер, Еммет і Тейлор узагальнили теорії Ленгмюра та Полянці та запропонували теорію полімолекулярної адсорбції, так звану теорію БЕТ і вивели рівняння ізотерми адсорбції:

$$\alpha = \alpha_\infty \frac{k \cdot P / P_s}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (k-1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (4.8)$$

де k – константа рівноваги полімолекулярної адсорбції;

P – рівноважний тиск;

P_s – тиск насиченої пари.

Для практичних цілей це рівняння приводять до лінійної форми, щоб визначити α_{∞} і K . Обробка експериментальних результатів з використанням рівняння БЕТ дає точніші дані про питому поверхню адсорбенту, а аналіз значення константи K – про енергетику адсорбції.

Практичне застосування адсорбції газів

Адсорбція газів на твердих адсорбентах застосовується для:

- вилучення окремих компонентів з газових сумішей і для повного розділення сумішей;
- поглинання отруйних газів;
- рекуперації (відновлення) розчинників: ацетону, бензолу, ксилолу, хлороформу, сірководню та ін.;
- уловлювання різних промислових викидів, очищення повітря від агресивних газів;
- осушення газів в різних цілях: підвищення теплотворної здатності природного газу, запобігання утворенню крижаних «пробок» в трубопроводах, забезпечення сухої атмосфери в виробництвах і т. д.;
- здійснення різноманітних гетерогенних реакцій на межі розділу фаз.

Величезну роль адсорбція грає в гетерогенному каталізі, коли на поверхні катализатора відбувається концентрування реагентів, певне орієнтування молекул, поляризація і перехід в найбільш активний стан, що сприяє прискоренню процесу.

Живлення рослин вуглекислим газом з повітря пов'язано з попередньою адсорбцією газу на листках.

Дихання тварин і людини протікає в результаті попередньої адсорбції кисню на поверхні легенів.

4.4 Адсорбція на межі розподілу тверде тіло – рідина

Майже всі процеси очищення питних і стічних вод, проблеми створення зворотного водопостачання, а також очищення та поліпшення якості харчових продуктів пов'язані безпосередньо з процесами адсорбції розчинених речовин поверхнею твердого тіла. Явище адсорбції широко використовується у різних галузях промисловості: очищення вод, цукрових, олієжирових та інших продуктових розчинів, нафтопродуктів, вилучення в малих дозах рідких та важких елементів, у медицині та ін.

Теоретичний опис адсорбції із розчинів на поверхні твердого тіла ускладнюється тим, що з рідкого середовища одночасно адсорбується як мінімум

два компоненти – розчинник та розчинена речовина. Між цими компонентами відбувається конкуренція за місце в поверхневому шарі. При цьому часто спостерігається витіснення молекул розчинника молекулами розчиненої речовини, чого немає у випадку адсорбції із газового середовища. При адсорбції з розчинів розрізняють два випадки: адсорбцію неелектролітів, коли речовина адсорбується в молекулярному стані, та адсорбцію електролітів, коли вибірково адсорбується один із іонів електроліту – позитивний чи негативний.

Молекулярна адсорбція з розчинів

Молекулярна адсорбція – адсорбція з розчинів неелектролітів або слабких електролітів. У цих випадках розчинені речовини адсорбуються на поверхні твердого тіла у вигляді молекул.

Особливість такої адсорбції полягає в тому, що поряд з розчиненою речовиною адсорбуються молекули розчинника. Активні центри на поверхні твердого тіла в тій чи іншій мірі зайняті молекулами розчинника, для адсорбції розчиненої речовини його молекули повинні витіснити з поверхні молекули розчинника.

Для визначення кількості адсорбованої на поверхні адсорбенту речовини α вимірюють молярну концентрацію розчину певного об'єму V до (c_0) і після (c) його контакту з певною масою адсорбенту m (після встановлення адсорбційної рівноваги) і використовують рівняння:

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V \text{ моль/г.} \quad (4.9)$$

Фактори, що впливають на молекулярну адсорбцію:

- рівноважна концентрація розчиненої речовини;
- природа розчинника;
- природа адсорбенту;
- природа розчиненої речовини;
- температура, час адсорбції.

Залежність молекулярної адсорбції від рівноважні концентрації адсорбтива описується ізотермами адсорбції.

Так як молекули адсорбтива і молекули розчинника є конкурентами при адсорбції, очевидно що чим гірше адсорбується розчинник, тим краще буде адсорбуватися розчинена речовина. А розчинник адсорбується тим гірше, чим більше його поверхневий натяг. Звідси впливають 2 закономірності:

1. Адсорбція на твердому адсорбенті йде краще з водних розчинів і гірше з органічних розчинів.

2. Правило Шилова: чим краще розчинник розчиняє речовину, тим гірше речовина адсорбується з розчину.

З властивостей адсорбенту на адсорбцію впливають його полярність і пористість. Експериментальні дані дозволили сформулювати правило: неполярні тверді тіла краще адсорбують неполярні адсорбтиви і навпаки.

Вплив пористості залежить від співвідношення розмірів пір адсорбенту і молекул розчиненої речовини. Якщо молекули розчиненої речовини малі і легко проникають в пори твердого тіла, то пористість більше і краще йде адсорбція. Великі молекули не можуть потрапити у вузькі пори адсорбенту, і адсорбція зменшується. Це підтверджує правило Дюкло–Траубе: з ростом довжини молекули адсорбтива вище певного критичного значення адсорбція зменшується.

Вплив на молекулярну адсорбцію природи адсорбтива

На практиці дуже поширена адсорбція молекул ПАР із розчинів. Ребіндер встановив правило вирівнювання полярностей: процес адсорбції йде в бік вирівнювання полярностей контактуючих фаз. Дифільні молекули ПАР орієнтуються на межі адсорбент – розчин таким чином, щоб полярна група молекули була повернена до полярної фази, а неполярна – до неполярної. Отже, усі полярні гідрофільні поверхні добре адсорбують ПАР із неполярних або слабо полярних рідин, і навпаки, неполярні гідрофільні поверхні добре адсорбують ПАР із полярних рідин. Зі зростанням молекулярної маси ПАР здатність до адсорбції зростає, тобто тут також діє правило Дюкло – Траубе.

Можна відзначити також і окремі правила:

1. Зі збільшенням молярної маси розчиненої речовини її адсорбційна здатність зростає. На цій закономірності заснований ферментативний катализ: складні органічні молекули адсорбуються на ферментах, розкладаються під їх дією на більш дрібні, які десорбуються, поступаючись місцем більш великим молекулам.

2. Ароматичні сполуки адсорбуються краще, ніж аліфатичні.

3. Ненасичені органічні сполуки адсорбуються краще, ніж насичені.

4. При адсорбції насичених органічних кислот і спиртів якісно дотримується емпіричне правило Дюкло – Траубе.

Адсорбційна здатність збільшується в 3–3,5 рази при подовженні вуглеводневого ланцюга на одну ланку.

Слід зауважити, що зазначені правила не виконуються для адсорбції на дрібнопористих адсорбентах.

Відносно часу тривалості адсорбції і впливу температури на процес адсорбції слід зазначити, що адсорбція з розчинів йде повільніше адсорбції газів, так як дифузія в рідинах протікає значно повільніше. Вона може бути прискорена перемішуванням. Особливо поволі відбувається адсорбція великих молекул на дрібнопористих адсорбентах, так як в цих випадках рівновага встановлюється повільно або зовсім не настає. Підвищення температури призводить до зменшення адсорбції, але в меншій мірі, ніж при адсорбції газів.

4.5 Адсорбенти

Адсорбенти – тверді тіла чи рідини, на поверхні яких відбувається адсорбція. Тверді адсорбенти – штучні або природні матеріали з розвиненою поверхнею, які поглинають (адсорбують) речовини з газів або розчинів, що контактують із ними. Основними вимогами до адсорбентів є велика адсорбційна ємність, хімічна і термічна стійкість, здатність до регенерування. Одними з найважливіших характеристик твердих адсорбентів є величина питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ ($\text{см}^2/\text{г}$ або $\text{м}^2/\text{г}$) і пористість частинок ω ($\text{см}^3/\text{г}$ або $\text{м}^3/\text{г}$), від яких залежить їх адсорбційна здатність.

Характеристика адсорбентів. Промислові адсорбенти представляють собою пористі тверді тіла, які мають велику питому поверхню, тобто величину поверхні, яка приходить на одиницю маси ($\text{м}^2/\text{г}$) або на одиницю об'єму (м^{-1}) адсорбента. У більшій їх частині міститься велика кількість пустот (пор), які забезпечують характерні властивості твердих адсорбентів. Пори бувають циліндричні, конічні, пляшкові, наскрізні (або циліндричні з двома відкритими кінцями).

Залежно від розміру пор та їх виду адсорбенти поділяють на макропористі (пори радіусом більше 100–200 нм), перехідно-пористі (пори радіусом від 1,5 до 100–200 нм), мікропористі (пори, які сумірні з розмірами адсорбованих молекул – радіуси пор лежать в межах 0,5–1,5 нм).

Непористі адсорбенти, які одержують у результаті хімічних реакцій, а також шляхом подрібнення твердих тіл, мають невелику питому поверхню (1–10 $\text{м}^2/\text{г}$).

Високе значення питомої поверхні адсорбентів зумовлює великі швидкості адсорбції при малих концентраціях речовин у вихідних сумішах і навіть практично їх повне поглинання, що важко здійснити іншими технологічними методами.

Основними характеристиками адсорбентів є питома поверхня, густина,

пористість, еквівалентний діаметр гранул, механічна міцність та ін. Розглянемо різні адсорбенти.

Активоване вугілля одержують промисловим способом з різних видів органічної сировини (деревина, буре та кам'яне вугілля, антрацит, торф, шкарлупа горіхів та ін.) методом термічної обробки без доступу повітря для видалення летких речовин (одержується крупнопориста структура вугілля). Для видалення смол, які накопичуються в порах, і збільшення пористості вугілля піддають обробці, що отримала назву активації. Залежно від умов активації отримують різні вугілля. Вугілля, оброблене паром при 900 °С, має властивість адсорбувати кислоти. Якщо вугілля нагріти до 450–500 °С – воно добре адсорбує основи (це визначається характером оксидів, що утворюються на поверхні). Таким чином, активація призводить до очищення пор, а це збільшує питому поверхню в десятки разів.

Активацію вугілля проводять також обробкою хімічними реагентами (карбонати, сульфати, хлориди, нітрати) при температурах до 600 °С. Наприклад, для одержання активованого вугілля з тирси її просочують $ZnCl_2$, потім нагрівають без доступу повітря при 550–700 °С, після чого ретельно очищають від $ZnCl_2$.

Активоване вугілля (АВ) використовують зазвичай у вигляді гранул розміром 1–7 мм або циліндрів діаметром 2–3 мм і висотою 4–6 мм – гранульоване активоване вугілля (ГАВ) або у вигляді порошків з розміром частинок 0,15 мм – порошкоподібне активне вугілля (ПАВ).

Фільтрування води через шар гранульованого вугілля або введення у воду порошкоподібного активованого вугілля є найбільш універсальними методами видалення з води розчинених органічних речовин природного і неприродного походження. Оскільки вміст у воді органічних речовин природного походження унормовано лише побічно (за кольоровістю, запахом і присмаком води), а кольоровість досить добре знижується коагулюванням, активоване вугілля, що є дорогим матеріалом, застосовується на комунальних водоводах, головним чином, для видалення речовин, які обумовлюють запахи і присмаки води, а також для видалення з води органічних забруднень неприродного походження (різні ПАР, пестициди, нафтопродукти, барвники тощо), що потрапляють у водойми зі стічними водами. Концентрації різних речовин, при яких відчувається запах або присмак у воді, не однакові. Природно, що при видаленні таких речовин з води, їх концентрацію потрібно знизити так, щоб вона не досягала порогового значення. Зрозуміло, що з таким завданням можуть упоратися сорбенти з високою сорбційною активністю.

До недоліків активованого вугілля зараховують незначну механічну міцність і горючість. У повітрі воно займається при температурі близько 300 °С, вугільний пил – 200 °С, а при концентраціях 17–24 г/м³ утворює з киснем вибухову суміш. Із мінеральних адсорбентів найбільшого використання набули силікагель, алюмогелі та цеоліти.

Силікагель – гідратований гель кремнієвої кислоти (SiO₂·H₂O), який одержують із гідрозолу кремнієвої кислоти, з подальшою коагуляцією та сушкою. У результаті цих операцій частки зростаються з утворенням твердого каркасу, скелет якого складається із зв'язаних одна з одною дуже малих шароподібних часток SiO₂. Силікагель характеризується рівномірним розподілом пор розмірами 1–5 нм. Адсорбційні властивості силікагелів визначаються їх пористою структурою та природою поверхні. Присутність гідроксогруп (–ОН) на поверхні надає силікагелю гарні адсорбційні властивості до парів води. Він використовується для поглинання парів органічних речовин, газів, вологи.

Алюмогелі – суміші нормального гідроксиду алюмінію і його полігідратів (Al₂O₃·nH₂O), мають пори діаметром 1–3 нм, питома поверхня – 200–400 м²/г. Використовуються як осушувачі та поглиначі деяких речовин (адсорбційна сушка газів від вологи, адсорбційне очищення масел від кислот, консервація приладів і обладнання), як адсорбенти у хроматографії, як каталізатори.

Цеоліти – алюмосилікати загальної формули Me_{2n}O· Al₂O₃·xSiO₂ ·yH₂O (Me-катион лужного металу, n–його валентність) – природні та синтетичні. Відомо декілька типів природних цеолітів – содаліт, модерніт, югаваліт, бікітаїт, полінгіт, шабазіт і т. ін. Цеоліти володіють строго регулярною кристалічною структурою пор, їх ще називають молекулярними ситами. Цеоліти займають особливе місце серед адсорбентів, їхня особливість у тому, що адсорбційні площини з'єднані між собою вікнами відповідного розміру, які пропускають молекули тільки меншого розміру і затримують більш крупні. Завдяки цій здібності цеоліти використовуються для розділення сумішей, які складаються з молекул різних розмірів і тому одержали назву молекулярних сит. Цеоліти жадібно поглинають воду, при нагріванні вода з них випаровується, з цим пов'язана і їхня назва – цеоліти (киплячий камінь, «цео» – кипіти, «літос» – камінь). Синтетичні цеоліти мають будову і геометричну структуру, як правило, аналогічну природним: Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·4,5H₂O.

Для очищення виробничих стічних вод частіше за все використовують адсорбцію. Для цього до стічної рідини, що очищується, додають сорбент (тверде тіло) у роздрібненому вигляді та перемішують із стічною водою. Потім

сорбент, насичений забрудненнями, відділяють від води відстоюванням або фільтруванням. Частіше за все воду, яка очищується, пропускають безперервно через фільтр, завантажений сорбентом. Як сорбенти застосовують: активне вугілля, коксовий дріб'язок, торф, каолін, тирсу, попіл та ін. Кращий, але найбільш дорогий сорбент – активне вугілля. Для відновлення сорбційної ємності активне вугілля піддається регенерації їдким натром, парою або термообробці. Метод сорбції можна використовувати, наприклад, для очищення виробничих стічних вод від газогенераторних станцій, які вміщують фенол, а також виробничих стічних вод, що містять миш'як, гідроген сульфід тощо. Після адсорбційного очищення можливе повторне використання стічних вод у системі оборотного водопостачання. Недоліком сорбційного очищення є його відносно велика вартість.

Основні вимоги, пропоновані до адсорбенту: висока адсорбційна ємність, яка обумовлена питомою поверхнею та об'ємом пор; хімічна і термічна стійкість; відновлюваність і доступність.

ТЕМА 5 ІОННА АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ

5.1 Особливості іонної адсорбції

Іонна адсорбція – це адсорбція з розчинів сильних електролітів. В цьому випадку розчинена речовина адсорбується у вигляді іонів. Цей вид адсорбції дуже поширений у природі, а також у різних галузях промисловості: очищення питної води, технічних вод промислового призначення, пом'якшення води, очищення харчових продуктів від радіонуклідів, іонів важких металів, інших шкідливих домішок і та ін.

Особливості іонної адсорбції:

1. Адсорбуються заряджені частинки (іони), а не молекули.
2. Адсорбція відбувається тільки на полярних адсорбентах, часто її так і називають – полярна адсорбція.
3. Адсорбція супроводжується утворенням подвійного електричного шару (ПЕШ).
4. Адсорбція є вибірковою, тобто на кожному даному адсорбент катіони і аніони адсорбуються неоднаково.
5. В основі іонної адсорбції лежать хімічні сили, і вона найчастіше кінетично необоротна.
6. Для іонної адсорбції характерне явище обмінної адсорбції.

Полярна адсорбція. Якщо поверхня твердого тіла полярна, то вона здатна

поляризувати іони, які знаходяться поблизу, що призводить до адсорбції як позитивних, так і негативних іонів. Мікроділянки твердої поверхні можуть мати електричні заряди. Вони теж будуть взаємодіяти з іонами розчину, але протилежного знаку. Унаслідок цього навколо поверхні твердого тіла утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ), будову якого ми розглянемо пізніше.

Здатність іонів до адсорбції залежить:

– від заряду іонів – здатність іонів до адсорбції тим більша, чим сильніше електричне поле вони створюють, тобто чим більший їх заряд при подібних розмірах: $K^+ \ll Ca^{2+} \ll Al^{3+} \ll Th^{4+}$;

– від розмірів іонів – зі зростанням розмірів іонів збільшується їх здатність до поляризації, а також зменшується їх здатність до гідратації, що також підсилює адсорбцію.

Особливу цікавість викликає адсорбція іонів поверхнею кристалів, до складу якої входять іони тієї самої природи. При цьому адсорбцію розглядають як добудову кристалічних ґраток іоном, що здатний адсорбуватися. Згідно з правилом Панета та Фаянса кристали добудовуються лише тими іонами або атомами, що входять до їх складу. Наприклад, якщо кристали AgI внести у розчин KI, то на поверхні будуть адсорбуватися іодид-іони. Якщо ж ці кристали внести у розчин $AgNO_3$, то адсорбуватимуться іони Аргентуму.

Іонообмінна адсорбція. Якщо на поверхні твердого тіла вже є адсорбовані іони або іони, що утворилися внаслідок часткової дисоціації поверхневих молекул, то в разі контакту цього сорбенту з електролітом завжди спостерігається обмінна адсорбція. Відбувається обмін іонами між ПЕШ та дисперсійним середовищем. Обмін відбувається в еквівалентних кількостях між іонами одного знаку заряду.

Ознаки іонообмінної адсорбції:

– до обміну здатні тільки певні іони, тобто характерна вибірковість адсорбції;

– обмінна адсорбція не завжди обернена;

– обмінна адсорбція значно повільніша, ніж молекулярна;

– унаслідок обмінної адсорбції може змінюватися рН середовища.

Адсорбція на вугіллі. Типово неполярний адсорбент – вугілля, здавалося б, не може адсорбувати іони сильних електролітів. Але досвід показує, що вугілля не тільки здатне вибірково адсорбувати іони електролітів, але на ньому можуть протікати і явища обмінної адсорбції. При взаємодії вугілля з киснем повітря або води утворюються поверхневі (хемосорбційні) сполуки – оксиди різного типу. Оксид може дисоціювати за основним типом, або за кислотним.

Поверхня набуває позитивного і негативного заряду, відповідно, і в обох випадках виникає ПЕШ із зовнішньою обкладкою, яка здатна до обміну іонів.

5.2 Іоніти

Синтетичні та природні іоніти, їхні характеристики

Речовини, які проявляють здібність до іонного обміну і використовуються для адсорбції іонів, одержали назву *іонообмінників* або *іонітів*.

Іоніти мають структуру у вигляді каркасу, який «зшитий» звичайними ковалентними зв'язками. Каркас (матриця) має позитивний або негативний зарядом, який компенсовано протиіонами, що знаходяться в адсорбційному і дифузному шарах ПЕШ.

Іоніти класифікують:

- за походженням – на природні та синтетичні;
- за складом – на неорганічні й органічні;
- за знаком заряду іонів, які обмінюються – на катіоніти, аніоніти й амфоліти (можуть обмінюватися залежно від умов як катіонами, так і аніонами).

До природних неорганічних іонітів належать силікати типу цеолітів – шабазит, глауконіт ($Me_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (Me–катіон лужного або лужноземельного металу). Їхній каркас представляє собою правильну сітчасту структуру алюмосилікату, у порах якого розміщуються іони лужних і лужноземельних металів, які виступають у ролі протиіонів. Деякі мінерали, наприклад, апатит, здатні до обміну аніонів.

Природними іонітами органічного походження є, наприклад, гумусові речовини, целюлоза, деревина, торф. Природні іоніти не набули широкого технічного використання, оскільки мають низку недоліків (хімічно нестійкі, не мають досить механічної міцності).

Першими синтетичними іонітами були плавлені та гелеподібні пермутити – алюмосилікати, подібні до цеолітів ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$). Гелеподібні пермутити порівняно довго використовували для пом'якшення води. До них належать силікагель, Al_2O_3 , сульфовугілля.

Із неорганічних синтетичних аніонітів, які мають практичне значення, можна назвати гідроксиди заліза й алюмінію. Для спеціальних цілей використовуються гідроксиди цирконію, хрому, олова, свинцю та ін. Усі неорганічні іоніти руйнуються кислотами і лугами.

Широкого розповсюдження набули синтетичні іоніти (іонообмінні смоли).

Іонообмінні смоли – синтетичні органічні іоніти. Це тверді, нерозчинні, обмежено набухаючі в розчинах електролітів і органічних розчинниках, зшиті

полімери, здатні до електролітичної дисоціації. Каркас іонообмінних смол являє собою тримірну сітку вуглеводневих ланцюгів, на які закріплені іоногенні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$, $-\text{NH}_2$). Заряд, який несуть іоногенні групи, урівноважується зарядом рухомих іонів протилежного знаку (протиіони).

Іонообмінні смоли одержують двома методами: полікондесациєю або полімеризациєю. В обох методах процес синтезу складається з трьох стадій: 1) одержання лінійних полімерів; 2) утворення сітчастої структури з окремих лінійних полімерів за допомогою місткоутворювачів; 3) введення в макромолекули активних (іоногенних) груп. На рисунку 5.1 зображена матриця іонообмінної смоли.

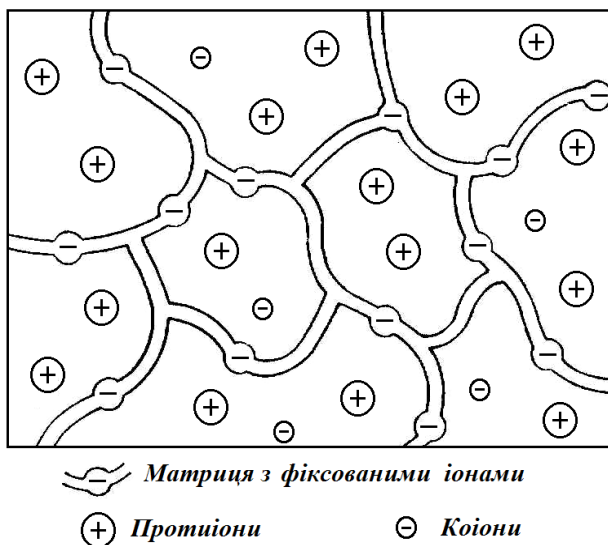
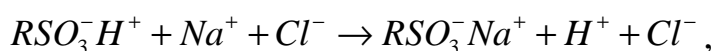


Рисунок 5.1 – Модель матриці поліелектроліту (катионіту) з фіксованими аніонами та рухомими протиіонами



де R – матриця, $-\text{SO}_3\text{H}$ – іоногенна група, H^+ , Na^+ – проти іони, Cl^- – коіони.

Іоніти, які здібні до обміну рухомих іонів H^+ на катіони розчину, називаються *катионітами*: $\text{RSO}_3^- \text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{RSO}_3^- \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Смоли, які здійснюють обмін аніонами, називаються *аніонітами*.

Системи з фіксованими іонами і рухомими протиіонами називають *обмінним комплексом*.

Яскравим прикладом системи, де протікає іонний обмін, являється ґрунт, на якому проходять процеси іонного обміну: аніони обмінюються слабо, головним чином обмінюються катіони у строго еквівалентних кількостях.

Основними властивостями іонітів, які визначають їх якість як сорбентів, являються: ємність, кислотно-основні властивості, селективність, набухання, хімічна стійкість, механічна міцність.

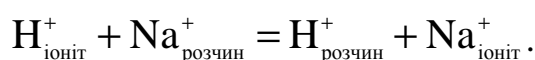
Під ємністю розуміють здатність іоніту обмінювати протиіони. Ємність визначається числом іоногенних груп в іоніті й тому теоретично є сталою величиною. Але на практиці ємність іоніту залежить від умов проведення адсорбції, а також від властивостей і розмірів адсорбованих іонів.

Розрізняють статичну обмінну ємність (*COЄ*), або її ще називають повною обмінною ємністю (*ПОЄ*) і динамічну обмінну ємність (*ДОЄ*), або робочу обмінну ємність (*РОЄ*).

Статична обмінна ємність (*COЄ*) – повна ємність, яка характеризується загальним числом іоногенних груп у міліеквівалентах на одиницю маси сухої сировини або на одиницю об'єму набухлого іоніту.

Динамічна обмінна ємність (*ДОЄ*), або робоча обмінна ємність, стосується тільки тієї частини іоногенних груп, яку використовують у технологічних умовах, наприклад, в іонообмінній колонці під час відносного руху іоніту й розчину. Вона залежить від швидкості руху, розмірів колонки й інших факторів і завжди менша за статичну обмінну ємність.

Усі методи визначення *COЄ* зводяться до насичення іоніту яким-небудь іоном, потім витісненням його іншим іоном і аналізом першого в розчині. Наприклад, катіоніт зручно перевести в H^+ -форму (такий катіоніт здатний до обміну рухомих іонів H^+ , які знаходяться у матриці, на катіони розчину), а потім промити його розчином хлориду натрію. При цьому відбудеться обмін:



Отриманий кислий розчин титрують розчином лугу. Ємність, у цьому випадку, дорівнює відношенню кількості кислоти в розчині до маси іоніту. Проводять і пряме титрування іонітів. Отримують криві титрування сильних і слабких кислот.

Характерною властивістю іонітів є набухання при контакті сухого іоніту з розчином. Важлива характеристика іонітів – хімічна стійкість і механічна міцність. Хімічна стійкість – стійкість по відношенню до кислот, лугів, окиснювачів, під дією яких може руйнуватися структура іоніту. Хімічна стійкість оцінюється у втраті обмінної ємності.

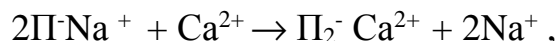
5.3 Іонна адсорбція в процесах водопідготовки.

Пом'якшення та демінералізація води

Важливою сферою використання іонітів являється пом'якшення й опріснення води. Усі природні води володіють більшою чи меншою твердістю, яка обумовлена присутністю іонів кальцію і магнію. Жорстка вода утворює

накип у парових котлах, порушує м'яку дію мила і таке інше.

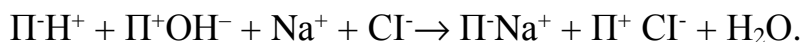
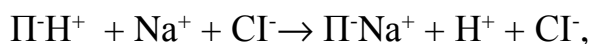
Різні способи пом'якшення води розроблялись з далеких часів, але лише з використанням іонного обміну стало можливим здійснити досить рентабельний метод пом'якшення води у промислових масштабах. У цьому методі іонообмінну смолу (катіоніти), яку випускають у промисловості у вигляді зерен, переводять в натрієву форму, заповнюють колонку, через яку пропускають воду. Процес іде за схемою:



де P^- – іоногенна група поглиначка.

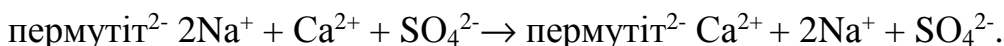
Іони Ca^{2+} і Mg^{2+} замінюються на іони Na^+ . Аналогічно звільнюються від різних аніонів, замінюючи їх на хлорид іон методом пропускання води через аніоніт, який переведений у Cl^- -форму.

Дуже важливим є завдання часткового або повного опріснення (знесолювання) води, тобто видалення електролітів, що містяться у воді (одержання прісної води на морських судах). Для цього воду послідовно пропускають через катіоніт у H^+ -формі сильно кислого типу, а потім – через аніоніт в OH^- -формі:



Іоніти після використання їх ємності можуть бути легко регенеровані обробкою кислотою або лугом. Промислові іоніти володіють високою механічною та хімічною стійкістю і витримують практично сотні регенеруючих циклів.

Для пом'якшення (але не демінералізації) води може бути використано алюмосилікат пермутит – синтетичний неорганічний іонообмінник:



Замість пермутиту можливе використання глауконіта – більш дешевого природного мінералу.

Подібні схеми використовуються для вирішення однієї з важливіших проблем сучасності – очищення стічних вод, в яких більшість шкідливих речовин містяться в іонних формах (іони важких металів, органічні основи і таке інше).

Слід також нагадати про використання іонного обміну в сучасній медицині: при захворюваннях, які характеризуються порушенням іонного балансу в органах і тканинах. Введенням вискодиспергованих порошків з іонообмінних смол удається в багатьох випадках зсунути в потрібний бік і так підтримувати необхідний іонний баланс організму.

ТЕМА 6 КОАГУЛЯЦІЯ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

6.1 Електричні властивості дисперсних систем.

Будова подвійного електричного шару (ПЕШ)

Частинки твердої дисперсної фази, які зависали в рідині, знаходяться в безперервному хаотичному русі. Завдяки надлишку вільної енергії частинки при стиканні мають злипатися і в кінці кінців утворювати осад. Разом з тим, існують цілком стійкі колоїдні системи, руйнування яких відбувається лише в певних умовах. Пояснити це можна наявністю захисного шару, який перешкоджає їх злипанню. Можливі різні механізми захисної дії. Найбільше значення має подвійний електричний шар (ПЕШ), виникнення якого може бути обумовлене поверхневою дисоціацією, адсорбційним механізмом, орієнтацією диполів.

Вирішальний внесок для встановлення будови ПЕШ мали дослідження *електрокінетичних явищ*. Назвали їх кінетичними тому, що під дією електричного поля спостерігались ті чи інші переміщення речовин у дисперсних системах. Перші спостереження були проведені професором Московського університету Ф. Ф. Рейсом (1809). У посудину з вологою глиною він вставив дві скляні трубки, у які насипав трохи кварцового піску і налив води до однакового рівня. Опустивши у воду електроди і підключивши постійний електричний струм, він спостерігав явище, яке отримало назву електрофорезу:

1. В анодній трубці вода над шаром піску стала каламутною внаслідок появи суспензії глинистих частинок.

2. В катодній трубці рівень води почав підвищуватись, а в анодній, відповідно, зменшуватись.

Електрофорезом називається явище руху частинок дисперсної фази в електричному полі при нерухомому дисперсійному середовищі.

Електрофорез – одне з електрокінетичних явищ, на якому базується, наприклад, вловлювання частинок диму та пилу.

Пізніше Ф. Ф. Рейс вивчив електроосмос в U-подібному приладі, середня частина якого була заповнена кварцевим піском. Як і в попередньому досліді, вода піднімалася в катодному й опускалася в анодному коліні. Об'єм перенесеної рідини був прямо пропорційний різниці потенціалів.

Рух рідкого дисперсійного середовища в електричному полі відносно нерухомої твердої поверхні пористих мембран називається *електроосмосом*.

У наступні роки були відкриті явища, протилежні електрофорезу й електроосмосу. Дорн дійшов висновку, що під час руху твердих заряджених частинок у нерухомій рідині під дією сили тяжіння виникає різниця електричного потенціалу між двома електродами, зануреними у посудину на

різну глибину. Вказане явище, обернене електрофорезу, назвали *ефектом седиментації*, або *ефектом Дорна*, а стрибок потенціалу, що виникає — потенціалом седиментації, або потенціалом осідання. Якщо через пористу перегородку продавлювати водний розчин електроліту, то на протилежних боках перегородки виникає різниця потенціалів. Це явище, обернене до електроосмосу, названо *ефектом протікання*, а різниця потенціалів, що виникає, — потенціалом протікання. Явища електрофорезу й електроосмосу (електрокінетичні явища) безпосередньо пов'язані з властивостями ПЕШ.

Сучасна теорія будови ПЕШ запропонована Штерном. Відповідно до цієї теорії перший потенціал визначальний шар іонів, міцно пов'язаний із твердою поверхнею і визначає її заряд. Ці іони (потенціал визначальні) не мають гідратних оболонок, вони увійшли у кристалічну решітку твердої фази. Другий шар іонів, протилежних за знаком (протиіони), щільно примикає до шару потенціал визначальних іонів і утворює адсорбційний шар товщиною δ . Ця частина протиіонів утримується близько від поверхні за рахунок електростатичного притягання й адсорбційних сил, які діють на малих відстанях. Падіння потенціалу — лінійне. Іони розміщені близько один до одного, вони значною мірою дегідратовані, створюють високу електричну густину, шар малорухливий, його товщина δ близька до мономолекулярної. Однак, кількість зарядів (іонів) у цьому шарі менша ніж у потенціал визначальному шарі. Іони, яких не вистачає для повної компенсації поверхневого заряду (внутрішнього шару), розміщуються у зовнішній частині шару протиіонів і утворюють дифузну частину ПЕШ. Гідратні оболонки цих іонів майже не зруйновані й іони утримуються в цьому шарі вже не так міцно. Через це вони розміщені на досить великих відстанях і шар має дифузну будову. Таким чином, протиіони, які повністю компенсують поверхневий заряд, утворюють адсорбційний (нерухомий) шар і дифузний шар іонів. Електричний потенціал у першому нерухомому шарі спадає різко — тут має місце пряма пропорційність. У дифузному шарі падіння потенціалу характеризується повільніше спадаючою криволінійною ділянкою. При відносному переміщенні фаз незалежно від причин, які його викликали, здійснюється розрив ПЕШ по площині ковзання АВ, яка знаходиться на деякій малій відстані від міжфазної поверхні. Потенціал, який виникає в площині ковзання при відриві частини дифузного шару, називається електрокінетичним або ζ (дзета)-потенціалом. Виникнення ζ -потенціалу пояснюється тим, що при відносному переміщенні фаз шар рідини певної товщини міцно утримується на твердій поверхні. ξ -потенціал — це частина повного поверхневого потенціалу.

Таким чином, при русі частинки в електричному полі, вона захоплює за

собою адсорбційний шар рідини з протиіонами, що містяться в ньому, які нейтралізують частину заряду поверхні. ξ -потенціал є мірою надлишку заряду, який впливає на швидкість і напрямок руху частки в електричному полі. Знак ξ -потенціалу визначається знаком потенціал визначальних іонів. ξ -потенціал можна розрахувати, вимірявши швидкість руху частинок в електричному полі. Ця модель дала можливість пояснити вплив різних факторів як на загальний (поверхневий), так і ζ -потенціали (у тому числі й електролітів).

Викладені сучасні уявлення про будову і властивості ПЕШ кількісно пояснили описані вище електрокінетичні явища. Елементарна колоїдна частинка-міцела, попавши в електричне поле, руйнується. Із міцели утворюється заряджена частинка (гранла), яка починає рухатись до протилежно зарядженого електрода, а іони з дифузного шару, що відірвались від міцели, рухаються у протилежному напрямі. Так відбувається електрофорез. Цілком аналогічне явище відбувається і при електроосмосі. Кварцові піщинки або інший матеріал, який утворює пористу перегородку, мають на своїй поверхні ПЕШ, який нічим не відрізняється від ПЕШ колоїдних міцел. В електричному полі іони з дифузного шару ПЕШ відщеплюються і, захоплюючи молекули води, прямують до протилежно зарядженого електрода. Якщо у пористій перегородці є дрібні частинки, що здатні рухатись, помітне їх переміщення, як у першому досліді Ф. Рейсса. Якщо ж пориста перегородка міцна, електроосмос не супроводжується електрофорезом. Аналогічним руйнуванням дифузного шару ПЕШ пояснюється ефект седиментації й ефект протікання. Кількісні вимірювання будь-якого з електрокінетичних явищ дозволяють обчислити значення ξ -потенціалу. Величина ξ -потенціалу, що розрахована для багатьох золів, становить 20–80 мВ. Із викладеного вище зрозуміло, що ξ -потенціал можна визначити тільки електрокінетичними методами, коли в електричному полі відбувається рух дисперсних часток або рідини. Саме тому його і назвали електрокінетичним.

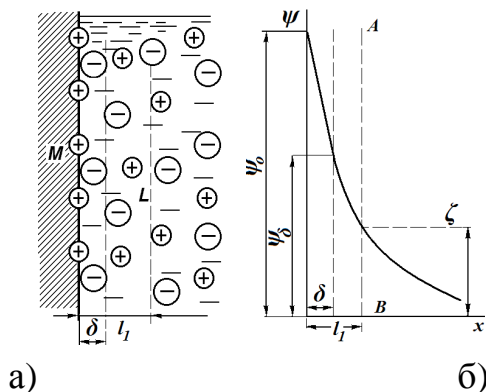


Рисунок 6.1 – Модель будови ПЕШ за Штерном:

а) молекулярна картина; б) зміна потенціалу з відстанню від поверхні твердої фази вглиб розчину

Із рисунка видно, що повне падіння потенціалу ψ_0 складається з падіння потенціалу ψ_δ в дифузійній частині ПЕШ і різниці потенціалів ($\psi_0 - \psi_\delta$) між обкладками.

Потенціал на цій схемі падає не по прямій у зв'язку з тим, що протиіони, які компенсують заряд, розподілені нерівномірно. Падіння крутіше там, де більше протиіонів і навпаки полого, де їх мало.

6.2 Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем

Під стійкістю дисперсної системи розуміють сталість у часі її стану та основних властивостей: дисперсності, рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в об'ємі дисперсійного середовища та характеру взаємодії між частинками. Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяють на ліофільні й ліофобні. Ліофільні дисперсні системи утворюються самовільно. Ліофобні дисперсні системи самовільно не утворюються.

М. П. Песков ввів поняття про два види стійкості дисперсних систем: седиментаційну (кінетичну) й агрегативну.

Седиментаційна стійкість дозволяє системі зберегти рівномірний розподіл частинок в об'ємі, тобто протистояти дії сили тяжіння та процесам осідання та спливання частинок.

Агрегативна стійкість дисперсних систем – це здатність протистояти агрегації частинок.

Агрегативна стійкість характеризує здатність колоїдних систем зберігати ступінь дисперсності внаслідок наявності у частинок електричного заряду. Цей заряд перешкоджає злипанню колоїдних частинок і сприяє утворенню сольватної оболонки в розчинах навколо частинок.

6.3 Коагуляція ліофобних колоїдних систем

Втрата агрегативної стійкості виражається в укрупненні частинок за рахунок *коагуляції* («coagulation» – згортання, згущення), тобто злипанні частинок між собою з утворенням більш крупних агрегатів. При цьому питома площа поверхні, а разом з нею і надлишкова поверхнева енергія знижуються. Якщо дисперсна фаза складається із крапельок рідини або бульбашок, то процес їх злиття називають *коалесценцією* («coalesce» – зростаю, об'єднуюсь).

Коагуляція золів може бути викликана різними факторами: зміною

температури (сильне нагрівання або охолодження майже до заморожування), механічною дією (інтенсивне перемішування, струшування, перекачування по трубам), дією світла та різного роду випромінювань, дією електричних розрядів та ін. Однак найбільш важливий фактор, що викликає коагуляцію, – це дія електролітів.

Коагуляція під дією електролітів. Коагуляцію золю викликають усі сильні електроліти, але лише при досягненні певної мінімальної концентрації коагулянту (або коагулятора), яка називається порогом коагуляції. Причому, до досягнення цієї концентрації коагуляція не спостерігається зовсім, а після досягнення порога носить «обвальний» характер, призводячи в більшості випадків до швидкого й повного руйнування колоїдної системи.

Поріг коагуляції $\gamma (C_k)$ прийнято виражати в мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Величину, що за своїм значенням зворотна до порогу коагуляції ($1/\gamma$) називають коагулюючою дією.

Ознаками коагуляції є помутніння розчину, випадіння осаду, зміна забарвлення (наприклад, коагуляція з перетворенням червоного гідрозолу золота в синій золь), зміна електропровідності та характеру в'язкості.

Експериментально встановлені закономірності при коагуляції електролітами відомі під назвою *правил коагуляції*:

1. Коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається лише при досягненні певної концентрації; мінімальна концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція, називається *порогом коагуляції* (γ). Його виражають у ммоль/л.

2. Коагулююча дія властива тому іону електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частки (гранули), причому його коагулююча дія тим сильніша, чим вищий його заряд; ця закономірність називається *правилом Шульце-Гарді (правило значності)*.

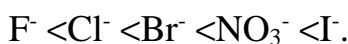
3. У ряді органічних іонів коагулююча дія (γ^1) зростає з підвищенням адсорбційної здатності.

4. У ряді неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія (γ^1) зростає зі зменшенням радіуса гідратованого іона. Коагулююча дія іона тим сильніша, чим слабкіше він гідратований.

Наприклад, для золів з негативно зарядженою гранулою:



а для золів з позитивно зарядженими гранулами:



Подібні ряди (ліотропні ряди, ряди Гофмейстера) вже наводились в іонообмінній адсорбції.

В осадах, що одержуються при електролітній коагуляції, завжди присутні іони, які її викликають.

Поріг коагуляції розраховують за пороговим об'ємом електроліту (його об'єм, який затрачено на коагуляцію):

$$c_k = \frac{c_{\text{ел.}} \cdot V_{\text{ел.}}}{V_z + V_{\text{ел.}}} \text{ (ммоль/л)},$$

де $c_{\text{ел}}$ – концентрація введеного електроліту, моль/л;

$V_{\text{ел.}}$ – мінімальний об'єм електроліту, який спричинив коагуляцію, мл;

V_z – об'єм золю, мл.

Необхідно мати на увазі, що величина порога коагуляції залежить від низки умов: від моменту його фіксування після внесення електроліту, від методу спостереження, від концентрації золя, що досліджується, та ін., які необхідно вказувати при визначенні порога коагуляції.

ТЕМА 7 КОАГУЛЯНТИ

7.1 Прояснення води коагулюванням

Природні води – складні багатокомпонентні системи, які містять солі (переважно у вигляді іонів, молекул і комплексів), органічні речовини (у молекулярних сполуках і колоїдному стані), газу, дисперговані домішки.

У завислому стані в природних водах містяться глинисті, піщані, гіпсові й вапняні частинки; в колоїдному – речовини органічного походження, силікатна кислота, алюмосилікати, фульвокислоти, гумати; в істинно розчиненому стані – в основному мінеральні солі, які поставляють у воду іони. Наявність домішок у воді надає їй таких властивостей, як каламутність і кольоровість. Каламутність води зумовлена присутністю в ній дрібнодисперсних і колоїдних речовин неорганічного й органічного походження. Причиною каламутності поверхневих вод є, насамперед, мули, силікатна кислота, гідроксиди заліза й алюмінію, органічні колоїди і різноманітні організми та планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена в основному наявністю в них нерозчинних мінеральних речовин. Кольоровість природних вод зумовлена, головним чином, присутністю в них гумусових речовин і сполук заліза (III), а також мікроорганізмів, часток мулу. Обробка води з метою видалення колоїдних і грубодисперсних домішок називається проясненням. Знебарвлення води полягає у зниженні концентрації забарвлених сполук.

Прояснення води здійснюється коагулюванням. Процес коагуляції (злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні у процесі теплового руху) дозволяє видалити з води завислі речовини, зменшити кольоровість води до необхідного рівня, зменшити концентрацію органічних забруднень. При коагулюванні видаляються іони важких металів, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), феноли, аміни та ін.

Коагуляція як метод прояснення води полягає в обробці води хімічними реагентами – коагулянтами. До коагулянтів належать солі полівалентних металів сильних кислот (переважно сульфати й хлориди алюмінію та феруму):

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – алюміній сульфат;

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – ферум(II) сульфат (залізний купорос);

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ферум(III) хлорид;

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – ферум(III) сульфат.

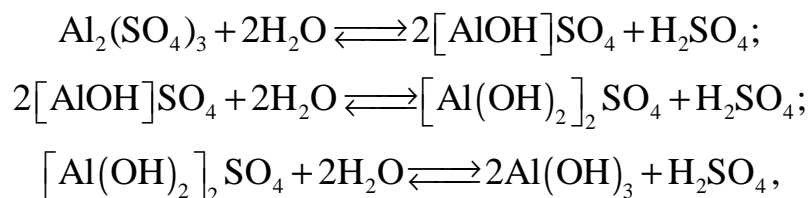
Серед сполук алюмінію найбільш розповсюджений сульфат алюмінію, що ефективний в інтервалі значень рН 5–7,5. Він добре розчиняється у воді та має відносно низьку вартість. Його застосовують у сухому вигляді або у вигляді 50 %-ного розчину. Із солей заліза ефективнішими коагулянтами є солі тривалентного заліза. Солі заліза як коагулянти мають низьку перевагу перед солями алюмінію: кращу дію виявляють при низьких температурах води; більш широка зона оптимальних значень рН середовища; велика міцність і гідравлічна крупність пластівців; можливість використовувати для вод з більш широким діапазоном сольового складу; здатність усувати шкідливі запахи і присмаки, обумовлені присутністю сірководню. Однак є і недоліки: утворення при реакції катіонів заліза з деякими органічними сполуками сильно забарвлених розчинних комплексів; сильні кислотні властивості підсилюють корозію апаратури; менш розвинена поверхня пластівців. При використанні сумішей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і FeCl_3 у співвідношенні від 1:1 до 1:2 досягається кращий результат коагулювання, ніж при роздільному використанні реагентів.

Оскільки коагулянтами є солі сильних кислот і слабких основ, при введенні у воду вони гідролізуються, утворюючи пластівці гідроксидів металів, які швидко осідають під дією сили тяжіння. Оскільки колоїдні частинки мають слабо виражений негативний заряд, а пластівці коагулянту – позитивний заряд, то між ними виникає взаємне притягання. Пластівці мають здатність вловлювати колоїдні та зважені частинки й агрегувати їх.

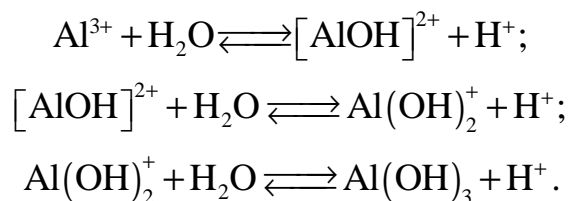
Коагуляція домішок у процесі прояснення води – складний фізико-хімічний процес, який складається з трьох стадій:

- 1) гідроліз коагулянту, який сприяє утворенню колоїдного розчину гідроксиду металу;
- 2) коагуляція золя коагулянту, що сприяє виникненню умов для взаємодії з колоїдними й грубодисперсними домішками води;
- 3) процес утворення пластівців, який завершується седиментацією.

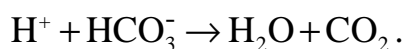
У процесі обробки води необхідно підтримувати оптимальні умови для кожної стадії процесу. Гідроліз сульфату алюмінію протікає з утворенням складних іонів, заряд яких залежить від рН середовища. На процес коагуляції істотно впливає сольовий склад води, температура. Розглянемо гідроліз алюмінію, що проходить за трьома стадіями:



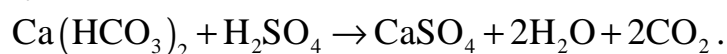
або в іонному вигляді:



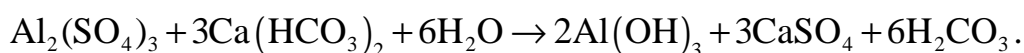
Процес гідролізу оборотний, тому накопичення в розчині іонів H^+ гальмує його. Щоб забезпечити повноту протікання гідролізу (пряма реакція) необхідно зв'язувати іони гідрогену H^+ у малодисоційовану сполуку. Таку функцію виконують гідрокарбонат-іони HCO_3^- , які завжди присутні в природних водах:



Із цього випливає, що неодмінною умовою нормального перебігу процесу коагуляції є наявність у воді певної лужності (лужного резерву), яка забезпечується в природних водах іонами HCO_3^- (гідрокарбонатами кальцію і магнію). Гідрокарбонат кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ перетворює кислоту (H_2SO_4 або HCl), що утворюється під час гідролізу коагулянту, у малодисоційовану карбонатну кислоту:



Таким чином, рівняння гідролізу сульфату алюмінію в *природній воді* має вигляд:



Для того щоб процес коагуляції відбувався ефективно, вміст HCO_3^- -іонів має бути як мінімум еквівалентним кількості сульфату алюмінію, який додають до води. В іншому випадку гідроксид алюмінію не утворює колоїдного розчину, коагуляція не відбувається. Для ефективного перебігу реакції потрібен деякий надлишок лужності. Природна лужність води більшості водойм достатня для забезпечення коагуляції навіть високими дозами коагулянту. У тому випадку, коли лужність природної води виявляється недостатньою для зв'язування іонів гідрогену, її підвищують додаванням вапна, кількість якого розраховують.

На процес коагуляції істотно впливає сольовий склад води. Аніони слабких кислот обумовлюють ємність буфера, сприяючи гідролізу коагулянта. Катіони можуть змінювати заряд колоїдних частинок. Наприклад, у жорстких водах негативно заряджені колоїдні частинки за рахунок адсорбції іонів кальцію та магнію можуть отримати позитивний заряд. При значеннях $\text{pH} > 7$ цей заряд може нейтралізуватися іонами з сірчаноокислого алюмінію, а іон алюмінію буде повністю гідролізуватися до $\text{Al}(\text{OH})_3$. Доза коагулянту в цьому випадку буде менша, ніж при коагуляції глинистої суспензії з негативно зарядженими частинками. Отже, іон-партнер чинить істотний вплив на процес коагуляції у водах з підвищеною жорсткістю. Із додаванням у воду коагулянту у часток відбувається стиснення подвійного електричного шару, що сприяє зближенню їх на таку відстань, де проявляються міжмолекулярні сили тяжіння, і частинки укрупнюються.

Необхідною умовою взаємної коагуляції є рівність протилежних зарядів частинок золів. Якщо ця умова не дотримується, коагуляція протікає не повністю незалежно від концентрації коагулянту. Таким чином, взаємна коагуляція колоїдів протікає у вузькій зоні їх концентрації.

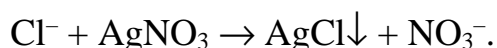
На процес коагуляції впливає не тільки лужність, сольовий склад, але й pH (оптимальне значення 5,5–6,5), температура, інтенсивність перемішування, кількість грубої зависі, гумінових речовин тощо. Тому визначення оптимальної дози коагулянту за допомогою теоретичних розрахунків недостатньо.

ТЕМА 8 АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНИКІВ ДОВКІЛЛЯ. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Усі методи аналізу можна класифікувати за наступними ознаками:

- за **об'єктами аналізу** – неорганічний і органічний аналіз;
- за **ціллю аналізу** – якісний і кількісний. За допомогою якісного аналізу встановлюють принципову вірогідність наявності певної речовини (іону) в даному об'єкті дослідження. Для цього використовують якісні реакції на той чи

інший іон. Наприклад, для визначення наявності у воді Cl^- - іону проводять якісну реакцію з AgNO_3 , у результаті якої (при наявності хлорид-іонів) випадає білий осад AgCl :



Якісні реакції мають місце практично для всіх іонів. Кількісний аналіз встановлює кількісний вміст компонентів у речовині або в тому чи іншому середовищі.

За способом виконання – фізичні, фізико-хімічні (інструментальні), хімічні методи аналізу. У **фізичних і фізико-хімічних методах** виявлення і кількісне визначення складових частин речовини, що аналізується, ґрунтується на спостереженні та вимірюванні якоїсь фізичної властивості речовини (наприклад, інтенсивності забарвлення розчину – фотоелектроколориметрія, електропровідності – кондуктометрія, величини електрорушійної сили – потенціометрія тощо). При цьому хімічні реакції з речовиною не проводять, або вони грають допоміжну роль.

У **хімічних методах** речовина, яку визначають, зазнає дії хімічного реагенту, тобто спочатку проводиться хімічна реакція, а потім проводять вимірювання якоїсь фізичної властивості речовини. До хімічних методів аналізу відносяться гравіметричний і титриметричний методи аналізу.

Беручи до уваги професійну спрямованість було розроблено курс, в якому зроблено наголос на вивчення теоретичних основ різних методів аналізу і можливості їх застосування в аналізі неорганічних забрудників довколишнього середовища.

8.1 Сутність титриметричного метода аналізу. Головні визначення

Титриметричний метод аналізу (титриметрія) – це кількісний метод аналізу, що ґрунтується на точному вимірюванні об'єму стандартного розчину, який витрачається на титрування точно взятого об'єму розчину речовини, що визначається.

Стандартний (робочий, титрований) розчин або просто **титрант** – це розчин, концентрація якого відома з високою точністю.

Титрування – повільне (по краплях) додавання стандартного розчину до розчину, що аналізується, до моменту встановлення точки еквівалентності.

Точка еквівалентності (ТЕ) – це момент титрування, коли кількість еквівалентів титранту дорівнює кількості еквівалентів речовини, що визначають. Точка еквівалентності визначається з допомогою індикаторів – речовин, які повинні змінювати своє забарвлення в точці еквівалентності.

Кінцева точка титрування (КТТ) – момент титрування, коли змінюється якась властивість розчину, наприклад, забарвлення. КТТ не завжди співпадає з ТЕ, але бажано, щоб вона була близькою до неї.

Вимоги до реакцій між титрантом і речовиною, що визначають

1. Реакція повинна протікати кількісно, тобто константа рівноваги повинна бути великою (більше за 10^8).
2. Реакція повинна протікати швидко і необоротно.
3. Реакція не повинна ускладнювати утворення побічних речовин.
4. Має існувати спосіб фіксування точки еквівалентності.

Способи титрування

За способом титрування використовують наступні методи: пряме, зворотне й замісне титрування.

При **прямому титруванні** розчин досліджуваної речовини безпосередньо титрують стандартним розчином.

Зворотне титрування застосовують тоді, коли визначаема речовина не реагує з титрантом. У цьому випадку до досліджуваного розчину додають надлишок (певний об'єм) розчину третьої речовини відомої концентрації, яка реагує з досліджуваною речовиною в еквівалентній кількості. Надлишок третьої речовини відтитровують стандартним розчином.

Замісне титрування застосовують, якщо визначаема речовина не взаємодіє з титрантом або реагує з ним не в стехіометричному відношенні. У цьому випадку визначаему речовину переводять у таку хімічну сполуку, яка може бути відтитрована титрантом.

Класифікація методів титриметричного аналізу

Залежно від типу реакції між титрантом і визначаємою речовиною методи титриметричного аналізу поділяють на:

- **метод кислотно-лужної взаємодії** (метод нейтралізації). В основі методу лежить реакція нейтралізації між кислотами та основами.
- **метод комплексоутворення**. В основі методу лежать реакції утворення комплексних сполук.
- **метод окисно-відновного титрування (редоксметрія)**. В основі методу лежать окисно-відновні реакції.
- **метод осадження**. В основі методу лежать реакції утворення осадів.

8.2 Приготування та стандартизація робочих розчинів

У титриметричному аналізі використовують розчини реагентів з точно відомою концентрацією. Такі розчини мають назву стандартних розчинів. Розрізняють первинні й вторинні стандартні розчини.

Первинні стандартні розчини готують з фіксаналу або за точною наважкою.

Фіксанали (стандарт-титри) — це приготовані та запаяні в скляні ампули точно зважені маси твердих або точно відміряні об'єми рідких речовин, необхідні для приготування виключно 1 л розчину певної концентрації (наприклад, 0,1 л). Щоб приготувати розчин з фіксаналу, ампулу старанно миють і витирають. В мірну колбу на 1 л вставляють лійку з вкладеним у неї бойком таким чином, щоб довгий кінець його ввійшов у трубку лійки, а короткий (гострий) був направлений догори. Дно вимитої ампули пробивають гострим кінцем бійка в лійці. Другим бойком пробивають верхнє дно ампули і сильним струменем води повністю вимивають вміст ампули в колбу. Потім ретельно перемішують отриманий розчин і доводять його дистильованою водою до позначки 1 л.

Приготування стандартних розчинів **за точною наважкою** зводиться до зважування на аналітичних вагах точної наважки необхідної речовини з подальшим розчиненням її в колбі певного об'єму.

Не всі речовини можуть використовуватися для приготування первинних стандартних розчинів, а тільки такі, що відповідають певним умовам.

Вимоги до речовин для первинних стандартних розчинів

1. Речовини, з яких готують первинні стандартні розчини, повинні мати склад, який точно відповідає хімічній формулі.

2. Речовини повинні мати вищу ступінь очищення (ч.д.а. – чистий для аналізу).

3. Речовини повинні бути стійкими при зберіганні (не розкладатися, не випаровуватися, не поглинати вологу й газу тощо).

4. Бажано, щоб речовини мали досить високу еквівалентну масу для запобігання значної похибки при зважуванні.

Вторинні стандартні розчини готують з речовин, що не відповідають вище перерахованим вимогам (наприклад, леткі, гігроскопічні, поглинають газу тощо). При готуванні таких розчинів немає потреби брати точну наважку речовини, тому що, при всій старанності, не можна одержати розчин з точною концентрацією. Отже наважку необхідної речовини зважують швидко і

приблизно на технохімічних вагах, розчиняють її й розбавляють розчин до певного об'єму дистильованою водою. Точну концентрацію вторинного стандартного розчину встановлюють титруванням цього розчину первинним стандартним розчином (або навпаки) до зміни забарвлення відповідного індикатора. Процес визначення точної концентрації вторинного стандартного розчину за первинним стандартним розчином називається **стандартизацією** розчину.

8.3 Розрахунки в титриметричному аналізі

Молярна концентрація речовини X у розчині – $c(X)$ – кількість моль речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину; виражається у моль/л, моль/ дм^3 ; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(X)}{M(X)V_{\text{р-ну}}},$$

де $m(X)$ – маса розчиненої речовини X, г;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини X, г/моль.

Скорочено дозволяється молярні концентрації позначати літерою M. Наприклад, розчин з молярною концентрацією розчиненої речовини, рівною 0,1 моль/ дм^3 можна позначити як 0,1M розчин.

Молярна концентрація еквівалента або нормальна концентрація речовини X у розчині – $c(\frac{1}{z}X)$.

У хімії широко користуються поняттям еквівалента та фактору еквівалентності.

Еквівалентом називають реальну або умовну частинку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному іону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною частинкою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, іони, електрони), так і долі таких частинок (наприклад, 1/2 іону) або їх групи. Кількість речовини еквіваленту є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(X)$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частинки речовини X еквівалентна одному іону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що приймають участь у даній окисно-відновній реакції. Молярну масу еквівалента речовини X ($M(\frac{1}{z}X)$) вимірюють добутком фактору еквівалентності на молярну масу речовини X :

$$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниця вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація)– $c(\frac{1}{z}X)$ – кількість моль еквівалентів речовини, що міститься в 1 л (або дм³) розчину, виражається у моль/л, моль/дм³; дорівнює відношенню кількості моль еквівалентів речовини $n(\frac{1}{z}X)$, що міститься в розчині до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) V_{\text{р-ну}}},$$

де $m(X)$ – маса розчиненої речовини X , г;

$M(1/zX)$ – молярна маса еквівалента розчиненої речовини X , г/моль.

Молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = z \cdot c(X).$$

Молярну концентрацію еквівалента виражають у моль/л і позначають літерою «н». Основна перевага цих (0,1 н; 0,01 н і т. д.) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1н розчину гідроксиду натрію, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим більш концентрований розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститиметься така саме кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

Титр розчину $T(X)$ – концентрація розчину, яка показує кількість розчиненої речовини у г, що міститься у 1 мл розчину:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ny}(X)}, \text{ г/мл.}$$

Між титром розчину $T(X)$, молярною концентрацією та молярною концентрацією еквіваленту існує зв'язок:

$$T(X) = \frac{c(X) \cdot M(X)}{1000}; \quad T(X) = \frac{c(\frac{1}{z}X) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}.$$

Титр розчину за аналізованою речовиною $T(A/X)$ – це маса визначаємої речовини X , яка реагує з 1 см³ титранту A :

$$T(A/X) = \frac{m(X)}{V(A)}.$$

Одиниці вимірювання: г/см³ або г/мл.

Розрахунки концентрації та маси визначуваної речовини за результатами титрування

Розглянемо три способи розрахунків концентрації і маси визначуваної речовини за результатами прямого титрування.

Розрахунки концентрації та маси визначуваної речовини з використанням молярних концентрацій еквівалентів

Цей спосіб розрахунку ґрунтується на принципі еквівалентності, згідно з яким, речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях. Наприклад, при взаємодії речовини A (титрант) з визначуваною речовиною X за наступним рівнянням:



у точці еквівалентності матиме місце рівняння:

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}X\right),$$

або:

$$c\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V_{p-ny}(A) = c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{p-ny}(X).$$

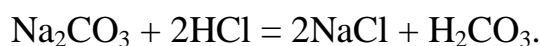
Це рівняння є **головним титриметричним співвідношенням**, згідно з яким можна розраховувати концентрацію речовини, що визначають, тобто:

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{c\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V_{p-ny}(A)}{V_{p-ny}(X)}.$$

Знаючи $c\left(\frac{1}{z}X\right)$, розраховують масу визначуваної речовини в певному об'ємі розчину:

$$m(X) = c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{p-ny}(X).$$

Наприклад, розрахуємо масу натрій карбонату в пробі води, якщо на його титрування до карбонатної кислоти витрачено 20,36 мл 0,1152 М розчину хлоридної кислоти. Рівняння реакції:



В точці еквівалентності $n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = n(\text{HCl})$ або

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)} = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10^{-3}, \text{ отже}$$

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10^{-3} \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \\ &= 0,1152 \cdot 20,36 \cdot 10^{-3} \cdot 105,85 \cdot \frac{1}{2} = 0,1241\text{г} \end{aligned}$$

Розрахунки за титром стандартного розчину

Відрахувавши за бюреткою витрачений на титрування об'єм стандартного розчину $V(A)$ і знаючи його титр $T(A)$, розраховують масу реагенту А, яка пішла на реакцію з визначуваною речовиною Х як

$$m(A) = T(A) \cdot V(A).$$

А далі за стехіометричним рівнянням реакції розраховують масу визначуваної речовини Х.

Розрахунки за титром стандартного розчину за речовиною, яку визначають

Визначивши один раз $T\left(\frac{A}{X}\right)$ і вимірюючи тільки об'єм титранту $V(A)$, одразу можна розрахувати масу визначуваної речовини Х як

$$m(X) = T\left(\frac{A}{X}\right) \cdot V(A).$$

Цей спосіб розрахунку маси визначуваної речовини є найбільш прийнятним при масових визначеннях.

Визначення концентрації і маси визначуваної речовинами за результатами зворотного титрування або титрування замісника будуть розглянуті далі.

8.4 Методи встановлення кінцевої точки титрування

Як правило, в титриметричному аналізі встановити безпосередньо точку еквівалентності практично неможливо. Зазвичай встановлюють кінцеву точку титрування (КТТ). Це можна зробити двома методами: інструментальним або візуальним.

При використанні **інструментальних** методів КТТ встановлюється за допомогою приладів, шляхом вимірювання зміни різних фізичних властивостей титруємих розчинів, наприклад, потенціалів, оптичної густини, питомої електропровідності тощо. При цьому визначаєма КТТ максимально наближена або співпадає з точкою еквівалентності.

Візуальні методи фіксування КТТ поділяють на безіндикаторні та індикаторні.

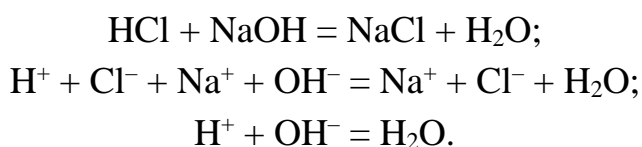
В **безіндикаторних** методах КТТ визначають за появою чи зникненням забарвлення титранту або розчину, що титрують.

В **індикаторних** методах до аналізуємої проби додають індикатор, який надає їй певне забарвлення, і далі титрують до різкої зміни цього забарвлення.

Титриметричний аналіз має ряд переваг над іншими методами аналізу – це простота обладнання; швидкість виконання аналізу; можливість автоматизації процесу; досить висока точність (відносна похибка визначень 0,01–0,1 %).

ТЕМА 9 МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

В основі методу нейтралізації лежить реакція між кислотами та лугами, наприклад:



Отже, у точці еквівалентності буде мати місце співвідношення $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$, з якого випливає, що при титруванні сильних кислот сильними лугами (або навпаки), рН у точці еквівалентності буде дорівнювати 7.

Приготування та стандартизація робочих розчинів

У якості робочих розчинів у методі нейтралізації використовують: розчини кислот (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин HCl) та розчини лугів (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин NaOH).

Приготування та стандартизація 0,1 М розчину HCl

а) приготування 0,1 М розчину HCl

Загалом, часто розчин HCl готують з фіксаналу. У випадку відсутності фіксаналу, приймаючи до уваги леткість і токсичність хлоридної кислоти, її розчин готують наступним чином:

1) розраховують, яка кількість грамів HCl повинна міститися в 1 л 0,1 М розчину: $m(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ну}} = 0,1 \cdot 36,46 \cdot 1 = 3,645 \text{ г}$;

2) оскільки чистої хлоридної кислоти не існує, то для подальших розрахунків визначають густину наявної хлоридної кислоти. Її виміряють ареометром, для чого останній занурюють у циліндр з кислотою, а потім за таблицею (див. Довідник хіміка) знаходять її процентну концентрацію за знайденою густиною кислоти;

3) розраховують, в якій кількості кислоти, що є в лабораторії, міститься потрібне число грамів чистої HCl;

4) оскільки зважувати кислоту незручно, то перераховують її масу на об'єм V , виходячи із співвідношення $V = m/\rho$, (де m – маса кислоти, г; ρ – густина кислоти, г/см³);

5) відміряють знайдений об'єм кислоти циліндром або піпеткою, розводять дистильованою водою до 1 л у мірній колбі і ретельно перемішують отриманий розчин. Розчин переливають у чисту склянку, наносять маркування (концентрація, дата).

б) стандартизація приготованого розчину HCl

Стандартизацію розчину HCl проводять за первинним розчином бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), який був приготовлений з фіксаналу. Концентрація цього розчину: $c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/л}$. В основі стандартизації лежить наступна реакція:



Концентрацію кислоти встановлюють титруванням 10 або 20 мл розчину бури з метиловим жовтогарячим 0,1 М розчином хлоридної кислоти. Титрування вважають закінченим у той момент, коли забарвлення індикатора в розчині

перейде (від додавання однієї краплі хлоридної кислоти) з жовтого в жовтогаряче (рН = 4). Визначають за бюреткою об'єм розчину кислоти, витраченої на титрування, і занотовують дані в журнал. Титрування повторюють декілька разів до отримання не менш, ніж трьох результатів, що відрізняються не більш, як на 0,03 мл, причому кожного разу рівень розчину в бюретці треба встановлювати на нуль, а при відліку стежити за тим, щоб око було на рівні меніску.

Знаходять середнє значення об'ємів хлоридної кислоти, витрачених на титрування, враховуючи тільки результати, що сходяться, і визначають її концентрацію із співвідношення:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{бури}\right) \cdot V(\text{бури}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

де $c\left(\frac{1}{2}\text{бури}\right)$ – молярна концентрація еквівалента бури, моль/л;

$c(\text{HCl})$ – молярна концентрація хлоридної кислоти, моль/л;

$V(\text{бури})$ і $V(\text{HCl})$ – об'єми відповідних розчинів, мл.

Отже остаточно

$$c(\text{HCl}) = \frac{c\left(\frac{1}{2}\text{бури}\right) \cdot V(\text{бури})}{V(\text{HCl})}, \text{ моль/л.}$$

Приготування та стандартизація 0,1 М робочого розчину лугу

У методі нейтралізації в якості розчинів лугів використовують зазвичай 0,1 М розчин гідроксиду натрію. Оскільки NaOH енергійно реагує з CO₂ повітря, утворюючи на поверхні реактиву карбонати, та є гігроскопічним, то його розчин готують швидко, за приблизною наважкою.

а) приготування ~ 0,1 М розчину NaOH

Для приготування 1 л 0,1 М розчину гідроксиду натрію наважка NaOH повинна бути 4 г ($m(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 40 \cdot 1 = 4$ г), але замість розрахованих 4 г NaOH беруть 5–6 г. Наважку зважують швидко на технохімічних вагах в закритому бюксі. Після чого висипають її у склянку і ополіскують 2–3 рази малими порціями води. Промитий їдкий натр вміщують у калібровану на 1 л колбу, доливають невелику кількість води, а коли реактив повністю розчиниться, дають розчині охолонути і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Ретельно перемішують і переливають у чисту склянку. Наносять маркування (концентрація, дата).

б) стандартизація приготованого розчину NaOH

Стандартизацію розчину NaOH виконують відстандартизованим робочим розчином HCl або за 0,1 М розчином HCl, який приготували з фіксаналу.

Для титрування сильної кислоти гідроксидом натрію можна вибрати будь-який індикатор, рН якого найближче підходить до рН = 7 (точка еквівалентності). У випадку титрування сильних кислот лугами (або навпаки) можуть використовуватися і метиловий жовтогарячий, і фенолфталеїн.

Концентрацію лугу встановлюють швидким титруванням 10 або 20 мл робочого розчину HCl з метиловим жовтогарячим приготованим розчином NaOH до переходу кольору від червоного через жовтогарячий до жовтого від однієї краплини NaOH (рН = 4,4). З фенолфталеїном розчин HCl титрують від безкольорового до слабо рожевого забарвлення (рН = 9), яке не зникає протягом 30 сек. Титрування повторюють не менш ніж тричі; різниця у вимірюванні об'єму не повинна перевищувати 0,03 мл. Користуючись кількома індикаторами (метиловий жовтогарячий, фенолфталеїн), перевіряють концентрацію розчину лугу.

Розрахунок концентрації лугу $c(\text{NaOH})$ виконують за формулою:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

де $c(\text{HCl})$ – молярна концентрація кислоти, моль/л;

$V(\text{HCl})$ – об'єм кислоти, який взяли для титрування, мл;

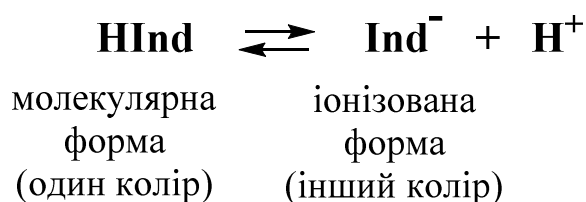
$V(\text{NaOH})$ – об'єм лугу, який пішов на титрування, мл.

9.1 Індикатори в методі нейтралізації

Існує декілька теорій, які пояснюють природу зміни забарвлення індикаторів – це *іонна, хромофорна і іонно-хромофорна*. Найбільш простою є *теорія іонного забарвлення Оствальда*.

Згідно з теорією Б. Освальда (1984 р.), індикаторами в методі нейтралізації є речовини, забарвлення яких залежить від рН розчину. За хімічною природою кислотно-основні індикатори є слабкими органічними кислотами (HInd) або основами (IndOH), які у воді частково дисоціюють. При цьому недисоційовані молекули і утворені іони мають різний колір.

Наприклад, для індикатора – кислоти:



Очевидно, що зміна кольору індикатора викликається зміщенням хімічної рівноваги реакції при збільшенні чи зменшенні рН розчину.

Інтервал переходу забарвлення індикаторів. Показник титрування Принцип вибору індикаторів

Індикатори змінюють своє забарвлення не при будь-яких значеннях рН, а лише у вузькому інтервалі рН, який має назву **інтервал переходу забарвлення індикатору Δ рН**. Він розраховується за формулою:

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_{\text{інд}} \pm 1,$$

де $\text{p}K_{\text{інд}} = -\lg K_{\text{інд}}$ ($K_{\text{інд}}$ – константа іонізації індикатора).

Значення рН, при якому закінчується титрування в присутності даного індикатора, називається **показником титрування (рТ)**. Зазвичай, за величину рТ приймають приблизно середину інтервалу переходу забарвлення. При рН = рТ можна візуально зафіксувати зміну забарвлення індикатора. Експериментально встановлено, що зміна забарвлення відбувається, зазвичай, при рівних значеннях концентрацій молекулярної та іонної форм індикатора, тому в таких системах рТ = $\text{p}K_{\text{інд}}$. Тоді остаточне рівняння для оцінки величини інтервалу переходу забарвлення буде наступним:

$$\Delta \text{pH} = \text{p}T \pm 1.$$

Слід зазначити, що це рівняння правомірне лише тоді, коли обидві форми (молекулярна та іонна) індикатора забарвлені. У випадку, якщо одна з форм індикатора безбарвна, рівняння для використання не придатне.

В таблиці 9.1 наведені інтервали переходів забарвлення і рТ деяких відомих індикаторів.

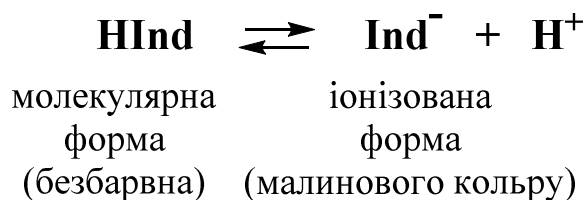
З таблиці 9.1 видно, що кожен індикатор характеризується своїм інтервалом переходу забарвлення і має індивідуальне рТ.

Розглянемо найбільш поширені у використанні два індикатори – фенолфталеїн і метиловий жовтогарячий.

Таблиця 9.1 – Інтервали переходу забарвлення і показники титрування pT індикаторів [4]

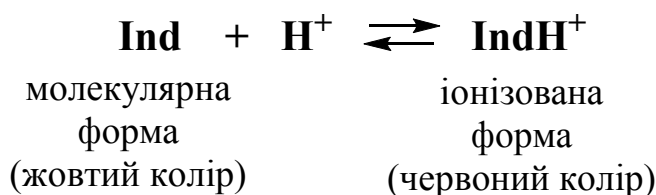
Індикатор	Інтервал переходу забарвлення	pT
Фенолфталеїн	8,2–10	9
Метилловий жовто-гарячий	3,0–4,4	4,0
Метилловий красний	4,4–6,2	5,5
Бромтимоловий синій	6–7,6	6,7

Фенолфталеїн (3,3-біс (4-гідроксифеніл) фталід) – типовий кислотний, однокольоровий індикатор, молекулярна форма якого – безкольорова, а іонізована має малинове забарвлення:



Інтервал переходу забарвлення фенолфталеїну – 8,2–10. Це означає, що при $pH \leq 8,2$ фенолфталеїн в розчинах існує в молекулярній формі та є безбарвним; при $pH \geq 10$ він існує в іонній формі й має малиновий колір. Зміна забарвлення відбувається в інтервалі pH від 8,2 до 10. Але візуально чітко це фіксується при $pH = pT = 9$, коли забарвлення індикатора в розчині набуває слабого рожевого кольору. Наприклад, при титруванні 0,1 М розчину хлоридної кислоти ($pH = 1$) 0,1 М розчином сильного лугу до pH менше 9 фенолфталеїн буде безкольоровим, а при $pH = 9$ стане слабо-рожевим. При зворотному титруванні, коли pH вихідного розчину лугу дорівнює 13, титрування проводять від яскраво-малинового кольору також до слабо-рожевого забарвлення, яке зникає від однієї краплі розчину хлоридної кислоти.

Метилловий жовто-гарячий (натрієва сіль 4-диметиламіноазобензол-4-сульфоїкислоти) – це двокольоровий індикатор. Реакція, що протікає з ним у розчині, набуває вигляду:



Інтервал переходу забарвлення метилового жовто-гарячого – від 3,0 до 4,4. Якщо розчин має $pH \leq 3,0$, то індикатор існує в іонізованій формі й має червоне забарвлення. Якщо ж pH розчину більше 4,4, то в ньому метиловий жовтогарячий набуває молекулярної форми й забарвлюється в жовтий колір. Зміна забарвлення протікає в інтервалі pH від 3,0 до 4,4, але візуально чітко це фіксується при $pH = pT = 4$, коли колір індикатора в розчині стає жовтогарячим.

Особливості фіксування кінцевої точки титрування в методі нейтралізації

Більша або менша точність фіксування кінцевої точки титрування (КТТ) залежить від якості й кількості індикатора, а також від порядку титрування. Кількість індикатора повинна бути 1–2 краплі на 25 мл розчину. Порядок титрування також є дуже важливим при фіксуванні КТТ. Наприклад, якщо титрувати кислоту лугом у присутності метилового жовто-гарячого, то закінчення титрування повинне супроводжуватися зміною забарвлення від однієї краплі лугу з рожевого в жовте. Цей перехід забарвлення сприймається важко й не може бути встановлений точно. Набагато легше фіксувати зворотну зміну забарвлення, тобто перехід з жовтого в рожеве. Тому титрування з метиловим жовтогарячим рекомендують проводити від лугу до кислоти.

При титруванні від кислоти до лугу з фенолфталеїном відбувається легко вловимий перехід забарвлення (від безбарвного до рожевого). Однак і зворотна зміна забарвлення спостерігається досить точно. Тому порядок титрування не має тут такого значення, як при вживанні метилового жовто-гарячого.

Варто звернути увагу на ті обставини, що при різному порядку титрування титрують до різних відтінків забарвлення й, отже, до різних величин pH . Відомо, що при титрування сильних кислот сильними лугами (або навпаки) pH за повної нейтралізації (точка еквівалентності) дорівнює 7. Тоді очевидно, що при титруванні лугу кислотою з метиловим жовтогарячим титрування закінчують (щоб не сильно перетитрувати) при $pH = 4,0$ (забарвлення змінюється від жовтого до жовто-гарячого). Якщо титрувати кислоту лугом, то титрування слід закінчувати при $pH = 4,4$ (від рожевого до жовтого забарвлення). При титруванні з фенолфталеїном кислоти лугом титрування закінчують при $pH = 9$ (поява слабого рожевого забарвлення), а від лугу до кислоти – при $pH = 8,2$ (знебарвлення).

Принцип вибору індикаторів

Емпіричне правило: найкращим для даного титрування є такий індикатор, показник титрування pT якого збігається чи близький до pH розчину в точці еквівалентності.

Слід розглянути три можливих варіанти взаємодій кислот з основами.

Титруванні сильної кислоти сильним лугом або сильного лугу сильною кислотою.

При такому титруванні в точці еквівалентності pH буде дорівнювати 7. Отже, потрібно застосовувати індикатор, що змінює забарвлення при $pH = 7$. Ідеальними індикаторами могли б бути, наприклад, нейтральний червоний ($pT = 7$) або лакмус ($pT = 6,5$), але в дійсності (як експериментально було доведено) може бути будь-який індикатор, що змінює своє забарвлення в межах pH від 4 до 10, тому, що при їхньому використанні помилка титрування є незначною (0,125 %).

Титруванні слабкої кислоти сильним лугом (наприклад, оцтова кислота титрується гідроксидом натрію)

При такому титруванні продуктами реакції є сіль (ацетат натрію), гідроліз якої призводить до утворення лужного середовища (pH більше 7). Тому слід застосовувати індикатори, які змінюють своє забарвлення в лужному середовищі, наприклад, фенолфталеїн, бо саме він змінює забарвлення в лужному середовищі ($pT = 9$).

Титруванні сильної кислоти слабкою основою (наприклад, хлоридна кислота титрується гідроксидом амонію)

При титруванні хлоридної кислоти гідроксидом амонію утворюється сіль хлориду амонію, гідроліз якої призводить до створення кислого середовища (pH менше 7). Тому слід застосовувати індикатори, які змінюють своє забарвлення в кислому середовищі, наприклад, метиловий жовтогарячий ($pT = 4$).

Для точного вибору індикатора будують криві титрування, які показують графічну залежність зміни концентрації визначаємої речовини (або логарифма концентрації, або якоїсь іншої спорідненої характеристики) при титруванні від об'єму доданого титранту.

Вимоги до кислотно-основних індикаторів

1. Зміна забарвлення індикатора повинна бути швидкою, чіткою і необоротною.
2. Забарвлення індикатора має змінюватися в узькому інтервалі рН.
3. Індикатор повинен змінювати своє забарвлення при мінімальній присутності надлишку кислоти чи лугу.
4. Індикатор повинен бути стійким при зберіганні (не розкладатися, не випаровуватися, не поглинати вологу, гази тощо) в розчинах і в повітрі.

Практичне використання методу нейтралізації в аналізі води

За допомогою методу нейтралізації можна визначити:

- 1) вміст сильних і слабких кислот (кислотність води);
- 2) вміст сильних і слабких лугів (лужність води);
- 3) вміст форм карбонатної кислоти;
- 4) карбонатну твердість води.

9.2 Визначення форм карбонатної кислоти

Водневий показник природних вод значною мірою залежить переважно від вмісту продуктів дисоціації **карбонатної** кислоти та її солей. Розрізняють три форми карбонатної кислоти:

- вільна карбонатна кислота;
- напівзв'язана карбонатна кислота;
- зв'язана карбонатна кислота.

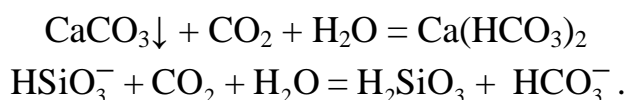
I форма карбонатної кислоти – вільна карбонатна кислота ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$).

Під вільною карбонатною кислотою (*вуглекислою*) розуміють сумарний вміст CO_2 і H_2CO_3 . Слід зазначити, що розчиняючись у воді, діоксид вуглецю лише частково вступає з нею у взаємодію з утворенням карбонатної кислоти (близько 1 %). Окремо визначити вміст діоксиду вуглецю і карбонатної кислоти у воді досить важко, тому сумарну концентрацію цих компонентів і приймають за концентрацію вільної карбонатної кислоти.

Джерелами вільної карбонатної кислоти у воді є:

- біохімічні процеси розпаду і окиснення органічних речовин;
- дихання водних організмів;
- поглинання діоксиду вуглецю з повітря;

- зниження вмісту CO₂ у воді пов'язано з:
- фотосинтезом;
- розчиненням карбонатів і хімічним вивітрюванням алюмосилікатів:

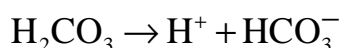


Діоксид вуглецю має винятково важливе значення для рослинних організмів як джерело вуглецю. У той же час підвищений вміст CO₂ у воді негативно впливає на тваринні організми. Концентрація діоксиду вуглецю в природних водах коливається від десятих долей до 3–4 мг/дм³, іноді досягає 10–20 мг/дм³.

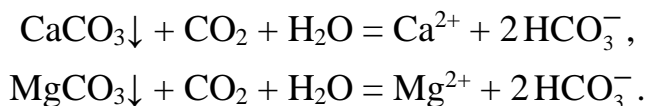
II форма карбонатної кислоти – напівзв'язана карбонатна кислота (HCO₃⁻)

Джерелами цієї форми є:

- а) дисоціація карбонатної кислоти за I ступенем:



б) розчинення карбонатних порід (вапняку, мармуру, доломіту) під дією вільної карбонатної кислоти з утворенням добре розчинних гідрокарбонатів кальцію і магнію:



Гідрокарбонат-іон (HCO₃⁻) – найбільш поширена й розчинна форма карбонатної кислоти в прісних водах. Її вміст у поверхневих прісних водах може досягати 500 мг/л, морських водах – 200 мг/дм³, підземних – 900 мг/дм³.

III форма карбонатної кислоти – зв'язана карбонатна кислота (CO₃²⁻)

Ця форма присутня тільки в сильно лужному середовищі (рН > 9). Джерелами карбонат-іонів у воді є карбонатні породи (крейда, мармур, вапняк, доломіт) або утворення їх з гідрокарбонат-іонів при посиленні лужності води. Карбонати – практично нерозчинні сполуки. Наприклад, для порівняння: розчинність гідрокарбонату кальцію Ca(HCO₃)₂ у воді при 20 °С становить 14,3 г/100 г води, а карбонату кальцію CaCO₃ – лише 0,0013 г/100 г води.

Одночасно всі три форми карбонатної кислоти у воді існувати не можуть. Кожна з форм існує у певному інтервалі рН. З іншого боку, саме наявність тієї чи іншої форми карбонатної кислоти зумовлює те чи інше рН води. На рисунку 9.1 наведена залежність відсоткового вмісту форм карбонатної кислоти від рН води.

Рисунок 9.1 демонструє, що:

- якщо $\text{pH} \leq 4,4$ у воді присутня тільки вільна карбонатна кислота.
- в інтервалі pH від 4,4 до 8,37 у рівновазі знаходяться дві форми карбонатної кислоти – CO_2 та іони HCO_3^- , причому концентрація останніх зростає з підвищенням pH і досягає максимального значення при pH 8,37.
- в інтервалі pH від 8,37 до 12 у рівновазі знаходяться іони HCO_3^- і CO_3^{2-} ;
- при $\text{pH} > 12$ – тільки іони CO_3^{2-} .

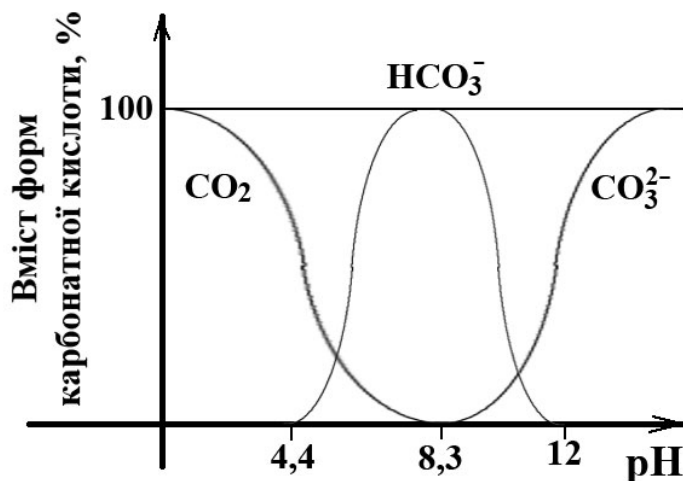
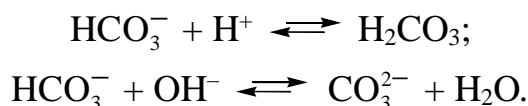


Рисунок 9.1 – Залежність відсоткового вмісту форм карбонатної кислоти від pH води

Вміст різних форм карбонатної кислоти і їх співвідношення відіграють надзвичайно важливу роль в існуванні сталого кислотно–лужного балансу природних вод. Карбонатна система або, як часто говорять, карбонатний буфер – одна з найбільш важливих і складних рівноважних систем в океані, що включає розчинений вуглекислий газ (карбон (IV) оксид), карбонатну кислоту й продукти її дисоціації: іони H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Сума іонів HCO_3^- , CO_3^{2-} зумовлює карбонатну лужність морської води. Головною сполукою цього буферу є гідрогенкарбонат–іон HCO_3^- , який здатен нейтралізувати як кислоти, так і основи:



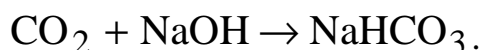
Карбонатний буфер виник в океані на початковому етапі його існування, і відтоді він підтримує кислотно-лужний баланс океанської води на стабільному рівні ($\text{pH} = 8,2 - 8,4$).

Цікаво, що зокрема карбонатний буфер у вигляді $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ разом з фосфатним буфером ($\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) відіграють дуже важливу роль у підтримуванні незмінним рН усіх людських фізіологічних рідин. Наприклад, значення рН крові повинні знаходитися в межах 7,35–7,45 і не можуть відхилятися навіть на 10 % від цього діапазону.

Розглянемо визначення різних форм карбонатної кислоти в природних незабруднених водах. Кожна з форм карбонатної кислоти зумовлює ту чи іншу кислотність або лужність води. Встановимо цей зв'язок.

Визначення вмісту вільної карбонатної кислоти CO_2 ($4,4 < \text{pH} < 9$)

Вочевидь, що вільна карбонатна кислота за рН більше 4,4 зумовлює загальну кислотність природних питних вод. Тому визначення вмісту вільної CO_2 проводять титруванням проби води 0,1 М розчином лугу NaOH у присутності фенолфталеїну (рТ = 9) від безбарвного до слабо рожевого кольору. При цьому CO_2 переходить у гідрогенкарбонат-іон:



Методика визначення. Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином NaOH (розчин лугу додавати краплинами). При цьому кожен раз закривати колбу гумовою пробкою і перемішувати вміст колби плавним похитуванням до появи слабого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2–3 хв.

Розрахунок концентрації вільної карбонатної кислоти (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(\text{CO}_2) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Вміст вільної карбонатної кислоти (мг/л) розраховують як $Y(\text{CO}_2) = X(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)$, де $M(\text{CO}_2)$ – молярна маса CO_2 , що дорівнює 44 г/моль (фактор еквівалентності CO_2 , згідно з рівнянням (3.10), дорівнює 1).

Визначення вмісту гідрогенкарбонат-іонів HCO_3^-

(напівзв'язаної карбонатної кислоти) – інтервал рН $4 < \text{pH} < 9$

В інтервалі рН від 4 до 9 гідрокарбонат-іони (HCO_3^-), внаслідок гідролізу, зумовлюють загальну лужність води. Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином HCl у присутності метилового жовто-гарячого. При цьому має місце перебіг реакції:



У кінці титрування реакція середовища, як можна бачити з рівняння, повинна бути слабо кислою, тому за індикатор беруть метиловий жовто-гарячий.

Методика визначення. В конічну колбу піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовто-гарячого і титрувати 0,1 М розчином НСІ від жовтого до жовто-гарячого забарвлення індикатора (рН = 4).

Розрахунок концентрації іонів HCO_3^- (ммоль/л) проводять за формулою

$$X(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Вміст іонів HCO_3^- (мг/л) розраховують як

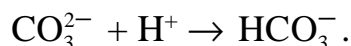
$$Y(\text{HCO}_3^-) = X(\text{HCO}_3^-) \cdot M(\text{HCO}_3^-),$$

де $M(\text{HCO}_3^-)$ – молярна маса HCO_3^- – іонів, що дорівнює 61 г/моль (фактор еквівалентності іонів HCO_3^- дорівнює 1).

Визначення карбонат-іонів CO_3^{2-} та гідрогенкарбонат-іонів HCO_3^- у воді при спільній їх присутності (рН > 8,4)

а) визначення вмісту іонів CO_3^{2-}

При рН більше за 8,4 вміст карбонат-іони CO_3^{2-} визначають титруванням проби води 0,1 М розчином НСІ у присутності фенолфталеїну від рожевого до слабо рожевого забарвлення, яке зникає від однієї краплини розчину НСІ. При цьому має місце перебіг реакції:



Методика визначення. У конічну колбу місткістю 250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином НСІ до зникнення рожевого забарвлення (V_1).

Розрахунок концентрації іонів CO_3^{2-} (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де V_1 – об'єм 0,1 М розчину НСІ, що пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, мл;

Вміст іонів CO_3^{2-} (мг/л) розраховують як $Y(\text{CO}_3^{2-}) = X(\text{CO}_3^{2-}) \cdot M(\text{CO}_3^{2-})$, де – молярна маса іонів CO_3^{2-} , що дорівнює 60 г/моль (фактор еквівалентності іонів CO_3^{2-} дорівнює 1).

Розчин не виливають, а діють так, як описано нижче.

б) методика визначення вмісту іонів HCO_3^-

До відтитрованої з фенолфталеїном проби води додати 3–4 краплини метилового жовто-гарячого і титрувати 0,1 М розчином HCl до появи жовто-гарячого забарвлення (V_2). При цьому гідрокарбонат-іони (і наявні раніше, і ті, що утворилися при титруванні CO_3^{2-} – іонів) перетворюються у вільну карбонатну кислоту.

Розрахунок концентрації іонів HCO_3^- (ммоль/л) виконують за формулою:

$$X(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де V_2 – об'єм HCl , що пішов на титрування з метиловим жовтогарячим, мл;

V_1 – об'єм HCl , що пішов на титрування проби води з фенолфталеїном, мл.

Вміст іонів HCO_3^- (мг/л) розраховують за формулою (3.12).

9.3 Визначення карбонатної твердості води

Твердість води (T) – це сукупність властивостей, зумовлених концентрацією в ній лужноземельних металів, переважно іонів кальцію та магнію. Джерелом іонів кальцію і магнію у воді є їх добре розчинні солі.

Кількісно твердість води визначається як сума молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію і магнію (або їх добре розчинних солей), що містяться в 1 м³ води:

$$T = \left[\frac{n\left(\frac{1}{2}Ca^{2+}\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n\left(\frac{1}{2}Mg^{2+}\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 1000,$$

або

$$T = \frac{n\left(\frac{1}{2}X\right)}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{2}X\right) \cdot V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000,$$

де $n\left(\frac{1}{2}X\right)$ – кількість речовини еквівалента іонів кальцію або магнію (або їх солей), моль;

$m(X)$ – маса іонів кальцію або магнію (або їх солей), г;

$M\left(\frac{1}{2}X\right)$ – молярна маса еквіваленту іонів кальцію або магнію (або їх солей), г/моль;

$V(H_2O)$ – об'єм води, л.

Слід зазначити, що нормативна база України, що стосується твердості води, є дуже недосконалою, бо нема єдиних нормативних документів, які б впорядковували як термінологію так одиниці вимірювання твердості води. Дотепер в ДСанПіН 2.2.4-171-10 одиницею твердості води є несистемна одиниця – мг-екв/л.

Згідно з системою СІ одиницею вимірювання твердості води є моль/м³.

Це відповідає масовій концентрації еквівалентів іонів кальцію ($1/2Ca^{2+}$) – 20,04 г/м³ і іонів магнію ($1/2Mg^{2+}$) – 12,15 г/м³. Співвідношення між одиницями:

$$1 \text{ моль/м}^3 = 1 \text{ ммоль/дм}^3 = 1 \text{ ммоль/л} = 1 \text{ мг-екв/дм}^3 = 1 \text{ мг-екв/л}$$

Необхідно зазначити, що в інших країнах одиниці вимірювання твердості зовсім інші (позасистемні): у Франції – ⁰f (французький градус твердості); в Німеччині – ⁰dH (німецький градус твердості); в Америці – ppm (CaCO₃) (американський градус твердості); у Великій Британії – ⁰Clark (британський градус твердості); Росія також ввела градуси твердості – ⁰Ж (ГОСТ Р 52029–2003).

Таблиця 9.2 – Співвідношення різних національних одиниць твердості

Держава	Позначення одиниць твердості	Україна	Росія	Німеччина	Велика Британія	Франція	США
Україна	мг-екв/л (моль/м ³)	1	1	2,8	3,51	5,0	50,04
Росія	⁰ Ж	1	1	2,8	3,51	5,0	50,04
Німеччина	⁰ dH	0,357	0,357	1	1,25	1,78	17,84
Велика Британія	⁰ Clark	0,285	0,285	0,80	1	1,43	14,3
Франція	⁰ F	0,20	0,20	0,56	0,70	1	10
США	ppm (CaCO ₃)	0,02	0,02	0,056	0,070	0,10	1

Загальна твердість води ($T_{\text{заг}}$) складається з карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (постійної) твердості води.

Карбонатна твердість води ($T_{\text{к}}$) зумовлена наявністю у воді добре розчинних гідрокарбонатів кальцію і магнію – Ca(HCO₃)₂ і Mg(HCO₃)₂, тобто

солей виключно карбонатної кислоти. Карбонатна твердість має також назву **тимчасової** тому, що може бути майже повністю усунена кип'ятінням:



Некарбонатна твердість води ($T_{\text{нек}}$) зумовлена добре розчинними солями кальцію і магнію всіх інших кислот, окрім карбонатної (наприклад, хлоридами, сульфатами, нітратами кальцію та магнію тощо). Некарбонатна твердість має також назву **постійної** тому, що не може бути усунена кип'ятінням.

Методом нейтралізації (прямим титруванням) неможливо визначити вміст іонів кальцію і магнію, які зумовлюють твердість води, але цілком можливо визначити вміст гідрокарбонат-іонів HCO_3^- , які еквівалентно зв'язані з іонами кальцію і магнію, тобто $n(1/2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})) = n(\text{HCO}_3^-)$.

Таким чином, не прямим, а замісним титруванням іонів HCO_3^- можна визначити карбонатну твердість води.

Отже ще раз підкреслимо, що іони HCO_3^- , зв'язані з іонами кальцію і магнію, мають надзвичайно важливий вплив на властивості води – вони зумовлюють її карбонатну твердість і лужність. Обидва ці параметри води пов'язані між собою.

9.4 Карбонатна рівновага

Карбон (IV) оксид, гідрогенкарбонат – і карбонат – іони є основними компонентами карбонатної системи. У розчині між ними існує рухлива рівновага:



У присутності іонів Ca^{2+} карбонатна рівновага набуває вигляду:



За законом діючих мас константа рівноваги цієї реакції має вигляд:

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]},$$

де $[\text{CO}_2]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ – рівноважні молярні концентрації речовин, моль/л.

Оскільки концентрації $[\text{CaCO}_3]$ і $[\text{H}_2\text{O}]$ – величини сталі і можуть бути внесені під K_p , а $[\text{Ca}^{2+}] = 1/2[\text{HCO}_3^-]$, то новий вираз для константи рівноваги (K_δ^*) набуває наступного вигляду:

$$K_\delta^* = \frac{2[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]^3}.$$

Іони HCO_3^- завжди знаходяться в рівновазі з вільною карбонатною кислотою. Вільна карбонатна кислота, що знаходиться в рівновазі з гідрогенкарбонат-іоном, має назву **рівноважної** ($[\text{CO}_2]$) або **інеактивної**. Ця кислота не вступає в реакцію з кальцій карбонатом (не виділяє і не розчиняє його), тому вода за таких умов називається **стабільною**.

Якщо вміст карбонатної кислоти менший за рівноважний, що спостерігається, наприклад, при відстоюванні чи кип'ятінні води, то тоді карбонатна рівновага реакції (9.1) за принципом Ле Шательє зміститься вправо і випаде осад кальцій карбонату. Така вода має назву **нестабільної** і схильна до утворення накипу на стінках трубопроводів та котлів, а у побуті є причиною руйнування побутової техніки.

Якщо вміст карбонатної кислоти у воді за якихось причин стане більшим за рівноважний, то це приведе до зміщення хімічної рівноваги реакції (9.1) вліво, надлишкова (агресивна) карбонатна кислота почне реагувати з CaCO_3 , розчиняючи його. Така вода називається **агресивною** і часто є причиною корозії бетонів.

Стабілізація води

Стабілізація води є одним з головних технологічних показників якості води. За ГОСТ 3313–46 «Методи технологічного аналізу. Визначення стабільності води» стабільною є вода, що не виділяє і не розчиняє осаду кальцій карбонату, тобто вода, в якій утримується карбонатна кислотна рівновага.

Стабілізація води – це комплекс заходів по запобіганню агресивності чи нестабільності води.

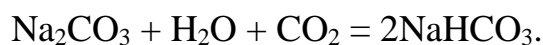
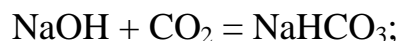
У практиці водообробки стабілізація води проводиться як з метою усунення карбонатної агресивності, так і для запобігання випадання з води осадів CaCO_3 , що зумовлює нестабільність води.

Усунення агресивності води (надлишок CO_2)

Для видалення агресивної карбонатної кислоти застосовують фільтраційний і реагентний методи. Фільтрування води здійснюють крізь матеріали, які зв'язують CO_2 . Такими матеріалами є крейда, мармур, доломіт тощо. Реакція йде за рівнянням:



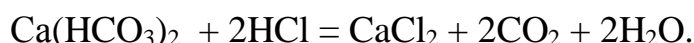
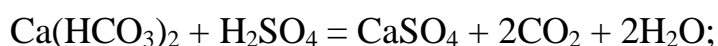
Які реагенти застосовуються: їдкий натр, сода, вапно. Стабілізація води зводиться до зв'язування карбонатної кислоти, згідно з рівняннями:



Агресивну карбонатну кислоту можна видаляти також методом дегазації.

Усунення нестабільності води (нестача CO_2)

Нестабільний стан води усувається шляхом підкислення води сульфатною або хлоридною кислотами:



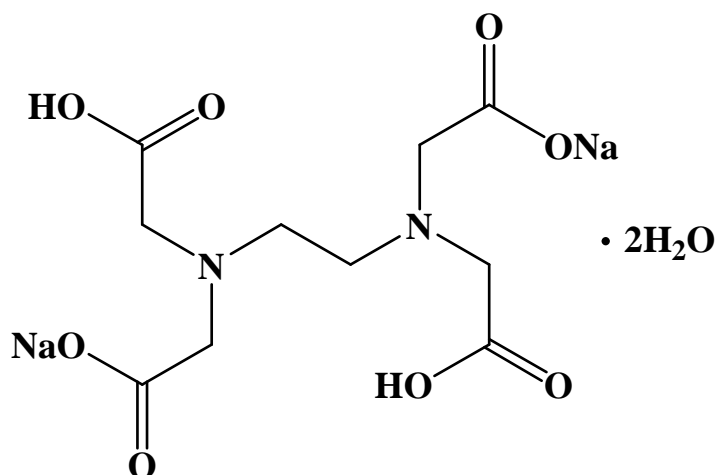
Обробка води кислотою називається імпфіруванням води.

Іншим методом подолання нестачі CO_2 може бути насичення води CO_2 - рекарбонізація води.

10 Комплексонометричний метод аналізу. Трилонометрія

Комплексонометричний метод аналізу (комплексонометрія) ґрунтується на реакції утворення міцних комплексних сполук (комплексонатів) іонів металів з органічними реагентами – комплексонами. За хімічною природою комплексони – це амінополікарбонові кислоти або їх солі.

Найбільш поширеним комплексоном є комплексон – III (торгова назва – трилон Б) – це динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти. Структурна формула трилону Б:

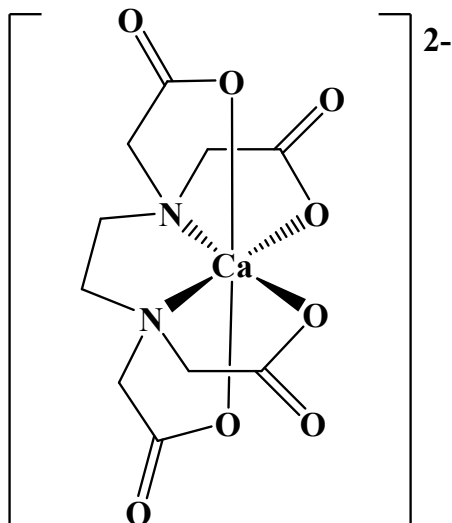


Скорочена формула трилону Б: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

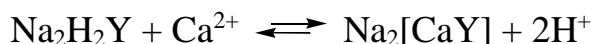
Титриметричний метод аналізу, в якому в якості робочого розчину використовується розчин трилону Б, називається **трилонометрією**.

Особливістю трилону Б є те, що він здатен утворювати стійкі, розчинні, **безбарвні** комплексні сполуки більш, ніж з 20 катіонами металів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Ag^{+} тощо).

Наприклад:



У скороченому вигляді



Стійкість комплексних сполук іонів металів з трилоном Б характеризується величиною константи стійкості K_1 . З наведеної реакції (4.2) витікає, що глибина утворення комплексних сполук і незворотність процесу комплексоутворення залежить від рН розчину і константи стійкості комплексонату. Чим вище значення константи стійкості комплексу, тим при меншому значенні рН можна проводити визначення відповідного іону. Так, наприклад, іони Ca^{2+} і Mg^{2+} утворюють з трилоном Б порівняно слабкі комплекси ($\lg K_1$ дорівнює 10,7 і 8,69 відповідно), тому їх визначають тільки в лужному середовищі. Іони Al^{3+} і Fe^{3+} , навпаки, утворюють дуже стійкі комплекси з трилоном ($\lg K_1$ 16,13 і 25,1 відповідно), тому можуть бути визначені у достатньо кислому середовищі. Загалом вважається, що катіони металів, які утворюють комплексонати з $\lg K_1$ від 8 до 12, повинні визначатися виключно в лужному середовищі.

Незалежно від заряду катіона взаємодія іонів металів з трилоном Б перебігає в еквівалентному співвідношенні 1:1.

Приготування і стандартизація робочого розчину трилону Б

Робочими розчинами в комплексометрії є розчин трилону Б з концентрацією $c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05$ моль/л, $f_{\text{екв}} = 1/2$. Його готують з фіксаналу, а за його відсутності – за точною наважкою, беручи до уваги, що молярна маса трилону Б дорівнює 372,25 г/моль, молярна маса еквіваленту – 186,13 г/моль. Стандартизують цей розчин за первинними 0,05 н розчинами ZnCl_2 ($f_{\text{екв}} = 1/2$) або $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($f_{\text{екв}} = 1/2$).

10.1 Індикатори в комплексометрії

В трилонометрії поширене застосування мають металоіндикатори.

За хімічною природою металоіндикатори – це органічні кислоти або солі (азобарвники), які утворюють маломіцні забарвлені комплексні сполуки з катіонами, стійкість яких характеризується константою стійкості K_2 .

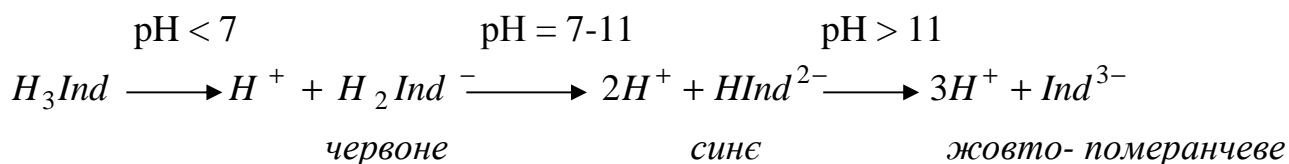
Необхідною умовою використання металоіндикаторів є $K_1 > K_2$, тобто для прямого титрування катіонів металів трилоном Б необхідно, щоб металоіндикатори утворювали з металами менш стійкі комплекси, ніж трилон Б. Емпірично встановлено, що відношення $\frac{K_1}{K_2}$ повинно бути в межах 10.

Відхилення в більший або менший бік небажане, бо якщо індикатор утворює з іоном металу менш стійкий комплекс, то він зруйнується трилоном Б раніше, і зміна забарвлення відбудеться передчасно до точки еквівалентності, і навпаки, якщо цей комплекс буде більш міцним, забарвлення зміниться із запізненням, і розчин буде перетитрованим.

Найбільш поширене використання в комплексометрії мають хромоген чорний–Т (ХЧ) і мурексид.

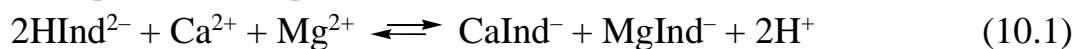
Хромоген чорний – Т(ХЧ) – азобарвник, слабка трьохосновна органічна кислота.

Індивідуальне забарвлення цього індикатора (за відсутності катіонів) залежить від рН середовища:

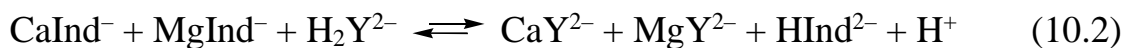


Разом з тим, в інтервалі рН = 7–11 хромоген чорний –Т здатен утворювати з іонами кальцію та магнію маломіцні комплексні сполуки, що мають червоно-вишневе забарвлення, тоді як власне його забарвлення – синє. Це дозволяє

визначати сумарний вміст іонів кальцію та магнію (тобто загальну твердість води) прямим титруванням проби води (в присутності хромогену чорного) трилоном Б з переходом забарвлення від темно-вишневого до синього. При цьому має місце перебіг таких реакцій:



темно-вишневі комплекси



безбарвні комплекси синє

Оскільки водні розчини індикатору хромогену чорного – Т нестійкі, то його використовують у вигляді твердої суміші з хлоридом натрію в співвідношенні 1:100.

Мурексид – амонійна сіль п'ятиосновної пурпурової кислоти. Забарвлення індикатора залежить від рН середовища. При рН < 9 воно червоно-фіолетове, рН = 9,2–10,3 – фіолетове, рН > 10,3 – бузкове. Комплексні сполуки мурексиду з металами мають інше забарвлення. Наприклад, при рН ≥ 12 мурексид утворює комплексну сполуку з іонами кальцію рожевого кольору, тоді як індивідуальне забарвлення індикатора – бузкове. Це дозволяє використовувати мурексид для визначення вмісту іонів кальцію у воді. Мурексид погано розчиняється у воді, тому його використовують у вигляді твердої суміші з NaCl у співвідношенні 1:100.

Практичне використання трилонометрії в аналізі води

Трилонометрія використовується для визначення вмісту багатьох катіонів. Ми розглянемо визначення загальної твердості води, вмісту іонів кальцію, магнію та сульфат-іонів.

10.2 Визначення загальної твердості води

Згідно з ГОСТ 4151-72 загальна твердість питних, підземних, поверхневих вод визначається комплексонометричним методом. Цей метод ґрунтується на утворенні безбарвних комплексних сполук іонів кальцію та магнію з трилоном Б у лужному середовищі (рН ~ 10) у присутності індикатора хромогену чорного. Визначення проводять титруванням проби води 0,05 н розчином трилону Б ($f_{\text{екв}} = 1/2$) у присутності хромогену чорного від червоно-вишневого до синього забарвлення. Визначенню загальної твердості води заважають мідь, цинк, манган і високий вміст карбонатів і гідрокарбонатів. Похибка при титруванні 100 мл води складає 0,05 моль/м³ (0,05 ммоль/дм³).

Методика визначення загальної твердості води

1. У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відміряють такий об'єм води, щоб на його титрування йшло не більше 10 мл 0,05 н. розчину трилону Б, і доводять дистильованою водою до 100 мл. Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б, залежно від очікуваної твердості, наведені в таблиці 10.1.

Таблиця 10.1 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрації трилону Б залежно від припущеної твердості

Очікувана твердість води, ммоль/л	Об'єм проби води для аналізу, мл	Концентрація розчину трилону Б ($f_{екв} = 1/2$), моль/л
0,005–5,0	50	0,05
5,0–10,0	25	0,05
10,0–20,0	10	0,05

2. Для створення і утримання рН ~ 10 до проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину ($NH_4OH + NH_4Cl$). рН отриманого розчину обов'язково контролюють за допомогою універсального індикаторного паперу.

3. Додають 10–15 мг сухої суміші кристалів індикатора хромогену чорного з хлоридом натрію. Розчин забарвлюється у червоно-вишневий колір, внаслідок утворення маломіцних комплексних сполук іонів кальцію і магнію з хромогеном чорним (див. рівняння (10.1)).

4. Пробу води титрують 0,05 н. робочим розчином трилону Б при енергійному збовтуванні до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє (див. рівняння (10.2)). «Свідком» може бути перетитрована проба, оскільки при додаванні надлишкової кількості трилону Б забарвлення більше не змінюється.

Загальну твердість води $T_{заг}$ (ммоль/л) розраховують за формулою:

$$T_{заг} = \frac{c(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де $c(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$ – молярна концентрація еквівалента трилону Б у робочому розчині, моль/л;

$V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$ – об'єм робочого розчину трилону Б, який витрачено на титрування, мл;

$V(H_2O)$ – об'єм проби води, взятої для титрування, мл.

При визначенні загальної твердості природних вод іноді виникають деякі проблеми:

– нечітка зміна забарвлення в точці еквівалентності. Це вказує на присутність міді та цинку. Для усунення впливу цих речовин до проби води додають 1–2 мл розчину сульфиду натрію (3,7 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) розчиняють в 100 мл дистильованої води) і знову проводять дослідження;

– після додавання до проби води буферного розчину і індикатора проба води поступово знебарвлюється або стає мишастого кольору. Це свідчить про наявність у воді мангану. Для усунення його впливу на результати визначення загальної твердості води перед внесенням усіх реактивів до проби води необхідно додати п'ять крапель 1 %-ного розчину солянокислого гідроксиламіну $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл). Після цього додають усі реактиви і проводять визначення;

– титрування набуває затяжного характеру з нестійким і нечітким забарвленням. Це свідчить про високу лужність води. Її вплив усувається додаванням до проби води (до внесення усіх реактивів) 0,1 М розчину HCl у кількості, необхідній для повної нейтралізації лужності води, з подальшим кип'ятінням води протягом 5 хвилин. Після цього додають усі реагенти і виконують визначення;

Згідно до ДСанПіН 2.2.4-171-10 для питної води, загальна твердість повинна бути ≤ 7 ммоль-екв/л, що за системою СІ тотожне 7 ммоль/л. Загальна твердість води нормується також як показник фізіологічної повноцінності води й має бути в межах 1,5–7 ммоль–екв/л (ммоль/л).

10.3 Визначення кальцієвої твердості води

Метод визначення вмісту іонів кальцію ґрунтується на утворенні комплексонату кальцію при взаємодії іонів кальцію з трилоном Б у присутності мурексиду як індикатора. Визначення проводять у сильно лужному середовищі ($\text{pH} \sim 12\text{--}13$). Це потрібно з двох причин. По-перше, для того, щоб іони Mg^{2+} випали в осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а по-друге, саме за такого рН можна використовувати індикатор мурексид, який з іонами кальцію утворює комплексні сполуки, забарвлені в рожевий колір, тоді як його індивідуальне забарвлення – бузкове.

Методика визначення вмісту іонів кальцію

1. У конічну колбу місткістю 250 мл, виходячи з очікуваної кальцієвої твердості води, відміряють певний об'єм досліджуваної води (див. табл. 10.2), розбавляють його (при необхідності) до 100 мл дистильованою водою.

Таблиця 10.2 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б залежно від концентрації іонів кальцію у воді

Концентрація іонів кальцію, ммоль/л	Об'єм проби води, мл	Концентрація трилону Б ($f_{екв}=1/2$), моль/л
0,5–2,5	100	0,05
2,5–5,0	50	0,05
5,0–10,0	25	0,05

2. До проби води додають 2 мл 10 %-ного розчину $NaOH$ (для створення рН 12–13).

3. Додають 10–15 мг суміші мурексиду з $NaCl$ (на кінці шпателя). Після розчинення індикатора розчин забарвлюється в рожевий колір, внаслідок утворення комплексних сполук іонів кальцію з мурексидом.

4. Пробу води титрують 0,05 н. розчином трилону Б при енергійному збовтуванні до появи бузкового забарвлення. Титрування проводять у присутності «свідка» – перетитрованої проби.

Твердість кальцієву $T(1/2Ca^{2+})$ розраховують за формулою:

$$T(Ca^{2+}) = \frac{C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л.}$$

Вміст іонів кальцію (мг/л) розраховують як

$$Y(Ca^{2+}) = T(Ca^{2+}) \cdot M(1/2Ca^{2+}) = T(1/2Ca^{2+}) \cdot 20,04,$$

де $M(1/2Ca^{2+})$ –молярна маса еквіваленту кальцію, що дорівнює 20,04, г/моль.

Згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів кальцію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 25–75 мг/л.

Визначенню кальцію заважають іони заліза, мангану, міді, цинку, свинцю, які також здатні утворювати забарвлені комплексні сполуки з мурексидом. Але для природних незабруднених вод цей вплив незначний і ним можна знехтувати. Чутливість методу 0,4 –0,6 мг/л, похибка визначення – 1 %.

Кальцій – найважливіший елемент в організмі людини. Він є неодмінною складовою кісткової тканини (90 %), має безпосереднє відношення до процесів кровотворення, активізації різних ферментів, формування імунітету, діяльності серцево-судинної та нервової систем. Засвоєння та обмін кальцію тісно пов'язані з іншим мікроелементом – фосфором. Надлишок фосфору, щавлевої кислоти та жирів, які утворюють з кальцієм нерозчинні сполуки, ускладнює всмоктування кальцію. Порушення фосфорно-кальцієвого обміну призводить до захворювань опорно-рухового апарату (остеопороз), карієсу зубів, гальмує ріст кісток та

відновлення після переломів, посилює ризик алергійних реакцій. Тому дуже важливо підтримувати оптимальне співвідношення кальцію і фосфору. В їжі, яка вживається, воно повинно становити до 1,5–1,8. Добова потреба кальцію (залежно від віку) – від 0,5 до 2,0 г. Цінним джерелом кальцію є молоко та молочнокислі продукти, в яких він міститься у формі добре розчинних солей. Фахівці вважають, що без вживання цих продуктів важко задовольнити фізіологічну потребу людини в кальції. Тільки щоденне споживання 300–500 мл молока та 100–150 г сиру здатне компенсувати потреби організму в кальції.

10.4 Визначення магнієвої твердості води

Знаючи загальну і кальцієву твердості води, магнієву твердість можна розраховувати як їх різницю:

$$T(Mg^{2+}) = T_{заг.} - T(Ca^{2+}), \text{ ммоль/л,}$$

або в мг/л

$$Y(Mg^{2+}) = (T_{заг.} - T(Ca^{2+})) \cdot M(1/2 Mg^{2+}),$$

де $M(1/2 Mg^{2+})$ – молярна маса еквівалента іонів магнію ($f_{екв} = 1/2$), яка дорівнює 12,15 г/моль.

Слід зазначити, що вищенаведені розрахунки припустимі лише для природних незабруднених вод. Для стічних вод необхідно проводити пряме визначення магнію.

Магній – життєво необхідний елемент. Фізіологічне значення магнію визначається тим, що разом з кальцієм та фосфором він забезпечує обмін речовин у кістковій та м'язовій тканинах, бере участь у синтезі білків та нуклеїнових сполук, нормалізує передавання нервових імпульсів до м'язів, має антиспастичну та судинорозширювальну дію, посилює секрецію жовчі та діяльність кишківника, запобігає кальцифікації стінок судин, патологічним змінам у тканинах нирок тощо. Добова потреба магнію становить від 60 до 450 мг. Відносно багато магнію у шавлі, бобах, гречаних та перлових крупах, кавунах. Рекомендоване співвідношення кальцію та магнію у харчових раціонах дітей та дорослих різне – для немовлят воно становить 8–9 до 1, для дорослих – 2 до 1.

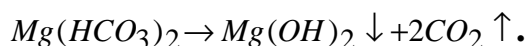
Згідно ДСАНПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів магнію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 10–50 мг/л.

Пом'якшування води

Тверда вода ускладнює прання білизни, фарбування тканин, бо в ній мило втрачає свою мийну здатність. Це пояснюється тим, що розчинні у воді стеарат і пальмітат натрію, які становлять головну складову частину мила, переходять у нерозчинні стеарат і пальмітат кальцію (або магнію). Утворений осад кальцієвого і магнієвого мила міцно осідає на волокнах тканин і забруднює їх, а при фарбуванні утворює плями. Вона непридатна і для паросилового господарства, бо при кип'ятінні води утворюється накип ($CaCO_3$, $Mg(OH)_2$), який погано проводить тепло, внаслідок чого збільшується витрата палива, викликає інтенсивне руйнування стінок котлів, що може призвести до аварії. Використання твердої води для приготування їжі теж не рекомендується, бо в ній погано розварюються м'ясо і овочі, чай і кава набувають неприємного вигляду і смаку. Висока твердість води може викликати різні «кам'яні захворювання»: сечокам'яна, ниркокам'яна, жовчнокам'яна хвороби.

Пом'якшування води – це комплекс заходів з усунення твердості води. Розглянемо найбільш розповсюджені методи зм'якшування води: термічний, реагентний і метод іонного обміну.

Термічний метод ґрунтується на кип'ятінні води, її подальшій дистиляції та конденсації пари. Метод використовується в теплоенергетиці для усунення карбонатної твердості води:

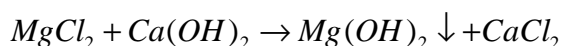
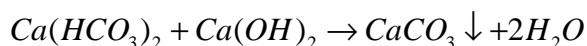


Цим методом можна зм'якшити воду до 0,5–0,7 ммоль/л, але він потребує значних енергетичних витрат.

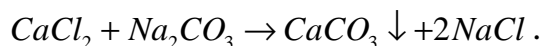
Реагентний метод ґрунтується на додаванні до води реагентів, які переводять добре розчинні солі кальцію і магнію в їх осади. Найбільш поширеним реагентним методом є **вапняно-содовий метод зм'якшування води**.

Реагенти цього методу: гашене вапно $Ca(OH)_2$ та кальцинована сода Na_2CO_3 .

Гашене вапно усуває карбонатну твердість води і переводить некарбонатну магнієву твердість у некарбонатну кальцієву твердість:



Кальцинована сода – усуває некарбонатну (постійну) твердість води:



Вапняно-содовим методом твердість води можна знизити до 0,5–1,0 ммоль/л, лужність – до 0,8–1,2 ммоль/л.

Для зм'якшування води можуть використовуватися інші реагенти: фосфат або тетраборат натрію, карбонат калію, гідроксиди натрію або барію тощо, але ці реагенти здорожують зм'якшування води. Реагентні методи для зм'якшування питної води не використовуються, бо вода після зм'якшування має дуже високу лужність. Вони використовуються тільки на великих станціях водопідготовки, енергетиці і промисловості, як перша ступінь очищення до механічних фільтрів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ТА РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Васильев В. П. Аналитическая химия (книга 2): Физико-химические методы анализа : учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В. П. Васильев. – 6-е изд., стереотип. – М. : Дрофа, 2007. – 383 с.
2. Промислова екологія : навч. посіб. / [С. О. Апостолюк, В. С. Джигирей, А. С. Апостолюк та ін.]. – Київ : «Знання», 2005. – 474 с.
3. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – Київ : Либідь, 1996. – 304 с.
4. Луцевич Д. Д. Аналітична хімія : підручник / Д. Д. Луцевич, А. С. Мороз, О. В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – Київ : Медицина, 2009. – 416 с.
5. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : підручник / [М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь та ін.]; за ред. М. О. Мchedlova-Петросяна. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
6. Мітрясова О. П. Хімія. Загальна хімія. Хімія довкілля : навч. посіб. / О. П. Мітрясова. – Київ : Видавничий дім «Професіонал», 2009. – 336 с.
7. Радченко Л. М. Проблеми охорони навколишнього середовища у світі і в Україні: механізми державного управління щодо їх усунення / Л. М. Радченко // Інвестиції: практика та досвід. – 2017. – № 18. – С. 97–101.

Навчальне видання

ЗАЙЦЕВА Інна Сергіївна,
ПАНАЙОТОВА Тетяна Дмитрівна,
МУРАЄВА Ольга Олексіївна

НЕОРГАНІЧНІ ЗАБРУДНЮВАЧІ ДОВКІЛЛЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для здобувачів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання першого
(бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальностями
101 – Екологія, 183 – Технології захисту навколишнього середовища)*

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *О. А. Норик*

Комп'ютерне верстання *І. С. Зайцева*

План 2018, поз. 93 Л.

Підп. до друку 19.05.2020. Формат 60 × 84/16.

Електронне видання. Ум. друк. арк. 5,6.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: office@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.