



ХАРКІВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КУХОННОЇ СОЛІ, РОЗСОЛІВ
ТА ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Монографія

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
КУХОННОЇ СОЛІ, РОЗСОЛІВ ТА
ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД**

Монографія

Харків – 2023

УДК 628.54: 66.084:532.528

А 64

Рецензенти:

І. М. В'юник – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

А. О. Дорошенко – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

В. Л. Чергинець – доктор хімічних наук, професор, завідувач лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 19 від 26 грудня 2022 року)*

А 64

Аналітична хімія кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод : монографія / О. І. Юрченко, Т. В. Черножук, А. В. Пантелеймонов та ін. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2023. – 296 с.

ISBN 978-966-285-751-1

У монографії систематизовано дані досліджень щодо аналітичної хімії кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод. Наведено систему методик аналізу кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод, що дозволяє визначати вміст основної речовини, макро- і мікродомішок з використанням різних методів аналізу. Поряд з конкретними методиками аналізу надано деякі результати теоретичних і експериментальних досліджень в області використання ультразвуку в якості аналітичного сигналу та для інтенсифікації пробопідготовки кухонної солі та розсолів для визначення мікродомішок. Наведено відомості щодо використання надвисокочастотного ультразвуку та одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот для інтенсифікації пробопідготовки та для ініціювання сонолюмінесценції у методі сонолюмінесцентна спектроскопія.

Призначена для хіміків-аналітиків, що займаються питаннями аналізу кухонної солі, розсолів і високомінералізованих вод. Буде корисна студентам, магістрам та аспірантам, що займаються питаннями аналізу кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод.

УДК 628.54: 66.084:532.528

ISBN 978-966-285-751-1

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2023

© Юрченко О. І., Черножук Т. В.,
Пантелеймонов А. В., Бакланова Л. В.,
Бакланов О. М., 2023

© Пруднік Н. Є., макет обкладинки, 2023

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	8
1. ВІДБІР ПРОБ КУХОННОЇ СОЛІ ТА РОЗСОЛІВ І ВИСО-КОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД	11
1.1. Відбір проб кухонної солі.....	11
1.2. Відбір проб розсолів та високомінералізованих вод.....	12
2. ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КУХОННОЇ СОЛІ ТА РОЗСОЛІВ І ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД	14
2.1. Визначення питомої маси кухонної солі.....	14
2.2. Визначення вологості солі.....	15
2.2.1. Визначення вологості класичним методом.....	15
2.2.2. Прискорене визначення вологості солі.....	16
2.3. Визначення вмісту нерозчинних у воді речовин.....	16
2.3.1. Визначення нерозчинних у воді речовин класичним методом.....	16
2.3.2. Прискорене визначення вмісту нерозчинних у воді речовин.....	17
3. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ КУХОННОЇ СОЛІ	18
3.1. Визначення натрію.....	18
3.1.1. Визначення гравіметричним уранілцинкацетатним методом.....	18
3.1.2. Атомно-емісійне визначення.....	20
3.1.3. Атомно-абсорбційне визначення.....	22
3.2. Визначення вмісту хлорид-іонів.....	23
3.2.1. Меркурометричне визначення.....	24
3.2.2. Гравіметричне визначення.....	27
3.2.3. Аргентометричне визначення за методом Мора.....	28
3.2.4. Аргентометричне визначення за методом Фаянса.....	29
3.2.5. Аргентометричне визначення за методом Фольдгарда.....	29
4. ВИЗНАЧЕННЯ МАКРОДОМІШОК У КУХОННІЙ СОЛІ ТА РОЗСОЛАХ	31
4.1. Визначення вмісту сульфат-іонів.....	31
4.1.1. Турбідиметричне визначення.....	32
4.1.2. Титриметричне визначення.....	34
4.1.3. Гравіметричне визначення.....	35
4.1.4. Титриметричне визначення з використанням трилону Б.....	36
4.1.5. Титриметричне визначення з використанням хромату калію.....	38
4.1.6. Атомно-абсорбційне визначення непрямим методом по хрому.....	39
4.1.7. Атомно-емісійне визначення непрямим методом по барію.....	41
4.2. Визначення карбонатів і гідрокарбонатів.....	42
4.2.1. Визначення в кухонній солі.....	43
4.2.2. Визначення в розсолах та високомінералізованих водах.....	44
4.3. Визначення бромідів.....	46
4.3.1. Титриметричне визначення.....	47

4.3.2. Фотометричне визначення	50
4.4. Визначення йодидів	52
4.4.1. Титриметричне визначення з використанням в якості окиснювача перманганату калію	53
4.4.2. Титриметричне визначення з використанням в якості окиснювача нітриту натрію	55
4.4.3. Фотометричне визначення з використанням в якості окиснювача бромної води	56
4.4.4. Термоколориметричне визначення	58
4.5. Визначення фторидів	59
4.5.1. Фотометричне визначення у вигляді лантан-алізаринкомплексон-фториду	59
4.5.2. Фотометричне визначення у вигляді церій-алізаринкомплексон-фториду	62
4.5.3. Потенціометричне визначення	64
4.6. Визначення магнію	66
4.6.1. Титриметричне визначення	67
4.6.2. Титриметричне визначення магнію й кальцію з одним індикатором з однієї аліквотної частини розчину	68
4.6.3. Гравіметричне визначення	69
4.6.4. Спектрофотометричне визначення з пікроміназо	70
4.6.5. Атомно-абсорбційне визначення	71
4.7. Визначення кальцію	73
4.7.1. Титриметричне визначення з використанням в якості індикатора мурексиду	73
4.7.2. Гравіметричне визначення оксалатним методом	74
4.7.3. Титриметричне визначення з використанням осадження кальцію у вигляді оксалату	75
4.7.4. Титриметричне визначення з використанням в якості індикатора гліюксаль-біс-2-гідрооксіанілу	76
4.7.5. Спектрофотометричне визначення із хлорфосфоназо III	77
4.7.6. Атомно-абсорбційне визначення	78
4.8. Визначення заліза	80
4.8.1. Титриметричне визначення	81
4.8.2. Атомно-абсорбційне визначення	82
4.8.3. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування	83
4.8.4. Спектрофотометричне визначення з о-фенантроліном	85
4.8.5. Спектрофотометричне визначення із сульфосаліциловою кислотою	86
4.9. Визначення калію	88
4.9.1. Гравіметричне визначення хлорнокислим методом	89
4.9.2. Гравіметричне визначення тетрафенілборатним методом	90
4.9.3. Гравіметричне визначення кобальтонітритним методом	91

4.9.4. Гравіметричне визначення дипікриламінатним методом	92
4.9.5. Експресне седиментометричне визначення	94
4.9.6. Атомно-емісійне визначення	94
4.9.7. Атомно-абсорбційне визначення	96
4.10. Визначення літію	97
4.10.1. Атомно-емісійне визначення	98
4.10.2. Атомно-абсорбційне визначення	100
4.10.3. Гравіметричне визначення у вигляді алюмінату	100
4.10.4. Об'ємне йодометричне визначення	101
4.11. Визначення рН розчинів кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод	102
5. ОСОБЛИВОСТІ ЩОДО ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У КУХОННІЙ СОЛІ Й РОЗСОЛАХ	104
6. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У КУХОННІЙ СОЛІ І РОЗСОЛАХ	107
6.1. Визначення ртуті	107
6.1.1. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення методом холодної пари з ультразвуковою інтенсифікацією процесів пробопідготовки	108
6.1.2. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення методом абсорбції холодної пари з гомогенізацією етиловим спиртом	111
6.2. Визначення кадмію	113
6.2.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування	117
6.2.2. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідиндитіокарбамінату ...	121
6.2.3. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням	123
6.2.4. Спектрофотометричне визначення	126
6.2.5. Полярнографічне визначення	129
6.3. Визначення миш'яку	131
6.3.1. Спектрофотометричне визначення з ультразвуковою інтенсифікацією пробопідготовки	133
6.3.2. Спектрофотометричне визначення з руйнуванням органічних сполук хімічним окиснюванням	135
6.3.3. Спектрофотометричне визначення з використанням бутилродаміну	137
6.4. Визначення свинцю	139
6.4.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням Концентрування	140
6.4.2. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідиндитіокарбамінату ...	144
6.4.3. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням	146
6.4.4. Спектрофотометричне визначення	148
6.4.5. Полярнографічне визначення	151

6.5. Визначення міді	154
6.5.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування	155
6.5.2. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням	159
6.5.3. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідитіокарбамінату ...	161
6.5.4. Спектрофотометричне визначення з діетилдитіокарбамінатом свинцю	162
6.5.5. Поляррографічне визначення.....	164
6.6. Визначення цинку	166
6.6.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування	166
6.6.2. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням	170
6.6.3. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідитіокарбамінату ...	172
6.6.4. Спектрофотометричне визначення.....	174
6.6.5. Поляррографічне визначення.....	176
6.7. Визначення кобальту	177
6.7.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування	178
6.7.2. Спектрофотометричне визначення.....	181
6.8. Визначення стронцію	182
6.8.1. Атомно-абсорбційне визначення.....	183
6.9. Визначення талію	185
6.9.1. Визначення інверсійно-вольтамперометричним методом.....	185
6.10. Визначення алюмінію	186
6.10.1. Спектрофотометричне визначення з алюміноном.....	186
6.10.2. Спектрофотометричне визначення з екстракцією гідроксихіноляту алюмінію.....	188
6.11. Визначення ванадію	190
6.11.1. Атомно-абсорбційне визначення з екстракцією розчином оксихіноліну в хлороформі	190
6.12. Визначення фероціаніду калію	192
6.12.1. Спектрофотометричне визначення з використанням методу добавок	193
6.12.2. Спектрофотометричне визначення	194
6.13. Визначення нітрит-іонів	195
6.13.1. Титрометричне визначення нітрит-іонів	196
6.14. Визначення бору.....	196
6.14.1. Спектрофотометричне визначення з використанням карміну	197
6.14.2. Спектрофотометричне визначення з використанням кристалічного фіолетового.....	199

6.14.3. Титрометричне визначення з використанням маніту	201
6.15. Визначення солей амонію в перерахунку на NH_4^+	202
6.16. Визначення марганцю	203
6.16.1. Спектрофотометричне визначення з використанням концентрування співосадженням на гідроксиді цирконію	204
6.16.2. Спектрофотометричне визначення з використанням концентрування співосадженням на гідроксиде магнію	206
6.17. Визначення молібдену	208
6.17.1. Спектрофотометричне визначення	208
6.17.2. Спектрофотометричне визначення з використанням концентрування співосадженням	210
6.18. Визначення хрому	212
6.18.1. Спектрофотометричне визначення	213
6.18.2. Атомно-абсорбційне визначення	216
6.19. Визначення германію	218
6.19.1. Спектрофотометричне визначення	218
7. УЛЬТРАЗВУК В АНАЛІЗІ КУХОННОЇ СОЛІ, ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД І РОЗСОЛІВ	222
7.1. Сонолюмінесценція і розрахунки енергетичних виходів продуктів звукохімічних реакцій у вивченні механізму ультразвукового руйнування органічних домішок у високо-мінералізованих водах і розчинах кухонної солі	222
7.2. Ультразвукове руйнування органічних домішок в розчинах кухонної солі в присутності речовин – ініціаторів утворення радикалів	228
7.3. Використання ультразвуку середніх і високих частот для руйнування органічних домішок у водах, кухонній солі і розсолах	231
7.4. Використання дії ультразвуку високих і низьких частот для руйнування органічних домішок у водах, розчинах кухонної солі та розсолах	237
7.5. Ультразвук у дослідженні форм існування важких металів і визначенні органічних сполук у розсолах і розчинах кухонної солі	244
7.6. Ультразвук в речовому аналізі кухонної солі та розсолів: визначення ртуті та хрому в різних формах існування	247
7.7. Сонолюмінесцентна спектроскопія в аналізі розсолів	252
7.8. Сонолюмінесцентна спектроскопія в автоматизованому аналізі розсолів	256
7.9. Надвисокочастотний ультразвук у визначенні вмісту основної речовини та макродомішок у розсолах	258
7.10. Аналіз гарячих теплоносіїв АЕС методом сонолюмінесцентної Спектроскопії	267
7.11. Визначення гумінових і фульвокислот у розсолах з використанням Ультразвуку	271
7.12. Порівняльний аналіз методів визначення високих концентрацій металів у водних розчинах	276
Перелік використаних джерел	279

ПЕРЕДМОВА

«Аналітична хімія – це та наука, від розвитку якої залежить подальший розвиток усіх наукоємних галузей промисловості, у свою чергу – розвиток аналітичної хімії як науки визначається необхідністю вирішення нових технічних задач, які ставить перед нею промисловість» (А.Б. Бланк, сесія Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія», Дніпропетровськ, 2006 рік).

Найскладнішою задачею сучасної аналітичної хімії є аналіз високомінералізованих вод: природні та синтетичні розсоли, розчини кухонної солі, шахтні, морські води, води соляних озер та басейнів, технологічні розчини. Причому сучасна промисловість вимагає експресного та точного визначення як основної речовини, так і макро- і мікродомішок [1]. Так, соляна промисловість вимагає як визначення вмісту токсичних елементів Плюмбуму, Купруму, Кадмію, Арсену та Меркурію, так і вмісту основної речовини у розсолах. Останнє є запорукою безпечної роботи вакуумвипарних апаратів, що використовуються при виробництві кухонної солі сорту «Екстра» [2]. Ефективність та безпека експлуатації ядерних реакторів АЕС, у системі охолодження яких використовуються сольові теплоносії – розчини хлоридів цезію та літію (400-600 г/л), значною мірою залежить від швидкості та точності визначення вмісту основної речовини сольових теплоносіїв [3].

Першою найбільш повною монографією з аналізу високомінералізованих вод, розсолів і кухонної солі була монографія Чмиленка Ф. О. зі співав. «Анализ поваренной соли и рассолов», що була видана у 1994 році [4]. Потім, у 2011 році була видана монографія Авдєєнко А. П. зі співав. «Аналітична хімія кухонної солі та розсолів». У монографію ввійшли останні роботи з аналізу кухонної солі та розсолів (на 2011 рік), у тому числі й методики визначення у розсолах гумінових речовин, Меркурію, Хрому та Ніколу у різних формах [5].

Однак за 11 років, що пройшли з моменту видання монографії, наука «Аналітична хімія» зробила значний крок уперед. В Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна, Пекінському медичному інституті, Університеті Сорбона, Українському науково-дослідному інституті соляної промисловості, Інституті монокристалів НАН України, Українській інженерно-педагогічній академії було розроблено значну кількість нових методик визначення мікродомішок у високомінералізованих водах, розчинах кухонної солі та розсолах за сучасними методами аналітичної хімії. Запропоновано новий метод аналізу «Сонолюмінесцентна спектроскопія», на базі якого було створено методики визначення

16 елементів. Досліджено використання для ініціювання сонолюмінесценції високочастотного, надвисокочастотного ультразвуку, одночасної дії ультразвуку високої та низької частот, а також одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот, що розширило можливості методу аналізу «Сонолюмінесцентна спектроскопія» [6-12].

Монографії Юрченка О. І. зі співав. «Сонолюмінесценція у хімічному аналізі» (2016 р.) та «Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analysis and technology of brains and sodium chloride solutions» (2021 р.) були присвячені дослідженню нового методу аналізу «Сонолюмінесцентна спектроскопія» та подальшому використанню ультразвуку в аналітичній хімії для інтенсифікації пробопідготовки. Методики аналізу високомінералізованих вод, розсолів та розчинів кухонної солі були наведені в них тільки в якості прикладу можливостей щодо використання ультразвуку в хімічному аналізі [1, 6].

Монографія, що пропонується, написана колективом авторів під керівництвом професора Юрченка О. І. (Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна), містить систему методик аналізу високомінералізованих вод, розсолів та розчинів кухонної солі, що включає визначення вмісту основного компонента, макродомішок (сульфат-, карбонат- і гідрокарбонат-іонів, кальцію, магнію, калію, заліза, фторид- і фероціанід-іонів), нормованих для харчової кухонної солі токсичних і біоактивних мікроелементів (цинку, кадмію, свинцю, міді, ртуті, миш'яку), і ще не нормованих на цей час (бром, бор, кобальт, нікель, стронцій, марганець, нітрит-іон, амоній), у тому числі рідких і розсіяних елементів (германій, сурми, талій, літій, ванадій й ін.). Для руйнування органічних сполук мікроелементів поряд із традиційними хімічними методами описано й фізичні (ультрафіолетове опромінення, вплив ультразвуком різних частот та інтенсивностей, а також одночасної дії ультразвуку високої та низької частот, одночасної дії ультразвуку надвисокої та низької частот), що дозволяють значно підвищити експресність, покращити відтворюваність і знизити нижню межу виявлення мікроелементів.

У зв'язку з тим, що видання орієнтоване на виробничі лабораторії соляної, харчової та хімічної галузей промисловості, які мають різну апаратуру, автори для визначення кожного елемента наводять кілька методик із застосуванням різних методів аналізу: спектрофотометрії, атомно-емісійної й атомно-абсорбційної спектрометрії, сонолюмінесцентної спектроскопії, вольтамперометрії, потенціометрії та ін.

В монографії наведено також застосування нового методу аналізу сонолюмінесцентної спектроскопії для визначення вмісту основної речовини та макродомішок у високомінералізованих водах, розчинах кухонної солі та розсолах. Також описано застосування одночасної дії ультразвуку різних

частот для ініціювання сонолюмінесценції при аналізі кухонної солі та розсолів. Наведено методики визначення вмісту органічних речовин, їх молекулярно-масового розподілу в розчинах кухонної солі та розсолах. Окрему главу присвячено речовому аналізу розчинів кухонної солі та розсолів. Наведено методики визначення вмісту бета-каротину в розсолах.

Монографія, що пропонується, містить найбільш повні відомості на теперішній час щодо аналізу високомінералізованих вод, розсолів та кухонної солі.

Більшість наведених методик аналізу, а також концепція використання ультразвуку для генерації аналітичного сигналу та інтенсифікації аналітичних процесів розроблено авторами в процесі багаторічної роботи в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна, Українському науководослідному інституті соляної промисловості та Українській інженернопедагогічній академії.

Автори розуміють, що подібний дослід повного висвітлення питань аналізу високомінералізованих вод, розсолів та кухонної солі, природно, не міг обійтися без помилок і недоглядів, тому з вдячністю приймуть зауваження і пропозиції з поліпшення якості книги, які просять направляти за адресою:

61022, м. Харків, майдан Свободи, 4. Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, кафедра хімічної метрології, професору Юрченку Олегу Івановичу, або на E-mail: yurchenko@karazin.ua

Автори глибоко вдячні доктору хімічних наук, професору В'юнику Івану Миколайовичу, доктору хімічних наук, професору Дорошенку Андрію Олеговичу, доктору хімічних наук, професору Чергинцю Віктору Леонідовичу, що взяли на себе нелегку справу з рецензування роботи, а також за зауваження і поради, висловлені ними при її обговоренні. Автори висловлюють свою глибоку вдячність директору Українського науководослідного інституту соляної промисловості (2003–2019 р.р.) Касьяненку Володимирі Олександровичу за постійну допомогу і увагу до даної роботи, керівнику випробувальної лабораторії з аналізу харчових продуктів УкрНДІсіль Лебідь Л. В. та інженеру цієї ж лабораторії Москаленку Н. М.; к.х.н., доцентам: Беловій О. О., Сидоровій Л. П. та Смітюк Н. М. і асистенту Калиненко О. С. за участь у проведенні деяких експериментальних досліджень.

Автори присвячують свою працю пам'яті відомого фахівця з аналітичної хімії висококонцентрованих розчинів та використання полічастотного ультразвуку в аналітичній хімії, доктору хімічних наук, професору, заслуженому діячу науки і техніки України, академіку АН Вищої школи Чмиленку Федору Олександровичу.

1. ВІДБІР ПРОБ КУХОННОЇ СОЛІ ТА РОЗСОЛІВ І ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Відбір проб – важливий етап процесу одержання достовірної інформації про якість продукції, вона є складовою частиною аналітичного процесу. Слід зазначити, що помилки, пов'язані з неправильним відбором проб, виправити практично неможливо.

У багатьох керівництвах з відбору проб простежується думка, що відбір проб здійснювати повинен тільки хімік. Безумовно, цим повинен займатися лише досвідчений і кваліфікований працівник. Однак вважаємо, що при вивченні родовищ кухонної солі й розсолів все-таки більш коректно зроблять відбір проб працівники польових спеціальностей (геологи, геохіміки та ін.). При дослідженні технологічного процесу одержання кухонної солі відбір проб безсумнівно обов'язок хіміків-технологів.

Порядок і правила відбору проб для аналізу готової продукції кухонної солі досить добре викладені в ДСТУ 3583-2015 Сіль кухонна. Загальні технічні умови і в ДСТУ 4886.1:2007 Сіль кухонна. Правила відбирання і готування проб [13-15].

Ми ж у своїй роботі обмежуємося констатацією основних положень правил відбору проб.

1.1. Відбір проб кухонної солі

Проби для аналізу кухонної солі відбирають у такий спосіб. Від партії солі в дрібному пакуванні пробу беруть від кожного вагону або від кожних 20 т солі з різних місць цілими впакованими одиницями в наступній кількості (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

**Кількість одиниць упаковки,
які треба взяти для аналізу в залежності від маси**

Маса одиниці упаковки, г	Кількість одиниць упаковки, які відбирають для аналізу, шт.
5000	2
750	6
600	6
500	6
250	9
100	24

Відібрану сіль ретельно змішують і квартуванням виділяють середню пробу.

Для аналізу йодованої солі, розфасованої в дрібне впакування, середню пробу не складають. Аналіз на вміст йоду повинен виконуватися в кожній випадково відібраній пробі йодованої солі. Від кожної партії, на яку складається сертифікат, відбирають на менше 3 проб.

Від партії солі, завантаженої у вагони без упакування (навалом), пробу складають із окремих виїмок, узятих щупом з кожного вагону в 6-ти різних місцях. Кожна виїмка солі становить 0,5 кг. Сіль всіх відібраних виїмок ретельно змішують і квартуванням виділяють середню пробу.

Квартування роблять у такий спосіб. Сіль насипають у вигляді правильної купи (конусом), яку двома взаємно перпендикулярними перетинами ділять на чотири рівні частини. Дві протилежні частини відкидають, а інші добре перемішують і зазначеним способом знову ділять на чотири частини. Розподіл і перемішування продовжують доти, поки маса солі, що залишилася, буде відповідати встановленій масі середньої проби.

Маса середньої проби повинна становити для солі «Екстра», «Мелена» (помол № 0, 1 і 2), «Дробленка» або «Зернова» – 1,5 кг. Для меленої солі помолу № 3,00 – 2,25 кг.

Середню пробу солі на місці відбору ділять на три рівні частини в умовах, що виключають можливість її забруднення, і поміщують у чисті сухі банки або пляшки.

Посуд із середніми пробами закривають добре пригнаними корковими або скляними пробками, заливають сургучем або парафіном. Одна проба передається в лабораторію для аналізу, інша зберігається на випадок арбітражного аналізу, а третя передається виготовлювачеві.

Відібрані середні проби забезпечуються етикетками із чіткою вказівкою найменування продукту, сорту, заводу-виготовлювача, маси партії, числа місць, дати й місця відбору проби, номера вагона й накладної, станції й дати відправлення. Етикетка підписується особами, що відбирали пробу.

1.2. Відбір проб розсолів та високомінералізованих вод

Відбір проб розсолів та високомінералізованих вод виконується за допомогою спеціальних пробовідбірних пристроїв – батометрів. Основною частиною батометра є відкрита по обидва боки циліндрична посудина ємністю 1-3 л. Він має відкидні кришки, що закриваються зверху і знизу спеціальним пружинним механізмом. Кришки за допомогою пружин зафіксовано у відкритому положенні. Після занурення в шар розсолу за допомогою спускного пристрою кришки закривають і посудину із пробкою підні-

мають на поверхню. Для відбору проб розсолів звичайно використовують батометри Майера, Скадовського–Зернова або Рутнера [16-19].

Розрізняють прості й змішані (усереднені) проби розсолу.

Прості проби, що отримані шляхом однократного відбору в одному пункті водойми всього обсягу необхідної для аналізу проби розсолу, характеризують склад розсолу в момент відбору в конкретному місці. Змішані проби – проби, отримані шляхом об'єднання декількох простих проб. При відборі змішаних проб особливо важливий облік характеру розподілу й зміни вимірюваних компонентів у досліджуваному об'єкті.

При рівноцінності характеристик всіх місць об'єкта, що досліджується, середню пробу одержують змішуванням рівних частин простих проб, відібраних через рівні проміжки часу. В інших випадках готують середню пропорційну пробу з таким розрахунком, щоб обсяг або число простих проб відповідали місцевим коливанням складу розсолу. При цьому чим менше інтервали між складовими змішаної проби, тим вона точніше.

Змішані проби розсолу використовуються при вивченні стану соляних озер.

При відборі проби розсолу варто враховувати фактори, здатні спотворити дійсний состав розсолу: нещодавній дощ, джерела, водостоки та ін.

Відібраний розсіл може містити у зв'язаному стані кристали солі або мулистих часток. У цьому випадку необхідно профільтрувати розсіл на місці відбору через сухий фільтр, попередньо промитий очищеною, ізопієстичною дистиляцією, соляною кислотою й бідистильованою водою.

Склянка, у яку відбирається проба розсолу, повинна бути ретельно вимита й не менше трьох разів обполіскана розсолем, що наливається. При заповненні склянки розсолем варто залишити в ній небагато повітря, не доливаючи до пробки 4-5 см. Після заповнення вона ретельно запечатується й заливається сургучем або парафіном. Прикріплюється етикетка з номером проби, датою і місцем відбору та переліком операцій, проведених із пробкою на місці відбору. Проби розсолу для виконання аналізів на вміст мікроелементів відбираються тільки в поліетиленові або фторопластові склянки.

2. ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КУХОННОЇ СОЛІ ТА РОЗСОЛІВ І ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

2.1. Визначення питомої маси кухонної солі [15]

Висушений до постійної маси сухий пікнометр зважують із точністю до 0,2 мг (вага P_0). В нього поміщають наважку в 5-8 г здрібненої й просіяної через сито з розмірами отворів в 0,25 мм кухонної солі і також зважують із точністю до 0,2 мг (вага P_1). Далі в пікнометр із сіллю вводять рідину, в якій сіль не розчиняється, наприклад, гас. Причому рідини вводять таку кількість, щоб нею було заповнено $2/3$ об'єму. Уміст пікнометра треба обережно, круговими рухами, перемішати. Необхідно стежити, щоб сіль не потрапила на поверхню рідини, а була під нею. Після цього пікнометр поміщають у вакуум-ексикатор і витримують під вакуумом приблизно 2 години для повного видалення повітря й повного змочування мінеральних часток. Якщо при струшуванні вийнятого з ексикатора пікнометра виділення пухирців повітря не спостерігається, його заливають рідиною трохи вище риски. Після досягнення пікнометром кімнатної температури рівень гасу в пікнометрі за допомогою фільтрувального паперу приводять до риски, а сам пікнометр зважують із точністю до 0,2 мг (вага P_2).

Попередньо визначають об'єм пікнометра й густину, що використовується для заповнення пікнометра, для чого пікнометр заповнюють рідиною до риски й зважують (вага P_3).

Розрахунок питомої маси солі виконують в такий спосіб:

1. Визначають густину рідини P_p :

$$P = \frac{P_3 - P_0}{V} . \quad (2.1)$$

2. Визначають об'єм рідини, витиснутий твердим тілом V_m :

$$V_m = \frac{(P_3 - P_0) - (P_2 - P_1)}{P} . \quad (2.2)$$

3. Визначають питому масу солі P_{me} :

$$P_{me} = \frac{P_1 - P_0}{V_m} . \quad (2.3)$$

При визначенні густини гасу проводять три визначення, похибка визначень не повинна перевищувати $0,05 \text{ г/см}^3$.

2.2. Визначення вологості солі

Для визначення вологості солі застосовуються прямі й непрямі методи. Прямі методи засновані на зважуванні солі до й після висушування. Непрямі методи засновані на зміні фізичних і хімічних властивостей солі під впливом вологи.

У Центральній лабораторії Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості вивчалися наступні непрямі методи визначення вологості солі:

- 1) методи, засновані на зміні електричного опору солі під впливом вологи,
- 2) методи, засновані на різній реакції вологої і сухої солі на бомбардування швидкими нейтронами,
- 3) методи, засновані на титруванні солі реактивом Карла Фішера.

У результаті дослідів встановлено, що непрямі методи забезпечують високу експресність виміру вологості солі, але точність визначення недостатня. Тому використовуються прямі методи визначення вологості солі.

2.2.1. Визначення вологості класичним методом [15]

Метод заснований на висушуванні солі й визначенні втрати маси при висушуванні.

У попередньо висушений до постійної маси й зважений бюкс поміщають наважку кухонної солі масою близько 5 г і зважують із точністю до 0,001 г. Висушування солі проводять в сушильній шафі при температурі 140-150 °С до постійної маси.

Перше зважування проводять через годину після початку висушування, а наступні через 0,5 години. Звичайно висушування триває протягом 3-5 годин. Постійна маса вважається досягнутою, якщо різниця між двома зважуваннями не перевищує 0,001 г. Сіль «Дробленка» і «Зернова» перед узяттям наважки для визначення вологості повинна попередньо подрібнюватися до розміру зерна не більше 2 мм.

Вміст вологи (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(G_1 - G_2) \cdot 100}{(G_1 - G_0)}, \quad (2.4)$$

де G_1 – маса бюкса з наважкою до висушування, г;

G_2 – маса бюкса з наважкою після висушування, г;

G_0 – маса бюкса, м.

Масу наважки солі в перерахунку на суху речовину визначають за формулою:

$$m = \frac{n \cdot (100 - X)}{100}, \quad (2.5)$$

де X – вологість солі, %;

n – маса наважки вихідної солі, г.

2.2.2. Прискорене визначення вологості солі [20]

У попередньо висушений до постійної маси й зважений фільтруючий скляний тигель № 4 поміщають наважку кухонної солі масою близько 5 г і зважують із точністю до 0,001 г. Наважку солі промивають ацетоном, дають ацетону стекти й поміщають фільтруючий тигель у сушильну шафу. Висушування солі роблять при температурі 140-150 °С до постійної маси, що досягається через 15 хв. Зважування проводять якнайшвидше, щоб сіль не набрала вологу через фільтруючий елемент.

Сіль перед узяттям наважки для визначення вологості повинна попередньо подрібнюватися до розміру зерна не більше 0,2 мм. Здрібнювання, перенесення у фільтруючий тигель і узяття наважки повинно робитися якнайшвидше, щоб сіль не втратила вологу.

Вміст вологи (%) визначають за формулою (2.4).

2.3. Визначення вмісту нерозчинних у воді речовин

2.3.1. Визначення нерозчинних у воді речовин класичним методом [15]

Близько 10 г кухонної солі зважують із точністю до 0,2 мг (для кухонної солі сорту Екстра беруть наважку 50 г) і переносять у хімічну склянку ємністю 400 мл, доливають 200 мл дистильованої води й нагрівають протягом години не доводячи до кипіння. Після цього склянку залишають стояти на 10 хв для осадження нерозчинних у воді речовин. Потім розчин обережно декантують у мірну колбу ємністю 500 мл через попередньо висушений і зважений разом з бюксом паперовий фільтр «синя стрічка». Нерозчинні речовини, що залишилися в склянці, переносять на фільтр. Фільтр із осадом промивають гарячою дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон (проба з азотнокислим сріблом), переносять у бюкс, висушують у сушильній шафі до постійної маси при температурі 100-105 °С. Перше зважування проводять через 4 години після початку висушування, а наступні – через 0,5 години. Звичайно

висушування триває 4-6 годин. Фільтрат у колбі доводять дистильованою водою до риски й використовують для подальшого аналізу (розчин А).

Вміст нерозчинних у воді речовин визначають за формулою:

$$X = \frac{(G_1 - G_0) \cdot 100}{G}, \%, \quad (2.6)$$

де G_0 – маса бюкса з фільтром, г;

G_1 – маса бюкса з фільтром і нерозчинними у воді речовинами, г;

G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г.

2.3.2. Прискорене визначення вмісту нерозчинних у воді речовин [21]

Метод заснований на летючості ацетону й здатності його змішуватися з водою у всіх співвідношеннях. Для інтенсифікації розчинення солі використовується вплив ультразвукових коливань. Фільтрування виконується з використанням лійки Бюхнера з колбою Бунзена й вакуумного насосу. Час визначення нерозчинних у воді речовин в 10 пробах не перевищує 40 хв.

Хід визначення

Близько 10 г кухонної солі (для кухонної солі сорту Екстра беруть наважку 50 г) зважують із точністю до 0,2 мг і переносять в хімічну склянку ємністю 400 мл, приливають 200 мл дистильованої води й діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с.

Після цього склянку залишають стояти на 5 хв для осадження нерозчинних у воді речовин. Потім розчин обережно декантують у колбу Бунзена ємністю 500 мл через попередньо висушений до постійної маси й зважений разом з бюксом паперовий фільтр «синя стрічка», покладений у лійку Бюхнера; воду відсмоктують за допомогою вакуумного насосу.

Нерозчинні в воді речовини, що залишилися в склянці, переводять на фільтр. Фільтр із осадом промивають гарячою дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон (проба з азотнокислим сріблом), потім фільтр із осадом промивають 30-40 мл ацетону і переносять у бюкс.

Висушують у сушильній шафі при температурі 50 °С протягом 20 хвилин. Потім бюкс із осадом зважують. Вміст нерозчинних у воді речовин визначають за формулою (2.6).

3. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ КУХОННОЇ СОЛІ

3.1. Визначення натрію

Катіон натрію є основним компонентом кухонної солі й обов'язковим компонентом розсолів. Вміст його коливається від десятих часток відсотка в розсолах сульфатного типу до 10 % і вище в розсолах карбонатного й хлоридного типів [22-25].

Для визначення натрію в кухонній солі застосовується гравіметричний уранілацетатний метод, що відрізняється високою точністю. Визначенню натрію уранілацетатним методом заважають літій, стронцій і фосфат-іон [4, 5]. Однак у зв'язку з незначною їх кількістю у кухонній солі (у порівнянні з вмістом натрію) їх впливом можна зневажити з досить малою похибкою.

При аналізі кухонної солі й розсолів, багатих натрієм, його вміст може бути визначений розрахунковим методом за різницею матеріальних балансів між сумами еквівалентів катіонів і аніонів. Точність розрахункового методу невелика через те, що похибки при визначенні інших елементів впливають на точність розрахунків вмісту натрію.

Останнім часом замість гравіметричного методу для визначення вмісту натрію використовують атомно-абсорбційний і атомно-емісійний методи, що характеризуються експресністю й досить високою точністю [23-26].

Натрій визначається атомно-емісійним методом по лінії 589 нм у полум'ї пропан-бутан-повітря, атомно-абсорбційним – по тій же лінії в тому ж полум'ї із застосуванням ламп із порожнистим катодом типів ЛСП-1, ЛСП-2, ЛТ-2, ТСПК, Narva або високочастотних ламп типу ВСБ-2.

Межа виявлення в атомно-емісійному методі становить 0,005 мкг/мл, в атомно-абсорбційному – 0,01 мкг/мл, точність – 1-2 % відн.од. [23].

3.1.1. Визначення гравіметричним уранілцинкацетатним методом [6, 7]

Метод заснований на реакції осадження натрію у вигляді потрійного ацетату уранілу, цинку й натрію $(\text{UO}_2)_3 \text{Zn Na}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Визначенню натрію не заважає присутність калію, магнію, барію, літію при їхньому вмісті у розчині < 30 мг/мл. Сульфат-іон при відношенні калію до натрію менше, ніж 1:5, визначенню не заважає.

Реактиви:

Ацетат цинку, х.ч.;

Амоніак, ч.д.а.;

Кислота оцтова, 70 і 30 % розчини;

Уранілцинкацетат. Для його приготування до 10 г ацетату уранілу доливають 6 мл 3-% оцтової кислоти, перемішують скляною паличкою, доливають 49 мл дистильованої води, нагрівають суміш до 70-80 °С і перемішують до одержання прозорого розчину. В підігрітий розчин вливають розчин, отриманий розчиненням при нагріванні 30 г ацетату цинку в 32 мл дистильованої води й 3 мл 30 % оцтової кислоти. Після змішування розчини залишають стояти гарячими в темному місці. На інший день реактив відфільтровують від осаду, що випав, потрійного ацетату, що утворився за рахунок забруднення натрієм вихідних речовин.

Реактив для промивання осаду потрійного ацетату уранілу цинку й натрію. Для його приготування збовтують 0,5 г уранілцинкнатрійацетату з 500 мл 96 % етанолу. Необхідну для промивання кількість реактиву відфільтровують через щільний фільтр перед початком роботи.

Хлорид амонію, х.ч.; етанол, 96 %.

Хід визначення

Наважку кухонної солі або розсолу, або його аліквотну частину підбирають таким чином, щоб кількість натрію в ній була 1-20 мг при концентрації натрію не більше 8 мг в 1 мл розчину.

До розчину, що аналізується, приливають 10 мл розчину цинкуранілацетату, добре збовтують і дають постояти 30 хв. Потім осад відфільтровують через попередньо доведений до постійної маси й зважений скляний фільтр № 4. Промивають осад і внутрішню частину фільтру 5 – 10 разів порціями реактиву по 2 мл. Потім осад промивають 5 разів порціями етанолу по 2 мл і 1 раз порцією в 2 мл сірчанним ефіром. Відсмоктують повітря до повного видалення ефіру і через 10 хв фільтр із осадом зважують.

Вміст натрію (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 0,01495 \cdot Y \cdot 100}{V \cdot G}, \quad (3.1)$$

де m – маса осаду уранілцинкнатрійацетату, г; Y – об'єм мірної колби, мл; V – об'єм аліквотної частини розчину, взятого для аналізу, мл; G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

0,01495 – коефіцієнт перерахунку з уранілцинкнатрійацетату на натрій.

Регенерація ацетату уранілу

Фільтри, що містять солі уранілу, збовтують із хлоридом натрію. Потрійний ацетат, що випав в осад, відфільтровують і приєднують до нього всі осади, отримані при визначенні натрію в пробах. Все це розчиняють у гарячій воді й осаджують ураніл хлоридом амонію й амоніаку. Колбу з отриманою сумішшю залишають при безперервному перемішуванні на киплячій водяній бані на кілька годин. Дають уранату амонію осісти, рідину зливають, а осад промивають декантацією гарячою водою доти, поки він не починає переходити в розчин у вигляді колоїду. Після цього осад переносять на лійку Бюхнера, промивають ще 2 рази водою і розчиняють в 70 % оцтовій кислоті. Розчин випарюють досуха, ацетат уранілу, що виділився, ще раз перекристалізують з води, підкисленої оцтовою кислотою.

3.1.2. Атомно-емісійне визначення

Метод заснований на вимірі інтенсивності випромінювання збуджених атомів натрію з довжиною хвилі 589 нм у полум'ї пропан-бутан-повітря. Величина інтенсивності випромінювання пропорційна вмісту натрію в пробі. Метод є одним з найбільш чутливих, нижня межа виявлення – 0,001 %. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,12.

Реактиви:

Буферний спектральний розчин. Розчин готують шляхом змішування рівних кількостей насичених розчинів хлоридів калію, кальцію й магнію.

Натрій, розчин-1, що містить 1 мг натрію в 1 мл. Готують шляхом розчинення 2,542 г хлориду натрію, попередньо висушеного до постійної маси при 105°C, у мірній колбі ємністю 1000 мл у дистильованій воді й доведення об'єму розчину дистильованою водою до риски.

Натрій, розчин-2, що містить 0,1 мг натрію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл приливають по 1 мл буферного розчину. Потім у колби приливають 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 розчину-2 і доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски.

Отримані розчини ретельно перемішують. Вимірюють інтенсивність випромінювання калібрувальних розчинів при 589 нм відносно розчину контрольного дослід-1.

За отриманими даними будують градувальний графік залежності значення інтенсивності випромінювання від кількості натрію (в мг) у калібрувальних розчинах.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 5 мл у мірну колбу ємністю 500 мл і доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски – розчин Б. Від розчину Б відбирають 10 мл, переносять в мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють дистильованою водою до риски – розчин В.

Для приготування розчину проби від розчину В відбирають 15 мл і переносять в колбу ємністю 100 мл, доливають 1 мл буферного розчину й розбавляють дистильованою водою до риски.

Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину інтенсивності аналізованого розчину вимірюють відносно розчину контрольного дослідю-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується шляхом додавання 1 мл буферного розчину в мірну колбу ємністю 100 мл.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст натрію у розчині проби.

Вміст натрію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot K \cdot 100}{n \cdot 1000}, \quad (3.2)$$

де m – вміст натрію в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г;

K – коефіцієнт розведення розчину А.

При аналізі розсолів вміст натрію (мг/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 1000 \cdot L}{V}, \quad (3.3)$$

де V – об'єм розсолу, відібраний для аналізу, мл;

L – коефіцієнт розведення розсолу.

3.1.3. Атомно-абсорбційне визначення

Метод заснований на поглинанні атомами натрію характеристичного випромінювання натрію з довжиною хвилі 330,2 нм. В якості джерела випромінювання використовують високочастотні натрієві лампи типу ВСБ-2 або лампи з порожнистим катодом типів ЛТ-2 або Narva. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря. Нижня межа виявлення атомно-абсорбційним методом по лінії 330,2 нм в 500 раз вище, ніж при використанні аналітичної лінії 589,0 нм, і майже в 600 разів вище, ніж при використанні атомно-емісійного методу. Завдяки цьому відпадає необхідність у значному розведенні розчину А і точність визначення підвищується, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,05.

Реактиви:

Буферний спектральний розчин. Готують шляхом змішування рівних кількостей насичених розчинів хлоридів калію, кальцію й магнію.

Натрій, розчин-1, що містить 1 мг натрію в 1 мл. Готують шляхом розчинення 2,542 г хлориду натрію, попередньо висушеного до постійної маси, при 105°C у мірній колбі ємністю 1000 мл у дистильованій воді й доведення об'єму розчину дистильованою водою до риски.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл приливають по 1 мл буферного розчину. Потім у колби приливають 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 розчину-1 і доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски.

Отримані розчини ретельно перемішують. Вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів при 330,0 нм. Величину струму лампи Narva рекомендується виставити рівною 5 мА, ширину щілини монохроматора – 0,4 мм, витрату газу й повітря виставляють таким чином, щоб полум'я було окисним. Вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного дослід-1. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості натрію в мг у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 3.2), відбирають 50 мл у мірну колбу ємністю 500 мл і доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски – розчин Б.

Для приготування розчину проби від розчину Б відбирають 10 мл і переносять його в колбу ємністю 100 мл, доливають 1 мл буферного розчину й розбавляють дистильованою водою до риски.

Далі поступають таким чином, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів» і побудова градуовального графіка, але величину інтенсивності аналізованого розчину вимірюють відносно розчину контрольного дослідження-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-1.

Контрольний розчин-2 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується шляхом додавання 1 мл буферного розчину в мірну колбу ємністю 100 мл.

Обробка результатів

За градуовальним графіком визначають вміст натрію у розчині проби. Вміст натрію в пробі кухонної солі (%) та в розсолах (мг/л) визначають за формулами (3.2) і (3.3) відповідно.

3.2. Визначення вмісту хлорид-іонів

Методики визначення хлорид-іонів (основного компонента кухонної солі й обов'язкового компонента розсолів) розроблені досить добре.

Вміст хлорид-іонів коливається в кухонній солі від 57,0 % до 60,8 % і від десятків відсотків у розсолах хлоридного типу до десятих часток відсотка в мінералізованих водах [2, 28-31].

Визначення вмісту хлоридів всіма загально прийнятими хімічними методами фактично зводиться до визначення сумарного вмісту галогенідів (Cl^- , Br^- , I^- і F^-), але виражається тільки через хлорид-іони. Це пояснюється тим, що вміст йодидів, бромідів і фторидів у кухонній солі й розсолах є незначним у порівнянні з вмістом хлоридів. У харчовій кухонній солі тільки спеціальних сортів (йодованої, фторованої і йодовано-фторованої) є помітні кількості йоду та фтору або обох компонентів. Викликана присутністю цих іонів похибка при визначенні хлорид-іонів звичайно незначна, й у більшості випадків нею можна знехтувати.

Для точного визначення хлоридів варто робити виправлення при обчисленнях, з огляду на сумарний вміст бромідів, йодидів і фторидів.

Для визначення вмісту хлоридів частіше використовуються хімічні методи: гравіметричний (ваговий) й об'ємний. Ваговий метод є більш точ-

ним. При проведенні масових аналізів звичайно використовуються більш експресні об'ємні методи: аргентометричний, меркурі- або меркурометричний. Застосування першого методу є більш прийнятним через високу токсичність сполук ртуті [28-31].

Перспективними є електрохімічні методи аналізу: кулонометрія, потенціометрія і потенціометрія з використанням іон-селективних електродів.

Цікавим є застосування атомно-абсорбційної спектроскопії для прямого визначення хлоридів по сріблу або по ртуті, а також нефелометричне визначення хлоридів титруванням нітратом срібла [5].

Об'ємне аргентометричне визначення хлоридів проводиться трьома способами із застосуванням:

- індикатора хромату калію (за Мором);
- адсорбційних індикаторів еозину або флуоресцеїну (за Фаянсом);
- зворотного титрування роданідом амонію в присутності залізоамонійних галунів (за Фольдгардом).

Для кислих розчинів і для розсолів карбонатного типу використовують останній спосіб; для розсолів, що мають нейтральну реакцію, застосовуються перші два способи.

Меркурі- і меркурометричний методи використовуються для всіх типів солей і розсолів.

Перед аналізом необхідно перевірити розсоли на присутність сульфід-іона, що попередньо віддаляється тривалим кип'ятінням проби розчину зі зворотним холодильником або додаванням 5-10 мл 3 % розчину пероксиду водню й амоніаку до слабкого заходу. Розчин перемішують 10 хвилин, надлишок пероксиду водню видаляють кип'ятінням розчину [5, 31].

3.2.1. Меркурометричне визначення

Метод заснований на утворенні із хлорид-іонами малодисоційованого хлориду ртуті (II):



Кращим індикатором є дифенілкарбазон, що утворює в точці еквівалентності комплексну сполуку фіолетового кольору. Титрування проводять при $\text{pH} = 2,5 \pm 0,1$. Різкість переходу забарвлення індикатору залежить від pH розчину, при $\text{pH} = 2,0$ забарвлення індикатору не змінюється, при $\text{pH} = 3$ зміна кольору запізнюється [35].

Для правильного встановлення pH вводиться додатковий індикатор – бромфеноловий синій. Визначенню заважають залізо(III) у концентрації більше ніж 10 мкг/мл, а також свинець, алюміній, нікель, хром(III) у концентраціях, що перевищують 100 мкг/мл [32]. При аналізі кухонної солі та

розсолів тільки залізо(III) може втримуватися в концентраціях, що заважають аналізу, але воно легко зв'язується додаванням декількох крапель (3-4) 5% розчину фосфату натрію.

Реактиви:

Кислота азотна, приблизно 0,2 N розчин. Готують шляхом розведення 6,4 мл концентрованої азотної кислоти (ч.д.а.) дистильованою водою до 500 мл.

Нітрат ртуті(II), 0,1 N розчин. У зв'язку з високою гігроскопічністю нітрату ртуті(II), не можна приготувати стандартний розчин розчиненням точної наважки $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, тому спочатку готують розчин азотнокислої ртуті(II) приблизної концентрації, а потім визначають його титр за 0,1 N розчином хлориду натрію. Для приготування приблизного розчину нітрату ртуті(II) на технохімічних вагах зважують 8,50 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ і переносять у мірну колбу ємністю 500 мл, доливають 100 мл дистильованої води й, по краплях, вводять концентровану азотну кислоту до повного розчинення наважки (приблизно 1 мл), потім об'єм розчину в колбі доводять дистильованою водою до риски.

Змішаний індикатор. Для його приготування розчиняють 0,25 г дифенілкарбазону й 0,025 г бромфенолового синього в 50 мл 96% етилового спирту.

Хлорид натрію 0,2 N розчин. Готують шляхом розчинення вмісту фіксоналу хлориду натрію в мірній колбі ємністю 500 мл і доведення об'єму розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Для встановлення титру розчину у конічну колбу ємністю 500 мл доливають 10 мл 0,2 N розчину хлориду натрію і розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 200 мл. Потім додають 10 крапель змішаного індикатору й, по краплях, вводять азотну кислоту до переходу синьо-блакитного кольору розчину у жовтий, потім додають ще 1 мл азотної кислоти й титрують отриманий розчин до появи рожево-фіолетового забарвлення (звичайно на титрування витрачається 20,0-21,5 мл).

Коефіцієнт перерахунку K нормальності розчину нітрату ртуті (II) розраховують за формулою:

$$K = \frac{20}{V - V_0}, \quad (3.4)$$

де V_0 – об'єм розчину азотнокислої ртуті(II), витрачений на титрування проби в контрольному досліді, мл;

V – об'єм розчину азотнокислої ртуті(II), витрачений на титрування проби, мл.

Отриманий розчин нітрату ртуті(II) при зберіганні в склянці з темного скла стійкий протягом 2-х місяців.

Хід визначення

Перед проведенням випробування проводять контрольну пробу на зміну забарвлення, для цього в конічну колбу ємністю 500 мл доливають 200 мл дистильованої води, додають 10 крапель змішаного індикатору й, по краплях, уводять азотну кислоту до переходу синьо-блакитного кольору розчину в жовтий, потім додають ще 1 мл кислоти, далі з бюретки доливають розчин нітрату ртуті до появи рожево-фіолетового забарвлення розчину (звичайно – 1 краплю).

У мірну колбу ємністю 500 мл поміщають наважку солі масою близько 10 г, зважену з точністю до 0,2 мг; розчиняють у дистильованій воді й доводять об'єм розчину в колбі до риски. Від приготовленого розчину відбирають 5 мл, переносять у конічну колбу ємністю 500 мл і розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 200 мл. Потім додають 10 крапель змішаного індикатору й, по краплях, уводять азотну кислоту до переходу синьо-блакитного кольору розчину в жовтий, потім додають ще 1 мл азотної кислоти й титрують отриманий розчин до появи рожево-фіолетового забарвлення (порівняти з контрольною пробєю).

Обробка результатів

Вміст хлорид-іонів у кухонній солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V - V_k) \cdot 0,0035453 \cdot 500 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot 5}, \quad (3.5)$$

де V – об'єм розчину азотнокислої ртуті, витрачений на титрування, мл;
 V_k – об'єм розчину азотнокислої ртуті, витрачений на зміну забарвлення контрольної проби, мл;
 K – коефіцієнт перерахунку нормальності розчину нітрату ртуті (II);
 m – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

Визначення хлорид-іонів у розсолах

Для визначення хлорид-іонів у розсолі відбирають таку кількість розсолу, що містить від 2 до 20 мг хлорид-іонів, і далі роблять так, як і при визначенні хлорид-іонів у кухонній солі.

Вміст хлорид-іонів у розсолі (г/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_k) \cdot 35,453 \cdot 0,1 \cdot K}{V}, \quad (3.6)$$

де V_1 – об'єм розчину азотнокислої ртуті, витрачений на титрування розсолу, мл.

3.2.2. Гравіметричне визначення

Метод заснований на кількісному осадженні хлорид-іонів у вигляді хлориду срібла розчином нітрату срібла в азотнокислому середовищі:



Реактиви:

Нітрат срібла, 3 % розчин;

Кислота азотна (х.ч.), густиною 1,40 г/см³;

Кислота соляна, розчин (1:1).

Хід визначення

У хімічну склянку ємністю 250 мл приливають 10 мл фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 3.2), і розбавляють дистильованою водою до об'єму 100 мл. Приливають 1мл азотної кислоти, що не містить хлорид-іонів (перевірити!). Розчин нагрівають до 70 – 80 °С при безперервному перемішуванні. Далі обережно, потроху, вливають у нього розчин нітрату срібла.

Коли осад почне збиратися в пластівці, припиняють введення реактиву, перемішують ще якийсь час і дають осаду сісти на дно. Після освітлення розчину доливають кілька крапель розчину нітрату срібла, якщо каламуть при цьому не утвориться, освітлення вважається закінченим. Осад з розчином залишають для завершення процесів дозрівання й старіння на 6-8 годин (краще на ніч).

Декантують розчин через попередньо зважений пористий скляний фільтр № 4. Осад у склянці тричі промивають декантацією підкисленою азотною кислотою дистильованою водою, приливаючи щораз приблизно по 20 мл. Осад переводять на фільтр і промивають підкисленою дистильованою водою, а потім чистою дистильованою водою доти, поки в промивних водах не припинить утворюватися хлорид срібла при введенні соляної кислоти. Фільтр із осадом висушують при температурі 110 – 140 °С до постійної маси. Після охолодження до кімнатної температури осад зважують із точністю до 0,2 мг.

Паралельно з визначенням вмісту хлорид-іонів ставлять контрольний дослід з дистильованою водою. У воду вносять всі реактиви в тій же кількості, як і в аналізований розчин.

Вміст хлорид-іонів (%) розраховують за формулою:

$$X = \frac{(m - n) \cdot 0,2474 \cdot V \cdot 100}{Y \cdot L}, \quad (3.7)$$

де m – маса осаду хлориду срібла, г;

n – маса осаду в контрольному досліді, г;

V – об'єм мірної колби, мл;

Y – об'єм вихідного розчину, узятий для аналізу, мл;

L – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г;

0,2474 – коефіцієнт перерахунку з AgCl на Cl⁻.

3.2.3. Аргентометричне визначення за методом Мора

Метод заснований на тому, що при титруванні розчину, що аналізується, нітратом срібла в присутності хромату калію перша крапля титранту (після точки еквівалентності) дає забарвлений у червоно-бурий колір осад – хромат срібла. Титрування із хроматом як індикатором проводиться в нейтральному або слабо лужному середовищі, коли рН розчину більше 6,5, але менше 10,5. У більш кислому середовищі відбувається протонування хромату і чутливість індикатору зменшується, а в більш лужних розчинах при рН більше 10,5 оксид або гідроксид срібла раніше хромату [30-32].

Реактиви:

Нітрат срібла, ч.д.а.;

Хромат калію (ч.д.а.) 10 % розчин.

Хід визначення

У конічну колбу ємністю 250 мл приливають 10 мл фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), і розбавляють дистильованою водою до об'єму 50 мл. Додають 2-3 краплі розчину хромату калію. Отриманий розчин титрують розчином нітрату срібла при безперервному перемішуванні вмісту колби до переходу жовтуватого-білого кольору осаду в слабкий червоно-бурий колір, що не зникає при подальшому перемішуванні.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст хлорид-іонів (%) у кухонній солі розраховують за формулою:

$$X = \frac{(V - Y - U) \cdot 0,0035453 \cdot 500 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot 10}, \quad (3.8)$$

де V – об'єм розчину азотнокислого срібла, витрачений на титрування, мл;

Y – об'єм розчину азотнокислого срібла, витрачений на титрування в контрольному досліді, мл;

U – об'єм розчину азотнокислого срібла, витрачений на зміну забарвлення індикатору, мл;

K – поправочний коефіцієнт нормальності для 0,1 N розчину нітрату срібла;

m – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

Визначення хлорид-іонів у розсолах

Для визначення хлорид-іонів у розсолах відбирають такий об'єм розсолу, що містить від 2 до 20 мг хлорид-іонів, і далі роблять так, як і при визначенні хлорид-іонів у кухонній солі.

Вміст хлорид-іонів у розсолі в г/л визначають за формулою:

$$X = \frac{(V - Y - U) \cdot 35,453 \cdot 0,1 \cdot K}{Z}, \quad (3.9)$$

де Z – об'єм розсолу, використаний для аналізу, мл.

3.2.4. Аргентометричне визначення за методом Фаянса [30]

Принцип методу аналогічний методу Мора, але індикатором є розчин флуоресцеїну або дихлорфлуоресцеїну. Причому останній використовується частіше через те, що він дозволяє проводити титрування в широкому діапазоні рН від 4,0 до 10,5; у той час як з флуоресцеїном титрування проводиться при рН від 6,5 до 10,5. В точці еквівалентності відбувається зміна кольору осаду з жовтого на червоно-рожевий.

Визначення виконується так, як описано вище. Для приготування індикатору 0,2 г флуоресцеїну або дихлорфлуоресцеїну розчиняють в 100 мл 70 % етанолу. Кількість індикатору, що додається, 5-10 крапель. Титрування варто проводити в розсіяному світлі!

3.2.5. Аргентометричне визначення за методом Фольдгарда [33]

Метод заснований на осадженні хлорид-іонів розчином нітрату срібла й визначенні його надлишку титруванням розчином роданіду калію в присутності в якості індикатору розчину заліза(III).

Метод рекомендується для визначення хлорид-іонів у розсолах карбонатного типу, тому що при прямому титруванні хлорид-іонів утворюється осад карбонату срібла, для запобігання утворення якого вводять азотну кислоту, але в кислому середовищі забарвлення індикатору хромату калію запізнюється, що зменшує точність аналізу.

Реактиви:

Залізо(III)-амонійні галуни, насичений розчин, підкислений 0,5 мл азотної кислоти;

Кислота азотна, х.ч.; нітрат срібла, 0,1 N розчин;

Нітробензол, х.ч.;

Роданід калію 0,1 N розчин. Готують із фіксоналу. За відсутності фіксоналу варто дотримуватися наступної методики. Готують розчин, що містить приблизно 0,8 г роданіду калію в 1000 мл розчину. Відбирають 25 мл 0,1 N розчину нітрату срібла, розбавляють до 100 мл, доливають 2 мл азотної кислоти та 1 мл насиченого розчину залізо(III)-амонійних галунів. Титрують розчином роданіду калію до появи незникаючого червоно-коричневого забарвлення осаду; хромат калію, 10 % розчин.

Хід визначення

У конічну колбу ємністю 250 мл доливають аліквоту розсолу, що містить 0,05 – 0,1 г хлорид-іонів, розбавляють дистильованою водою до 50 мл, доливають 2-3 мл азотної кислоти й розчин нітрату срібла (з бюретки), вміст колби перемішують, щоб осад хлориду срібла збився в пластівці, після чого доливають ще 2 мл розчину нітрату срібла. Додають 4 мл нітробензолу (працювати під тягою, у гумових рукавичках!) і 2 мл розчину залізо-амонійних галунів. Для коагуляції осаду розчин ретельно перемішують. Титрують розчином роданіду калію до появи незникаючого червоно-коричневого забарвлення осаду.

Вміст хлорид-іонів (%) у розсолах розраховують за формулою:

$$X = \frac{(V \cdot K_1 - Y \cdot K_2) \cdot 0,0035453 \cdot U \cdot 100}{Z \cdot L}, \quad (3.10)$$

де V – об'єм розчину азотнокислого срібла, мл;

Y – об'єм розчину роданіду калію, витрачений на титрування, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт нормальності для 0,1 N розчину нітрату срібла;

K_2 – поправочний коефіцієнт нормальності для 0,1 N розчину роданіду калію;

L – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г;

Z – об'єм розчину проби, відібраний для аналізу, мл;

U – об'єм мірної колби, у якій попередньо був розбавлений розсіл, мл.

Визначення хлорид-іонів у розсолах

Для визначення хлорид-іонів у розсолах відбирають такий об'єм розсолу, що містить від 2 до 20 мг хлорид-іонів, і далі роблять так, як і при визначенні хлорид-іонів у кухонній солі.

Вміст хлорид-іонів у розсолі (г/л) визначають за формулою (3.6).

4. ВИЗНАЧЕННЯ МАКРОДОМІШОК У КУХОННІЙ СОЛІ ТА РОЗСОЛАХ

4.1. Визначення вмісту сульфат-іонів

Вміст сульфат-іонів у кухонній солі коливається від 0,005% до 0,5%; у розсолах – від дуже малих кількостей (у розсолах хлоридного типу – 0,0004 %) до одиниць відсотків (у розсолах карбонатного й сульфатного типів) [2]. Найпоширенішим методом для визначення сульфатів є класичний ваговий метод, заснований на осадженні сульфатів хлоридом барію в кислому середовищі [34]. Метод забезпечує високу точність аналізу при його проведенні в умовах мінімально можливої кількості катіонів, що співосаджуються. Співосадження солей лужних металів і сульфату амонію збільшується зі зростанням їхніх концентрацій і зменшується зі збільшенням швидкості осадження й дозрівання осаду. Присутність іонів натрію у великих концентраціях заважає визначенню, іони калію навіть при незначних концентраціях призводять до помилок (у зв'язку з їх співосадженням). В умовах присутності іонів натрію швидкий додаток хлориду барію викликає зменшення співосадження сульфату натрію. Усі дво-валентні катіони співосаджуються з сульфатом барію в більшому або меншому ступені, найбільші помилки викликає кальцій. Присутність солей заліза(III) призводить до помилок, пов'язаних з гідролізом солей заліза(III) і утворенням під час цього процесу позитивно заряджених сполук заліза(III), які сильно адсорбуються на негативно зарядженій поверхні сульфату барію [35]. Для усунення впливу катіонів їх зв'язують у комплексу сполуку за допомогою ЕДТА [34]. Можна також розчин, що аналізується, перед визначенням сульфатів пропустити через стовпчик, заповнений катіонитом [35]. Більшість титриметричних методів засновано на зворотному титруванні надлишку барію. Як індикатори застосовуються розолова кислота, алізарінсульфонат натрію, карбоксіарсеназо, нітрохомазо, карбоксисульфоназо, хлорфосфоназо III, суміш торона з метиленовим синім [33-37]. Найкращі результати досягаються при визначенні мікрокількостей сульфат-іонів при використанні останніх двох індикаторів при титруванні у водно-спиртовому середовищі [34]. Використовується також непрямий метод, заснований на осадженні сульфат-іона надлишком хлориду барію з наступним визначенням барію атомно-емісійною спектроскопією по лінії 493,0 нм [35].

Розроблено непрямий атомно-абсорбційний метод, заснований на осадженні сульфат-іона хроматом барію з наступним визначенням хрому в полум'ї ацетилен-повітря по лінії 304,5 нм [36].

При аналізі виварних солей у Кодексовому стандарті, а також у стандартах ряду країн допускається застосування турбідиметричного й нефенолометричного методів [37]. Вони відрізняються високою експресністю й низькою трудоємністю. Для стабілізації суспензії використовуються різні речовини: крохмаль, ізопропіловий спирт, 2-аміноперимедін, гліцерин та ін. [37-39].

У Центральній лабораторії соляної промисловості в результаті вивчення різних стабілізаторів суспензії сульфату барію був обраний гліцерин як найбільш доступний, що забезпечує високу точність і низьку трудомісткість аналізу. Також було встановлено, що турбідиметричний метод може бути використаний для аналізу різних видів кухонної солі, якщо вміст кальцію не перевищує 0,3%, магнію – 0,05%, заліза – 0,02%, фосфатів – 0,007%. При турбідиметричному аналізі вимірюють поглинання світла, а при нефенолометричному – розсіювання світла. Більшою чутливістю характеризується нефенолометричний метод, але турбідиметричний метод більш доступний, тому що для виміру поглинання світла придатний будь-який фотоелектроколориметр.

4.1.1. Турбідиметричне визначення

Метод заснований на утворенні суспензії сульфату барію в солянокислому середовищі й вимірі оптичної густини суспензії при довжині хвилі 590 нм.

Реактиви:

Натрій хлористий, 100 г/л. Готують шляхом розчинення 50,000 г хлориду натрію "х.ч." для спектрального аналізу" в мірній колбі ємністю 500 мл і розведення об'єму розчину дистильованою водою до риски.

Барій хлористий, 10 % розчин.

Гліцерин, ч.д.а.

Кислота соляна, 10 % розчин.

Натрій сірчаноокислий, розчин, що містить 1 мг сульфат-іонів в 1 мл (розчин J).

Натрій сірчаноокислий, що містить 0,1 мг сульфат-іонів в 1мл (розчин G).

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 0,5 - 2,0 г (величину наважки підбирають таким чином, щоб величина оптичної густини отриманої суспензії сульфату барію знаходилася у межах 0, 4-0,2) переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, розчиняють у приблизно 4 мл дистильованої води, доливають 1 мл 10 % розчину соляної кислоти, 5 мл гліцерину; отриману

суміш ретельно перемішують і приливають 6 мл 10 % розчину хлориду барію, розбавляють дистильованою водою до риски й інтенсивно перемішують. Через 15 хвилин заміряють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного досліду - 1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуовального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл доливають таку кількість розчину хлориду натрію, щоб вміст NaCl у пробах і калібрувальних розчинах був однаковим з точністю до 10 %. Потім доливають 1 мл розчину соляної кислоти, 5 мл гліцерину, дистильовану воду до об'єму приблизно 40 мл і 2, 4, 6, 8, 10 мл розчину G. Отриману суміш ретельно перемішують і доливають 6 мл розчину хлориду барію, розбавляють дистильованою водою до риски. Інтенсивно перемішують. Через 15 хв вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного досліду - 2. За отриманими даними будують градуовальний графік. При цьому по осі абсцис відкладають кількість сульфатів у мг в калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується таким чином: приливають 40 мл дистильованої води в мірну колбу ємністю 100 мл і далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань».

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину -G.

Обробка результатів

За градуовальним графіком визначають вміст сульфат-іонів у розчині проби, мг.

Вміст сульфат-іонів в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{n \cdot 1000}, \quad (4.1)$$

де m – вміст сульфат-іонів в розчині проби, згідно з градуовальним графіком, мг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

При визначенні сульфатів з аліквоти розчину А (див. розд. 2.3) розрахунок ведуть за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 500 \cdot 100}{n \cdot V \cdot 1000}, \%, \quad (4.2)$$

де V – об'єм розчину А, відібраний для аналізу, мл.

При аналізі розсолів вміст сульфат-іонів (мг/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{Y}, \quad (4.3)$$

де Y – об'єм проби розсолу, узятий для аналізу, мл.

4.1.2. Титриметричне визначення

Метод заснований на прямому титруванні сульфат-іонів розчином хлориду барію у водно-ацетоновому середовищі в присутності індикатора карбоксіарсеназо при рН 6,5.

Реактиви:

Ацетон, ч.д.а.

Карбоксіарсеназо, 0,2 % водний розчин.

Кислота соляна, 0,1 N розчин.

Метилоранж, 0,1 % розчин.

Хлорид барію, 0,1 N розчин.

Уротропін, 3% водний розчин.

Фторид амонію, 1 % водний розчин.

Хід визначення

Наважку солі масою близько 10 г зважують із точністю до 0,2 мг, розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі ємністю 500 мл і доводять до риски. Від отриманого розчину відбирають 25 мл у конічну колбу ємністю 250 мл. Прибавляють 1-2 краплі метилоранжу, нейтралізують розчином соляної кислоти до слаборожевого забарвлення. До отриманого розчину приливають 3 мл уротропіну, 30 мл ацетону, 6-7 крапель розчину карбоксіарсеназо й титрують розчином хлориду барію до зміни забарвлення від фіолетового до зелено-синього.

Вміст сульфат-іонів (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{V \cdot 0,0048 \cdot K \cdot 500 \cdot 100}{Q \cdot 25}, \quad (4.4)$$

де Q – наважка солі в перерахунку на суху речовину, г;

V – об'єм 0,1 N розчину хлориду барію, витраченого на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт до 0,1 N розчину хлориду барію;

0,0048 – кількість сульфат-іонів, що відповідає 1 мл точно 0,1 N розчину хлориду барію.

При аналізі розсолу в конічну колбу ємністю 250 мл доливають 1 мл розсолу, що аналізується, розбавляють дистильованою водою приблизно до 20 мл, доливають 1 мл розчину фториду амонію й далі роблять так, як при аналізі кухонної солі.

Вміст сульфат-іонів у розсолі визначають за формулами:

$$X = \frac{V \cdot 0,0048 \cdot K \cdot 1000}{Y}, \text{ мг/л}, \quad (4.5)$$

$$X = \frac{V \cdot 0,0048 \cdot K \cdot 1000}{Y \cdot d}, \text{ \%}, \quad (4.6)$$

де d – питома вага, г/см³;

Y – об'єм проби розсолу, узятий для аналізу, мл.

4.1.3. Гравіметричне визначення

Метод заснований на осадженні сульфат-іонів у вигляді сульфату барію в кислому середовищі, відділенні осаду від розчину, висушуванні, прожарюванні й зважуванні.

Реактиви:

Кислота соляна, 10 % розчин.

Хлорид барію, 1 % розчин.

ЕДТА, 1 % розчин.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою близько 2 г зважують із точністю до 0,2 мг, розчиняють в 100 мл дистильованої води (або відбирають 100 мл розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розділ 2.3)), доливають 20 мл розчину ЕДТА, перемішують, підкисляють 3 мл соляної кислоти й нагрівають до кипіння. Одночасно в іншу склянку поміщають 100 мл розчину хлориду барію, нагрівають до кипіння й швидко (з метою зменшення співосадження лужних металів) додають його до аналізованого розчину. Осад з розчином залишають для завершення процесів дозрівання й старіння на 6-8 годин.

Декантують розчин через беззольний паперовий фільтр «синя стрічка». Осад у склянці тричі промивають декантацією гарячою дистильова-

ною водою, доливаючи щораз приблизно по 20 мл. Осад переводять на фільтр і промивають гарячою дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон. Фільтр із осадом висушують при температурі 100-105 °С, потім озояють у попередньо зваженому порцеляновому тиглі при температурі 500-600 °С і прожарюють до сталої маси. Після охолодження до кімнатної температури осад зважують із точністю до 0,2 мг.

Паралельно з визначенням вмісту сульфат-іонів ставлять контрольний дослід з дистильованою водою. Для цього у воду вносять всі реактиви в тій же кількості, як і в аналізований розчин.

Вміст сульфат-іонів (%) розраховують за формулою:

$$X = \frac{(m - n) \cdot 0,4114 \cdot V \cdot 1000}{Y \cdot L}, \quad (4.7)$$

де m – маса осаду сульфату барію в перерахунку на суху речовину, г;

n – маса осаду в контрольному досліді, г;

V – об'єм мірної колби, мл;

Y – об'єм вихідного розчину, взятий для аналізу, мл;

L – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

4.1.4. Титриметричне визначення з використанням трилону Б

Метод заснований на осадженні сульфат-іонів розчином хлориду барію й наступним визначенням надлишку барію титруванням трилоном Б у присутності натрію родизоновокислого в якості індикатору.

Метод рекомендується використовувати при вмісту сульфат-іонів у кухонній солі понад 0,3 %.

Реактиви:

Амоніак водний, 25 % розчин.

Буферний розчин готують у такий спосіб: 10 г хлористого амонію розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, додають 125 мл 25 % розчину амоніаку, об'єм суміші доводять дистильованою водою до 1000 мл.

Гідроксид натрію, ч.д.а.

Родизонат натрію: 20-30 мг родизоната натрію розчиняють в 2 мл дистильованої води. Розчин готують щодня.

Спирт етиловий ректифікований.

Трилон Б, ч.д.а.

Хлорид барію, 0,05 N розчин.

Хлорид амонію, ч.д.а.

Лужний блакитний, 1 % спиртовий розчин.

Натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, 0,05 N розчин. Рекомендується готувати з фіксоналу. За відсутності фіксоналу варто дотримувати

ватися наступної методики приготування. У мірній колбі ємністю 1 л у невеликій кількості дистильованої води розчиняють 9,3 г трилону Б та 1,90 г гідроксиду натрію, об'єм розчину доводять дистильованою водою до риски. 25 мл 0,05 N розчину хлориду барію поміщають у конічну колбу ємністю 250 мл, розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 100 мл. Додають кілька крапель розчину родизонату натрію до появи характерного рожевого забарвлення, 3 мл буферного розчину, а потім розчин лужного блакитного до отримання синє-фіолетового забарвлення аналізованого розчину. Титрують приготуваним розчином трилону Б невеликими порціями при інтенсивному перемішуванні розчину, що титрують, до зміни забарвлення розчину в чистозелений колір.

Коефіцієнт нормальності 0,05 N розчину трилону Б розраховують за формулою:

$$K = \frac{25}{V}, \quad (4.8)$$

де V – об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування розчину хлориду барію, мл.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають у дві конічні колби ємністю 250 мл по 25 мл розчину, підкислюють соляною кислотою (по 1 краплі), потім розбавляють вміст колб до об'єму приблизно 100 мл. В першу колбу додають надлишок відомої кількості розчину хлориду барію (20-25 мл), кип'ятять 2-3 хвилини для кількісного осадження сульфатів у вигляді сульфату барію й охолоджують до кімнатної температури. Додають кілька крапель розчину родизонату натрію до появи характерного рожевого забарвлення, 3 мл буферного розчину, а потім розчин лужного блакитного до отримання синє-фіолетового забарвлення аналізованого розчину.

Титрують приготуваним розчином трилону Б невеликими порціями при інтенсивному перемішуванні розчину, що титрують, до зміни забарвлення розчину в зелений колір.

Об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування (V , мл), відповідає вмісту $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{BaSO}_4$.

До другої проби додають розчин трилону Б на 4 мл менше, ніж було витрачено при титруванні першої проби. Далі додають буферний розчин, розчин хлориду барію, розчини родизонату натрію й лужного блакитного в об'ємі, рівному доданому до першої проби. Оскільки в цьому випадку виключається випадання осаду сульфатів, титрування прозорого розчину

розчином трилону Б продовжують із тієї ж бюретки до зміни забарвлення в зелений колір.

Загальний об'єм витраченого розчину трилону Б перевищує об'єм, витрачений при титруванні першої проби, відповідає вмісту в ній $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Ba}$.

Вміст сульфат-іонів у кухонній солі (%) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(V - Y) \cdot 0,0024016 \cdot K \cdot 100 \cdot 500}{L \cdot U}, \quad (4.9)$$

де Y – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{BaSO}_4$, мл;

V – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Ba}$, мл;

K – коефіцієнт нормальності 0,005 N розчину трилону Б;

0,0024016 – кількість сульфатів, що відповідає точно 1 мл 0,005 N розчину трилону Б, г;

500 – загальний об'єм вихідного розчину, мл;

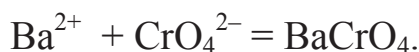
L – наважка солі в перерахунку на суху речовину, г;

U – об'єм вихідного розчину солі, взятий для визначення сульфатів, мл.

4.1.5. Титриметричне визначення з використанням хромату калію [6]

Метод заснований на осадженні сульфатів розчином хлориду барію й наступному визначенні надлишку барію титруванням розчином хромату калію в присутності розолової кислоти в якості індикатору.

Хромат-іон кількісно виводить із розчину іон барію у вигляді осаду BaCrO_4 жовтого кольору:



Перша надлишкова крапля розчину хромату калію створює лужне середовище, у якому розолова кислота має пурпурне забарвлення.

Реактиви:

Розолова кислота, 1 % спиртовий розчин.

Хлорид барію, 0,1 N розчин.

Хромат калію, 0,1 N розчин.

Хід визначення

Наважку кухонної солі (розсолу) розраховують так, щоб у ній або в аліквотній частині загальної наважки було не більше 100 мг SO_4^{2-} . Аналізований розчин розбавляють до 100 мл, нагрівають до кипіння й додають при помішуванні 25 мл розчину хлориду барію. У гарячий

розчин додають 5-6 крапель спиртового розчину розолової кислоти й титрують при безперервному перемішуванні розчином хромату калію до переходу жовтого забарвлення розчину в червоний.

Вміст сульфат-іонів (%) розраховують за формулою:

$$X = \frac{(V - Y) \cdot 0,004803 \cdot U \cdot 100}{L \cdot J}, \quad (4.10)$$

де V – об'єм розчину хлориду барію, мл;

Y – об'єм розчину хромату калію, витрачений на зворотне титрування, мл;

0,004803 – кількість сульфатів, що відповідає 1мл точно 0,1 N розчину хромату калію, г;

U – об'єм мірної колби, мл;

J – об'єм розчину, відібраний для аналізу, мл;

L – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г.

4.1.6. Атомно-абсорбційне визначення непрямим методом по хрому [39]

Методика заснована на осадженні сульфат-іонів у вигляді сульфата барію надлишковою кількістю хлориду барію, осадженні надлишку барію надлишком хромату калію й атомно-абсорбційного хрому, вміст якого є пропорційним вмісту сульфат-іонів.

Реактиви:

Гідроксид амонію, 10 % розчин.

Кислота соляна, густиною 1,19 г/см³.

Хлорид барію (х.ч.)

Хромат калію (х.ч.)

Хлорид натрію, розчин, 100 г/л, готується з препарату «х.ч. для спектрального аналізу».

Сульфат натрію, розчин, що містить 1 мг сульфат-іонів в 1 мл; готується шляхом розчинення 0,7393 г сульфату натрію в мірній колбі ємністю 500 мл і доведення дистильованою водою об'єму розчину до риски.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У мірні колби ємністю 100 мл приливають по 10 мл розчину хлориду натрію 100 г/л і 0,8; 2,0; 10,0; 18,0 мл розчину сульфату натрію й доводять об'єми розчинів у кожній колбі дистильованою водою до риски. Потім з кожної колби відбирають по 5 мл отриманого розчину й переносять у хімічні склянки ємністю 100 мл, нагрівають до кипіння й доливають по

10 мл розчину осаджувача (0,0472 г хлориду барію двоводного, 10 мл концентрованої соляної кислоти й 0,036 г хромату калію). Розчини з осадами кип'ятять протягом 2-3 хвилин, потім в кожну склянку вводять по 1 мл розчину гідроксиду амонію. Через годину розчини фільтрують у мірні колби ємністю 100 мл через фільтр «синя стрічка». Осади на фільтрах промивають дистильованою водою й доводять об'єм розчину в кожній колбі до риски. Встановлюють в атомно-абсорбційний спектрометр лампу з порожнистим катодом із хрому, виконують підготовку приладу до роботи у відповідності до інструкції з експлуатації й налагоджують прилад на аналітичну лінію 357,9 нм при спектральній ширині щілини монохроматора 0,2 мм. Запалюють полум'я «ацетилен-повітря» і налагоджують газорозподільну систему приладу по максимуму абсорбції (полум'я повинне бути відновним). Нуль приладу встановлюють по контрольному розчину-1 і вимірюють абсорбцію калібрувальних розчинів. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість сульфатів (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції. При використанні приладу з мікропроцесором побудову градувального графіка здійснюють у відповідності з інструкцією для експлуатації.

Приготування розчину проби

Близько 1 г кухонної солі зважують із точністю до 0,2 мг і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, розчиняють в дистильованій воді й доводять об'єм розчину в колбі до риски. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але абсорбцію проб вимірюють відносно розчину контрольного досліджу-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину сульфату натрію.

Контрольний розчин-2 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчину проби, але без введення кухонної солі.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст сульфат-іонів у розчині проби, мг. Вміст сульфат-іонів у пробі кухонної солі (%) і в розсолах (мг/л) визначають за формулами 4.1 - 4.3.

4.1.7. Атомно-емісійне визначення непрямим методом по барію [35, 40]

Методика заснована на осадженні сульфат-іонів у вигляді сульфату барію надлишковою кількістю хлориду барію й визначенні його надлишку атомно-емісійним спектральним методом.

Методика рекомендується для визначення сульфатів при їх вмісті від 0,05 до 1,00 %.

Реактиви:

Кислота соляна (1:1)

Сульфат натрію, розчин-1, що містить 1 мг сульфат-іонів в 1 мл; готується шляхом розчинення 0,7393 г сульфату натрію в мірній колбі ємністю 500 мл і доведення дистильованою водою об'єму розчину до риски.

Сульфат натрію, розчин-2, що містить 0,1 мг сульфат-іонів в 1 мл; готується шляхом розведення розчину-1 в 10 разів.

Хлорид барію, розчин 1500 мг/л; готується з препарату х.ч.

Хлорид натрію, розчин, 100 г/л, готується з препарату «х.ч. для спектрального аналізу».

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуювального графіка

У хімічні склянки ємністю 50 мл доливають 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 мл розчину-2 і розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 20 мл. Потім додають по 5 мл розчину хлориду натрію, підкисляють двома краплями соляної кислоти. Вміст склянок нагрівають майже до кипіння й додають у нього 1 мл розчину хлориду барію. Потім розчини зі склянок переносять у пробірки об'ємом 30 мл, діаметром приблизно 25 мм і ставлять їх до склянки з холодною водою на 25-30 хв. Включають атомно-абсорбційний спектрометр, роблять підготовку приладу до роботи в режимі емісії відповідно до інструкції з експлуатації й регулюють прилад на аналітичну лінію 493,0 нм при спектральній ширині щілини монохроматора 0,20 мм. Запалюють полум'я «ацетилен-повітря» і регулюють газорозподільчу систему приладу по максимуму абсорбції. Нуль приладу встановлюють відносно контрольного розчину-1. Вимірюють емісію калібрувальних розчинів. За отриманими даними будують градуювальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість сульфатів (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення емісії. При використанні приладу з мікропроцесором побудову градуювального графіка здійснюють у відповідності з інструкцією для експлуатації.

Приготування розчину проби

У хімічну склянку ємністю 50 мл доливають 25 мл розчину, отриманого при визначенні нерозчинного в воді залишку (див. розд. 2.3). Вміст склянки нагрівають майже до кипіння й додають 1 мл розчину хлориду барію, підкислюють двома краплями соляної кислоти. Потім розчин зі склянки переносять у пробірку ємністю 30 мл, діаметром приблизно 25 мм, яку поміщають в склянку з холодною водою на 25 - 30 хв.

Нуль приладу встановлюють по контрольному розчину-2. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуувального графіка».

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів сульфату натрію і хлориду барію.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчину проби, але без введення розчину хлориду барію.

Обробка результатів

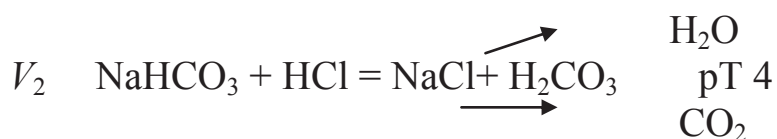
За градуувальним графіком визначають вміст сульфат-іонів у розчині проби, мг. Вміст сульфат-іонів у пробі кухонної солі (%) і в розсолах (мг/л) визначають за формулами 4.1 - 4.3.

4.2. Визначення карбонатів і гідрокарбонатів

Карбонати присутні в кухонній солі в основному у вигляді практично нерозчинних у воді солей кальцію й магнію. У соляних відкладах содових озер карбонати й гідрокарбонати перебувають, в основному, у вигляді розчинних солей лужних металів [2, 38].

Для визначення вмісту добре розчинних у воді карбонатів наважку проби розчиняють у холодній дистильованій свіжопрокип'яченій воді, фільтруванням відокремлюють нерозчинний залишок, тричі промивають його дистильованою водою. В отриманій таким чином водній витяжці роблять кількісне визначення карбонат і бікарбонат-іонів. Кількісне об'ємне визначення карбонатів і бікарбонатів засновано на застосуванні методу двох індикаторів:

фенолфталеїну (рТ індикатору - 9) і метилоранжу (рТ індикатору - 4).



У першому рівнянні об'єм кислоти, витрачений на титрування карбонату натрію до гідрокарбонату, у другому випадку дотитровується весь гідрокарбонат і половина карбонату, що перейшла в гідрокарбонат.

4.2.1. Визначення в кухонній солі

Реактиви:

Індикатор метилоранж, 1 % розчин.

Індикатор фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

Кислота соляна, 0,1 N розчин.

Хід визначення

У конічну колбу ємністю 250 мл вводять 50 мл розчину А кухонної солі (див. розд. 2.3). Додають 1-2 краплі фенолфталеїну й титрують при постійному перемішуванні розчином соляної кислоти до знебарвлення розчину (об'єм кислоти V_1 , мл). Наявні у розчині іони CO_3^{2-} переходять у HCO_3^- . Далі до цього ж розчину додають 1-2 краплі індикатора метилоранжу та титрують тією ж кислотою до переходу жовтого забарвлення в слабкорозове (об'єм кислоти V_2 , мл).

Вміст CO_3^{2-} (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{V_1 \cdot N_1 \cdot E_1 \cdot 100}{G \cdot 1000}, \quad (4.11)$$

де V_1 – об'єм 0,1 N розчину соляної кислоти, витраченої на титрування з фенолфталеїном, мл;

N_1 – нормальність розчину соляної кислоти;

E_1 – мольна маса еквіваленту карбонат-іона, $E = 60$;

G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г.

Вміст HCO_3^- (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot E_2 \cdot 100}{G \cdot 1000}, \quad (4.12)$$

де V_2 – об'єм 0,1 N розчину соляної кислоти, витраченої на титрування з метилоранжем, мл;

E_2 – мольна маса еквіваленту гідрокарбонат-іона, $E = 61$.

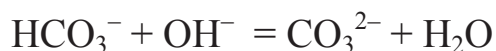
4.2.2. Визначення в розсолах та високомінералізованих водах

Величина загальної лужності розсолів і високомінералізованих вод збігається із вмістом гідрокарбонат-іона під час відсутності карбонат-іона. Слід відзначити, що для розсолів загальна лужність фактично обумовлена присутністю всіх аніонів слабких кислот. Протолітичні властивості сумарного вмісту аніонів слабких кислот, що спричиняють граничну кількість гідроксильних іонів у розсолах, умовно називають загальною лужністю розчину. Загальну лужність розчину виражають кількістю мг-еквівалентів/дм³ сильної кислоти, необхідної для нейтралізації даного розчину по індикатору метилоранжу (рТ 4). Іноді цей показник перераховується в г/дм³ або у мас. % HCO_3^- . Іншою особливістю аналізу розсолів є те, що визначають вміст карбонат і гідрокарбонат-іонів, а вмістом аніонів інших кислот зневажають. Визначення загальної лужності розсолів виконується аналогічно її визначенню в кухонній солі (розд. 4.2.1).

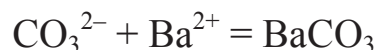
Визначення вмісту карбонат і гідрокарбонат-іонів при невеликій їхній кількості виконується так, як описано у розд. 4.2.1.

Особливістю аналізу розсолів при значному вмісті CO_3^{2-} є необхідність проведення двох визначень загальної лужності й паралельного визначення карбонат-іона після переходу гідрокарбонат-іона в карбонат-іон [29, 30].

Гідрокарбонат-іон під дією їдкого натру кількісно переходить у карбонат-іон



Після обробки їдким натром до проби, що аналізується, додається надлишок хлориду барію



Знаючи кількість 0,1 N розчину соляної кислоти, витраченої на визначення загальної лужності ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), і кількість 0,1 N розчину гідроксиду натрію, витраченого на зв'язування гідрокарбонат-іона (по надлишку їдкого натру, що залишився у пробі після зв'язування гідрокарбонатів) знаходять по різниці об'єм 0,1 N розчину соляної кислоти, витраченого на титрування карбонатів.

Реактиви:

Гідроксид натрію, 0,1 N розчин.

Індикатор метилоранж, 1 % розчин.

Індикатор фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

Кислота соляна, 0,1 N розчин.

Хлорид барію, х.ч.

Хід визначення

Беруть дві проби розсолу, що аналізується. В одній пробі визначають загальну лужність титруванням розчином HCl з метилоранжем. Подальше визначення роблять з використанням приладу, що складається з колби з гумовою пробкою, у яку вставлені дві трубки. Одна з них, що доходить майже до дна, з'єднана з колонкою, наповненою натронним вапном, а інша – з водострумним насосом. У колбу приладу поміщають другу пробу води, додають 8-10 г хлориду барію й стільки мл розчину гідроксиду натрію, скільки витрачено розчину соляної кислоти на визначення загальної лужності. Додають 10 крапель фенолфталеїну. Прилад з'єднують із водострумним насосом і стовпчиком з натронного вапна. Колбу нагрівають і пускають у хід водострумний насос (2-3 пухирці повітря в 1 с). Кип'ятять рідину 10-15 хв., далі, не роз'єднуючи приладу, охолоджують розчин, після чого титрують розчином соляної кислоти до знебарвлення.

Вміст CO_3^{2-} (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{V_1 \cdot N_1 - (V_2 \cdot N_2 - V_3 \cdot N_1) \cdot E_1 \cdot 100}{G \cdot 1000} \quad (4.13)$$

Вміст CO_3^{2-} (г/см³) визначають за формулою:

$$X = \frac{V_1 \cdot 0,1 - (V_2 \cdot 0,1 - V_3 \cdot 0,1) \cdot E_1}{V \cdot 1000}, \quad (4.14)$$

де V_1 – об'єм 0,1 N розчину соляної кислоти, витраченої на визначення загальної лужності, мл;

V_2 – об'єм доданого розчину гідроксиду натрію, мл;

V – об'єм розсолу, взятого для аналізу, мл;

V_3 – об'єм 0,1 N розчину соляної кислоти, витраченої на титрування надлишку їдкого натру, мл;

N_1 – нормальність розчину соляної кислоти;

N_2 – нормальність розчину гідроксиду натрію;

E_1 – мольна маса еквіваленту карбонат-іона, $E = 30$;

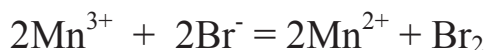
G – маса наважки розсолу, г.

4.3. Визначення бромідів

Вміст бромідів у кухонній солі коливається від 0,0001 до 0,2%; у розсолах досягає 1800 мг/л [5, 38].

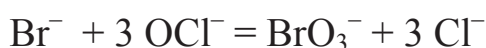
Залежно від вмісту бромідів використовуються різні методи, для малих – фотометричні, для середніх – титриметричні. У соляній промисловості можуть бути використані тільки методи, що дозволяють визначати броміди в присутності значного надлишку хлоридів. У зв'язку з чим використовуються методи, в основі яких лежить процес окиснювання бромід-іонів до елементарного броду або до бромат-іона. Більшою чутливістю відзначається останній метод.

Окиснювання до елементарного броду здійснюють сульфатом марганцю (III):

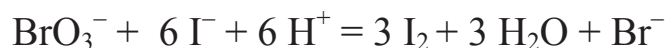


Бром, що утворюється, екстрагують чотирихлористим вуглецем з наступним введенням йодиду калію для витиснення еквівалентної кількості йоду. Йод титрують розчином тіосульфату натрію. Також бром може бути виділений дистиляцією або екстракцією хлороформом. Метод дозволяє робити визначення бромідів на рівні 0,0005 - 0,1 % при значному надлишку хлоридів [5, 30]. Для визначення більш низького вмісту бромідів (близько 1 мг) використовуються методи, засновані на окиснюванні броду до бромату. Як окиснювач найбільше розповсюдження одержав гіпохлорит натрію.

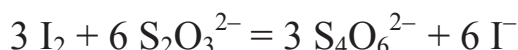
Спочатку броміди окислюються гіпохлоритом натрію до броматів:



Потім, у кислому середовищі, бромат-іоном окислюють йодид-іон до йоду:



Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію:



Як видно з рівнянь реакцій, кількість виділеного елементарного йоду в 6 разів перевищує вміст бромід-іона, що обумовлює значну чутливість методу.

Для видалення надлишку гіпохлориту натрію використовують мурашину кислоту або мурашинокислий натрій [30]. Для створення відповідного середовища, необхідного для повного окиснювання бромід-іонів

у бромати, застосовують однозаміщений фосфорнокислий натрій або карбонат кальцію. При випробуванні різних методик у Центральній лабораторії соляної промисловості, краща відтворюваність методики була отримана з використанням другої методики.

Йодид, якщо він присутній в аналізованому розчині, буде реагувати аналогічно бромиду. Тому йодид або видаляють кип'ятінням вихідного розчину з нітритом натрію й сірчаною кислотою (для переведення йодидів у йод), або враховують його вміст шляхом попереднього визначення йодидів [30].

4.3.1. Титриметричне визначення

Реактиви:

Гіпохлорит натрію, 1 N розчин (методика приготування описана нижче).

Йодид калію, 10 % розчин.

Карбонат кальцію тонкоподрібнений.

Кислота соляна, 2 N розчин.

Крохмаль розчинний, 1 % розчин.

Молібдат амонію, 10 % розчин.

Тіосульфат натрію, 0,002 N розчин, готується щодня шляхом розведення 0,1 N розчину, приготовленого з фіксоналу; титр 0,1 N розчин варто перевіряти 1 раз на тиждень.

Форміат натрію, 20 % розчин.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинного в воді залишку (розд. 2.3), відбирають 25 мл розчину й переносять в конічну колбу ємністю 100 мл. (При визначенні тільки одного броду наважку кухонної солі масою біля 0,5 г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють в 15 мл дистильованої води, фільтрують у конічну колбу ємністю 100 мл, фільтр промивають три рази дистильованою водою й розбавляють розчин до об'єму 25 мл.)

До фільтрату доливають 4 краплі соляної кислоти, 1-2 мл розчину гіпохлориту натрію (розчин не повинен потрапляти на стінки колби!). Потім до розчину додають карбонат кальцію до появи білої суспензії. Це необхідно для створення середовища, що забезпечує окиснення бром-іона в бромат-іон. Розчин нагрівають до кипіння й обережно, по стінках, доливають 2 мл розчину форміату натрію для руйнування надлишку гіпохлориту. Розчин кип'ятять 2-3 хв, охолоджують і додають 5 мл розчину йодиду калію. Рідина повинна залишатися безбарвною, що показує на повноту відновлення гіпохлориту форміатом. Доливають 10 мл соляної кислоти,

1 краплю розчину молібдату амонію. Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію до переходу забарвлення у світло-жовтий колір. Потім доливають 1 мл розчину крохмалю й титрують до зникнення синього забарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст бромід-іонів (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V - Y - Z) \cdot 0,00002664 \cdot 250 \cdot 100}{G \cdot U}, \quad (4.15)$$

де G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

V – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування, мл;

Y – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування в контрольному досліді, мл;

0,0002664 – кількість бромід-іонів, що відповідає 1 мл точно 0,002 N розчину тіосульфату натрію, г;

U – кількість розчину солі, що відібрана для аналізу, мл;

Z – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування при визначенні йодидів, мл.

При визначенні бромідів з окремо взятої наважки розрахунок проводять за формулою:

$$X = \frac{(V - Y - Z) \cdot 0,00002664 \cdot 100}{G}, \quad \% \quad (4.16)$$

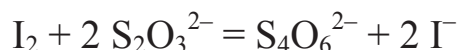
Приготування розчину гіпохлориту натрію [30]

Розчин гіпохлориту натрію готують шляхом пропущення газоподібного хлору через 10 % розчин гідроксиду натрію. Для цього збирають прилад, зображений на рис. 1, що складається з колби для одержання хлору – 1, у пробку якої вставлена крапельна лійка – 2, промивної склянки – 3 з невеликою кількістю води, колби – 4 з 10 % розчином гідроксиду натрію, зануреної у посудину з охолоджувальною сумішшю – 5. Перед початком роботи колбу з лугом варто занурити в охолоджувальну суміш, в якості якої рекомендується використовувати сніг, подрібнений лід або їхню суміш із хлоридом натрію [30]. Після охолодження лугу до 0 °С у колбу – 1 поміщають перманганат калію, а в крапельну лійку – 2 соляну кислоту, потім відкривають кран таким чином, щоб можна було рахувати пухирці газу (у проміжній склянці – 3). Під час пропущення хлору температура розчину гідроксиду натрію повинна бути близько 0 °С, але в жодному випадку вона не повинна перевищувати 4 °С, тому що це призведе до утворення хлорату натрію, що загрожує вибухом! Приготування близько 500 мл 1 N розчину гіпохлориту натрію вимагає пропущення хлору через розчин лугу протягом 2 годин.

Лужність розчину гіпохлориту натрію встановлюють наступної чином. У конічну колбу ємністю 250 мл доливають 50 мл 0,1 N розчину сірчаної кислоти, додають близько 1 г йодиду калію. Після розчинення йодиду калію туди доливають відкаліброваною піпеткою 2 мл розчину гіпохлориту натрію. Колбу щільно закривають, зміст перемішують і ставлять у темне місце на 10 хв. Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію до переходу забарвлення в жовтий колір. Потім доливають 1 мл розчину крохмалю й титрують до зникнення синього забарвлення. Далі до безбарвного розчину доливають кілька крапель метилоранжу й надлишок кислоти титрують 0,1 N розчином гідроксиду натрію. Концентрація вільного лугу в розчині гіпохлориту натрію визначається розрахунковим шляхом, принципіві основи якого видно з наступного. Частина взятої кислоти витрачається на виділення елементарного йоду в реакції гіпохлориту з йодид-іоном. Кількість кислоти еквівалентна кількості йоду, що виділився:



Кількість йоду, що виділився, встановлюється титруванням розчином тіосульфату натрію:



Отже, об'єм 0,1 N розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування йоду (*A*), дорівнює об'єму витраченої на виділення йоду кислоти. Інша частина кислоти витрачається на нейтралізацію вільного лугу гіпохлоритом. Невитрачена на нейтралізацію вільного лугу й виділення окисненого гіпохлоритом йоду частина кислоти визначається зворотним титруванням 0,2 N розчином гідроксиду натрію (*B*). Таким чином, кількість кислоти, що була витрачена на нейтралізацію вільного лугу, в узятих 2 мл розчину гіпохлориту натрію буде:

$$C = 50 - (A + B) \quad (4.17)$$

Отже, концентрація вільного лугу розчину гіпохлориту натрію визначиться по відношенню до 0,1 N:

$$K = \frac{C}{2} = \frac{50 - (A + B)}{2} \quad (4.18)$$

Таким чином, *K* є виправленням до 0,1 N щодо лужності розчину. Величина цього виправлення не повинна виходити з межі 1,0 - 1,10.

Нормальність розчину гіпохлориту визначається:

$$K = \frac{A}{20} \quad (4.19)$$

4.3.2. Фотометричне визначення [30]

Метод заснований на окиснюванні бромідів у бромати за допомогою гіпохлориту натрію, видаленні надлишку гіпохлориту форміатом натрію, окиснюванні броматом уведеного йодиду калію до йоду, введенні крохмалю й вимірі оптичної густини комплексу, що утворився при 590 нм.

Метод рекомендується використовувати для визначення вмісту бромідів від 0,0008 до 0,010 %.

Реактиви:

Бромід, розчин-1, що містить 1 мг бром у 1 мл; готується у такий спосіб: 1,3100 г бромиду калію, що не містить бром у, розчиняють у воді й розбавляють у мірній колбі ємністю 1 л до риски. Розчин зберігають у темному місці.

Бромід, розчин-2, що містить 0,01 мг бром у 1 мл, готується у такий спосіб: 10 мл розчину-1 розбавляють у мірній колбі ємністю 100 мл дистильованою водою до риски. Розчин зберігають у темному місці.

Гіпохлорит натрію, 1 N розчин (методику приготування наведено в розд. 4.3.1).

Йодид калію, 0,5 % розчин, свіжоприготовлений.

Карбонат кальцію мілкоподрібнений.

Кислота соляна, 2 N розчин.

Крохмаль розчинний, 1 % розчин.

Молібдат амонію, 10 % розчин.

Форміат натрію, 20 % розчин.

Хлорид натрію, розчин 200 г/л, готується з препарату х.ч. для спектрального аналізу.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 100 мл доливають по 10 мл розчину хлориду натрію і 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл розчину-2.

Доливають по 4 краплі соляної кислоти, 1-2 мл розчину гіпохлориту натрію (розчин не повинен потрапляти на стінки колби!). Потім до розчину додають карбонат кальцію до появи білої суспензії. Це необхідно для створення середовища, що забезпечує окиснення бром-іона у бромат-іон. Розчин нагрівають до кипіння й, обережно, по стінках, доливають 2 мл розчину форміату натрію для руйнування надлишку гіпохлориту. Розчин кип'ятять 2-3 хв, охолоджують і додають 5 мл розчину йодиду калію. Рідина повинна залишатися безбарвною, що показує на повноту відновлення гіпохлориту форміатом. Отримані розчини переносять у мірні колби ємністю 100 мл.

Доливають 10 мл соляної кислоти, 1 краплю розчину молібдату амонію, 1 мл розчину крохмалю, доводять вміст в колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують і вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного дослідю-1. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості бромідів (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинного в воді залишку (розд. 2.3), відбирають 25 мл розчину й переносять в конічну колбу ємністю 100 мл. (При визначенні тільки одного броду наважку кухонної солі масою біля 0,5 г зважують з точністю до 0,01 г, розчиняють в 15 мл дистильованої води, фільтрують у конічну колбу ємністю 100 мл, фільтр промивають три рази дистильованою водою й розбавляють розчин до об'єму 25 мл.)

Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину оптичної густини аналізованого розчину вимірюють щодо контрольного розчину-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, для його приготування у конічну колбу ємністю 100 мл доливають 25 мл дистильованої води і далі роблять так, як описано у розділі «Проведення випробувань».

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст бромід-іонів у розчині проби, мг. Вміст бромід-іонів у пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 500 \cdot 100}{n \cdot Y \cdot 1000}, \quad (4.20)$$

де m – вміст бромідів у розчині проби, що визначається за градувальним графіком, мг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г;

Y – кількість розчину А, відібраного для аналізу, мл.

При визначенні вмісту бромідів з окремо взятої наважки розрахунок ведуть за формулою (4.1).

Вміст бромід-іонів у пробі розсолу (мг/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{M \cdot 1000}{V}, \quad (4.21)$$

де V – об'єм проби розсолу, взятий для аналізу, мл.

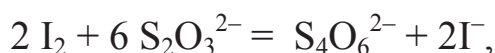
4.4. Визначення йодидів

Вміст йодидів у кухонній солі є незначним, як правило, значно меншим ніж бромідів, і в більшості родовищ кухонної солі в СНД не перевищує 0,0002-0,0007%. Але до кухонної солі за ДСТУ 3583 - 87 «Сіль кухонна. Загальні технічні умови» додають, з метою отримання йодованої солі, йодид калію в кількості 25 ± 15 г/т. Для визначення йодидів використовують різні методи, в основі яких лежить процес окиснення йодид-іонів до елементарного йоду або до йодат-іона. Більш чутливим є останній метод. Згідно зі стандартом СЕВ 1899-79 при вмісті йодистого калію від 0,001 до 0,01 % рекомендується об'ємний метод, а при вмісті від 0,0004 до 0,001 % – фотометричний метод.

Окиснення до елементарного йоду, звичайно, здійснюють нітритом натрію в кислому середовищі:



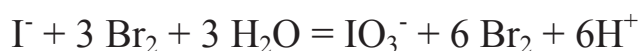
Йод титрують розчином тіосульфату натрію, надлишок нітриту й оксиду азоту видаляють введенням карбаміду, причому оскільки реакція карбаміду з нітритом натрію та оксидами азоту відбувається повільно, а з йодидом швидко, то можливо вводити карбамід прямо в підкислений розчин [30]. Також йод може бути екстрагований хлороформом, з наступним виділенням йоду тіосульфатом натрію:



надлишок якого відтитрують розчином йоду [28]. Більше поширення знайшли методи, засновані на окисненні йоду до йодату. Для окиснення йоду використовуються різні речовини; так, у практиці Центральної лабораторії соляної промисловості застосовується розчин перманганату калію, у Кодексовому стандарті й у більшості національних стандартів промислово розвинених країн застосовується бромна вода [5]. Причому метод, заснований на окисненні іодидів до йоду бромною водою, вважається

кращим методом для визначення мікрокількостей йодидів (близько 1 мг) [28].

Спочатку йодиди окислюють бромною водою до йодатів:



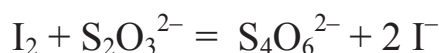
Надлишок броду руйнують мурашиною кислотою:



Потім у кислому середовищі йодат-іоном окислюють йодид-іон до йоду:



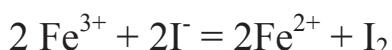
Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію:



Як видно з рівнянь реакцій, кількість виділеного елементарного йоду в 6 разів перевищує вміст йодид-іона, що обумовлює більшу чутливість методу.

Для видалення надлишку броду можуть бути використані також формиат натрію, шавлева або саліцилова кислоти, фенол [29].

Визначенню йодидів даним методом заважає залізо при його вмісті більше 1 мг/л, тому що йодометричне визначення йоду дає завищені результати:



Для усунення впливу заліза його видаляють кип'ятінням розчину, що аналізується, з гідроксидом натрію.

Для визначення значних кількостей йодидів (більше 0,01 %) використовують експресний меркуриметричний метод [28].

4.4.1. Титриметричне визначення з використанням в якості окиснювача перманганату калію

Реактиви:

Гідроксид натрію, 0,1 N розчин.

Йодид калію, 20 % розчин.

Крохмаль розчинний, 0,4 % розчин. Для його приготування 4 г розчинного крохмалю змішують з 30 – 50 мл насиченого розчину хлориду натрію х.ч. при кімнатній температурі до одержання рівномірної суспензії й доливають 950 – 970 мл насиченого розчину хлориду натрію, нагрітого до кипіння.

Кислота щавлева, 1 N розчин.

Кислота сірчана, 1 N розчин.

Перманганат калію, 0,1 N розчин.

Тіосульфат натрію, 0,005 N розчин. Готується щодня шляхом розведення 0,1 N розчину, приготовленого з фіксоналу. Титр 0,1 N розчину варто перевіряти 1 раз у тиждень.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою близько 20 г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють приблизно у 80 мл дистильованої води. Розчин фільтрують у конічну колбу, ємністю 250 мл, фільтр промивають три рази дистильованою водою. До отриманого фільтрату доливають 4 мл розчину гідроксиду натрію й 5 мл розчину перманганату калію. Вміст колби ретельно перемішують, додають 1,5 мл сірчаної кислоти й нагрівають до 70 – 80°C. Надлишок перманганату калію руйнують додаванням 5 мл розчину щавлевої кислоти, якщо забарвлення розчину не зникло, то додають ще кілька крапель щавлевої кислоти, інтенсивно перемішуючи вміст колби. Розчин охолоджують до кімнатної температури й додають 10 мл розчину йодиду калію. Колбу закривають пробкою й ставлять у темне місце на 10-15 хв. Після закінчення зазначеного часу йод титрують розчином тіосульфату натрію – спочатку без введення крохмалю до світло-жовтого кольору. Потім доливають 1 мл розчину крохмалю й титрують до зникнення синього забарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст йодид-іонів (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V - Y) \cdot 0,000635 \cdot 100}{G} \quad (4.22)$$

Вміст йодиду калію (г/т) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V - Y) \cdot 0,0001383 \cdot 10^6}{G}, \quad (4.23)$$

де G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

V – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування, мл;

Y – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування в контрольному досліді, мл;

0,000635 – кількість йодид-іонів, що відповідає 1 мл точно 0,005 N розчину тіосульфату натрію, г;

0,0001383 – кількість йодиду калію, що відповідає 1 мл точно 0,005 N розчину тіосульфату натрію, г.

4.4.2. Титриметричне визначення з використанням в якості окиснювача нітриту натрію

Методика заснована на окисненні йодид-іонів нітритом натрію у кислому середовищі до елементарного йоду, екстрагуванні йоду хлороформом, відновленні йоду тіосульфатом натрію до йодид-іона з наступним титруванням надлишку тіосульфату натрію розчином йоду. Метод рекомендується використовувати при визначенні середніх вмістів йоду 0,01-0,07 %.

Реактиви:

Йод, 0,001 N розчин, готується щодня, шляхом розбавлення 0,1 N розчину, приготовленого з фіксоналу; титр 0,1 N розчину варто перевіряти 1 раз на тиждень.

Кислота сірчана, розчин (1:1).

Крохмаль розчинний, 0,4 % розчин. Методика приготування описана в розд. 4.4.1.

Нітрит натрію, 0,5 % розчин.

Тіосульфат натрію, 0,01 N розчин, готується щодня, шляхом розведення 0,1 N розчину, приготовленого з фіксонала; титр 0,1 N розчину варто перевіряти 1 раз на тиждень.

Хлороформ, ч.д.а.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою близько 20 г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють приблизно в 80 мл дистильованої води. Розчин фільтрують у конічну колбу ємністю 250 мл, фільтр промивають три рази дистильованою водою. До отриманого фільтрату доливають 1,0 мл розчину сірчаної кислоти, 1 мл розчину нітриту натрію й 25 мл хлороформу. Отриману суміш збовтують протягом 2 хв, після розділення шарів екстракт зливають в іншу ділильну лійку, в яку долито 25 мл дистильованої води. Екстракцію проводять до припинення забарвлення хлороформу йодом у характерний фіолетово-рожевий колір. Екстракт із водою струшують близько 1 хв., після чого зливають у ділильну лійку з 25 мл води. Промивання ведуть доти, поки промивні води не будуть містити іона NO_2^- (випробування з $\text{KI} +$ крохмаль).

До хлороформеного екстракту йоду додають надлишок 0,01 N розчину тіосульфату натрію. Вміст сильно збовтують до повного знебарвлення хлороформу, потім переводять у конічну колбу ємністю 250 мл. Надлишок тіосульфату натрію відтитровують 0,01 N розчином йоду – спочатку без введення крохмалю. Потім доливають 1 мл розчину крохмалю й титрують до появи синього забарвлення, що не зникає після збовтування розчину.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст йодид-іонів (%) і йодиду калію (г/т) визначають за формулами 4.22, 4.23.

4.4.3. Фотометричне визначення з використанням в якості окиснювача бромної води

Методика заснована на окисненні йодидів в йодати бромною водою, видаленні надлишку бромну фенолом, відновленні йодатів до йоду, введенні крохмалю й вимірі оптичної густини комплексу, що утворився, при 590 нм.

Метод рекомендується використовувати для визначення вмісту йоду від 0,0003 до 0,007 %.

Реактиви:

Вода бромна насичена.

Йодид, розчин-1, що містить 1 мг йоду в 1 мл розчину. Готується в такий спосіб: 1,3100 г йодиду калію, що не містить йодатів, розчиняють у воді й розбавляють у мірній колбі ємністю 1 л до риски. Розчин зберігають у темному місці.

Йодид, розчин-2, що містить 0,01 мг йоду в 1 мл розчину. Готується в такий спосіб: 10 мл розчину-1 розбавляють в мірній колбі ємністю 1 л дистильованою водою до риски. Розчин зберігають у темному місці.

Йодид калію, 0,5 % розчин, свіжоприготовлений.

Кислота сірчана, 1 N розчин.

Крохмаль розчинний, 0,4 % розчин. Методика приготування описана у розд. 4.4.1.

Хлорид натрію, розчин 200 г/л, готується із препарату «х.ч. для спектрального аналізу».

Фенол, 20 % розчин у концентрованій оцтовій кислоті.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл доливають по 10 мл розчину хлориду натрію і 0,5; 2,0; 4,0; 6,0 мл розчину-2. Потім доливають 2 мл розчину сірчаної кислоти й по 3 краплі

бромної води. Розчини перемішують і залишають на 1 хв. Доливають по 3 краплі фенолу і знову перемішують. Через 1 хв. додають 2 мл розчину йодиду калію, 4 мл розчину крохмалю й доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують і вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного дослід-1.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість йодидів (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 15 - 20 г (величину наважки підбирають таким чином, щоб у складі йодидів містилося від 0,005 до 0,05 мг йоду) переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, розчиняють у приблизно 50 мл дистильованої води і далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудування градувального графіка», але величину оптичної густини розчину, що аналізується, вимірюють щодо контрольного розчину-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, для його приготування у конічну колбу ємністю 100 мл доливають 45 мл дистильованої води і далі роблять так, як описано у розділі «Проведення випробувань».

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст йодид-іонів у розчині проби, мг. Вміст йодид-іонів у пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.1).

При визначенні вмісту йодидів у пробі розсолу (мг/л) розрахунок ведуть за формулою (4.21).

Вміст йодиду калію (г/т) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 10 \cdot 100 \cdot 1,3081}{n \cdot Y \cdot 1000}, \quad (4.24)$$

де Y – кількість розчину А, відібрана для аналізу, мл.

4.4.4. Термоколориметричне визначення

Методика заснована на зменшенні чутливості йод-крохмальної реакції з підвищенням температури; синє забарвлення розчину, що містить вільний йод і крохмаль, при нагріванні зникає. Причому для кожної кількості йоду є відповідна температура. Методика рекомендується для визначення йоду в комбікормових соляних брикетах.

Реактиви:

Йодид калію, розчин, що містить 0,1 г йодиду калій в 1 л. Готується із препарату не нижче х.ч.

Кислота сірчана, розчин (1:3).

Крохмаль розчинний, 0,4 % розчин. Методика приготування описана у розділі 4.4.1.

Нітрат натрію, 0,01 % розчин.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл доливають по 30 мл насиченого розчину хлориду натрію та додають 10, 30, 50 і 70 мл розчину йодиду калію, що відповідає вмісту йодиду калію відповідно 2,5; 7,5; 12,5; 17,5 г/т. Потім у колби доливають по 5 мл розчину крохмалю, 0,5 мл розчину сірчаної кислоти, 0,5 мл розчину нітрату натрію, вміст перемішують до появи синього забарвлення.

Кожну колбу нагрівають на плитці й визначають температуру, при якій зникає забарвлення розчинів. Хід кривої на графіку для різних сортів розчинного крохмалю може трохи відрізнятись, однак це на точність аналізу не впливає.

Проведення випробувань

Наважку солебрикету масою близько 40 г зважують з точністю до 0,01 г, поміщають у хімічну склянку ємністю 150 мл і доливають 20 мл води. Вміст перемішують протягом 3 хв. і фільтрують у конічну колбу ємністю 150 мл. До частини шихти, що не розчинилася, доливають 5 мл води й знову фільтрують через той же фільтр. Цю операцію повторюють ще два рази. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуувального графіка».

По температурі зникнення забарвлення розчину визначають по градуувальному графіку вміст йодиду калію (г/т).

4.5. Визначення фторидів

Вміст фторидів у кухонній солі й розсолах не перевищує 0,0005 % [28].

Однак для запобігання карієсу зубів при недостатці фтору в питній воді й продуктах харчування до кухонної солі додають фторид натрію в кількості, зазвичай, 250-450 г/т. Так, за ТУ 11-4-87 «Сіль харчова йодовано-фторована фторирована» вміст фтору повинен бути 250-400 г/т.

Для визначення фторидів у харчовій кухонній солі, розсолах та високомінералізованих водах використовують фотоколориметричні методи, засновані на утворенні комплексів церій-алізаринкомплексон-фторид і лантан-алізарин-комплексон-фторид [5, 41-44]. Перший метод раніше застосовувався в якості стандартного в країнах СЕВ; другий використовується у лабораторії соляної промисловості Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості. Другий метод відрізняється більшою чутливістю ($2 \cdot 10^{-4}$ %) і меншою трудоемністю [5].

Для аналізу вод на вміст фторидів широко застосовуються іонселективні електроди. Метод відрізняється задовільною точністю, високою чутливістю й експресністю. Метод може бути застосований лише до аналізу вакуум-виварної солі. Причому на підставі численних експериментальних досліджень рекомендуємо використовувати електроди фірми Вестан, тому що тільки ці електроди дозволили нам одержати добре відтворені результати в присутності надлишку хлориду натрію. Однак для аналізу кухонної солі інших видів (басейнової, озерної, кам'яної) метод не може бути рекомендований через швидке утворення на поверхні мембрани електроду малорозчинної міцної плівки із сульфідів і органічних речовин [5, 42, 44].

4.5.1. Фотометричне визначення у вигляді лантан-алізаринкомплексон-фториду

Реактиви:

Алізаринкомплексон, 0,0005 М розчин. Для його приготування в мірну колбу ємністю 1 л поміщають 0,1927 г алізаринкомплексону, змочують наважку реактиву 5-6 краплями 4 % розчину гідроксиду натрію, доливають 500 мл дистильованої води, добавляють 0,25 г ацетату натрію й перемішують до повного розчинення реагенту. Потім доливають по краплях 0,1 N розчин соляної кислоти до переходу забарвлення розчину з червоно-жовтогарячого в жовтий (це відповідає рН 5) і доводять об'єм розчину в колбі до риски дистильованою водою. Строк зберігання – 1 місяць.

Ацетон, х.ч.

Буферний ацетатний розчин із $pH = 4,5 \pm 0,2$. Для його приготування в мірну колбу ємністю 500 мл поміщають 105 г триводного ацетату натрію й розчиняють в 300 мл дистильованої води, доливають 100 мл крижаної оцтової кислоти й доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Гідроксид натрію, 0,1 N розчин.

Кислота соляна, 0,1 N розчин.

Кислота азотна, 1 N розчин.

Кислота оцтова, х.ч.

Нітрат лантану, 0,0005 M розчин. Для його приготування в мірну колбу ємністю 1 л поміщають 0,2166 г нітрату лантану, доливають 200-300 мл дистильованої води, 1мл розчину азотної кислоти, розчиняють сіль і доводять дистильованою водою до риски.

Змішаний водно-ацетоновий розчин реагентів. Для його приготування змішують 10 частин розчину нітрату лантану, 10 частин розчину алізарин-комплексону, 2 частини ацетатного буферного розчину й 25 частин ацетону. Розчин зберігають у склянці з темного скла в холодильнику. Строк зберігання – 7 днів.

Фторид натрію, розчин-1, що містить 0,1 мг фтору в 1 мл розчину. Для його приготування 0,2811 г, попередньо висушеного до постійної маси, хлориду натрію розчиняють у дистильованій воді й розбавляють до об'єму 1000 мл. Розчин зберігають у поліетиленовій посудині, строк зберігання – 3 місяці.

Фторид натрію, розчин-2, що містить 1 мкг фтору в 1мл розчину. Для його приготування 10 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 1 л і розбавляють дистильованою водою до риски. Строк зберігання – доба.

Хлорид натрію, 7 % розчин.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 50 мл доливають по 1 мл розчину хлориду натрію і 2,0; 6,0; 12,0; 16,0 мл розчину фториду натрію - 2. Потім доливають 25 мл змішаного водно-ацетонового розчину реагентів. Розчини перемішують і витримують у темному місці 15 хв. Паралельно проводять контрольний дослід. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 30 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного дослід-1. За отриманим даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості фторидів (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Калібрувальні розчини стійкі протягом 6 год при зберіганні в темному місці. Побудову градууювального графіка повторюють для кожної нової партії реагентів, але не рідше 1 разу на міс.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 4 мл, переносять у мірну колбу ємністю 50 мл і розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 20 мл, доливають 25 мл змішаного водно-ацетонового розчину реагентів. Розчини перемішують і витримують у темному місці 15 хв. Паралельно проводять контрольний дослід. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 30 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного досліду-2.

При вмісті фторид-іонів у розчині проби менше 1 мкг необхідно збільшити кількість розчину А.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, для його приготування у конічну колбу ємністю 100 мл доливають 20 мл дистильованої води і далі роблять так, як описано у розділі «Проведення випробувань».

Обробка результатів

За градууювальним графіком визначають вміст фторид-іонів у розчині проби, мг. Вміст фторид-іонів у пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 500 \cdot 100}{n \cdot V \cdot 10^7}, \quad (4.25)$$

де m – вміст фторидів у розчині проби, що визначається за градууювальним графіком, мг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г;

V – об'єм проби розчину А, узятий для аналізу, мл.

Вміст фториду натрію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 2,2101 \cdot 500 \cdot 100}{n \cdot V \cdot 10^7}, \quad (4.26)$$

де 2,2101 – коефіцієнт перерахунку фтору на фторид натрію.

При визначенні фторидів з окремо взятої наважки розрахунок ведуть за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{n \cdot 10^7}, \% . \quad (4.27)$$

Вміст фторидів у пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{V}, \quad (4.28)$$

де V – об'єм проби розсолу, узятий для аналізу, мл.

4.5.2. Фотометричне визначення у вигляді церій-алізаринкомплексон-фториду

Реактиви:

Ацетон, х.ч.

Гідроксид натрію, 0,1 N розчин.

Кислота соляна, 0,1 N розчин.

Кислота азотна, 1 N розчин.

Кислота хлоридна, 0,02 N розчин.

Реактив комбінований, приготовлений у такий спосіб. Розчин-1 – розчиняють 60 г ацетату натрію в 200 мл дистильованої води, доливають 115 мл крижаної оцтової кислоти й розбавляють дистильованою водою до об'єму 1000 мл (буферний розчин із рН 4). Розчин-2 – 0,385 г алізаринкомплексону розчиняють у можливо меншому об'ємі амоніаку, додають такий же об'єм крижаної оцтової кислоти, розбавляють дистильованою водою до 1000 мл і перемішують. Розчин-3 – 2,170 г азотнокислого церію переносять у мірну колбу ємністю 250 мл, розчиняють у дистильованій воді й доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски. Розчин-4 – безпосередньо перед використанням поміщають в мірну колбу ємністю 250 мл 20 мл розчину-1, 50 мл розчину-3, 100 мл ацетону, 50 мл розчину-2. Доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски й перемішують.

Фторид натрію, розчин-1, що містить 0,1 мг фтору в 1 мл розчину. Для його приготування 0,2811 г, попередньо висушеного до постійної маси, хлориду натрію розчиняють у дистильованій воді й розбавляють до об'єму 1000 мл. Розчин зберігають у поліетиленовій посудині, строк зберігання – 3 міс.

Фторид натрію, розчин-2, що містить 1 мкг фтору в 1 мл розчину. Для його приготування 10 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 1 л і розбавляють дистильованою водою до риски. Строк зберігання – доба.

Фенолфталеїн, 0,1 % розчин.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 50 мл доливають по 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл розчину фторидів-2, додають 0,1 мл фенолфталеїну й розчин гідроксиду натрію до рожевого забарвлення розчинів. Потім доливають 25 мл комбінованого реактиву й розчини в колбах доводять дистильованою водою до риски. Розчини перемішують і витримують в темному місці 20 хв. Вимірюють оптичну густину отриманих розчинів у кюветі з товщиною поглинаючого світло шару 30 мм при довжині хвилі 600 нм відносно розчину контрольного дослідю-1.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості фторидів (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Калібрувальні розчини стійкі протягом 6 год при зберіганні в темному місці. Побудову градувального графіка повторюють для кожної нової партії реагентів, але не рідше 1 разу на місяць.

Проведення випробувань

Наважку проби кухонної солі масою близько 5 г, зваженої з точністю до 0,001 г, переносять у колбу ємністю 150 мл. Доливають 20 мл розчину соляної кислоти й перемішують розчин протягом 10 хв при температурі 40 – 50 °С. Розчин переносять у мірну колбу ємністю 500 мл, охолоджують, доводять дистильованою водою до риски й перемішують (розчин Д).

У мірну колбу ємністю 50 мл відбирають таку кількість розчину Д, щоб у ньому містилося від 5 до 20 мкг фтору, приливають 0,1мл фенолфталеїну й розчин гідроксиду натрію до рожевого забарвлення розчинів. Потім доливають 25 мл комбінованого реактиву й розчини в колбах доводять дистильованою водою до риски. Розчини перемішують і витримують у темному місці 20 хв. Вимірюють оптичну густину отриманих розчинів у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 30 мм при довжині хвилі 600 нм відносно розчину контрольного дослідю-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Для його приготування в конічну колбу ємністю 100 мл доливають 20 мл дистильованої води і далі роблять так, як описано у розділі «Проведення випробувань».

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст фторид-іонів у розчині проби, мг.

Вміст фторид-іонів і фториду натрію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (4.25, 4.26).

Вміст фторидів у розсолах (мг/л) визначають за формулою (4.27).

4.5.3. Потенціометричне визначення

Метод заснований на вимірі потенціалу фторид-селективного електроду відносно допоміжного хлорсріблястого. Метод може бути використаний винятково для аналізу вакуум-вivarної солі.

При використанні фторид-селективного електроду фірми Вестан межа виявлення фторид-іонів становить 3,0 мг/кг, при використанні електродів інших фірм межа виявлення не нижче 6,5 мг/кг. Іон-селективний електрод типу EF-6 (Росія) дозволяє робити визначення від 8,7 до 20,8 мг/кг фторидів.

Реактиви:

Ацетатно-цитратний буферний розчин. Для його приготування у мірну колбу ємністю 500 мл поміщають 52,00 г ацетату натрію, 3,00 г цитрату натрію, 0,30 г трилону Б та 8 мл крижаної оцтової кислоти, доливають 200 - 300 мл дистильованої води, розчиняють солі при перемішуванні й доводять об'єм розчину в колбі до риски дистильованою водою. рН отриманого розчину повинен бути $(5,0 \pm 0,2)$. Строк зберігання розчину в холодильнику – 3 міс.

Ацетат натрію, х.ч.

Фторид натрію, розчин-1 – 0,1 моль/л. Для його приготування 4,1990 г попередньо висушеного до постійної маси фториду натрію розчиняють у дистильованій воді й розбавляють до об'єму 1000 мл. Розчин зберігають у поліетиленовій посудині, строк зберігання – 6 міс. Цей розчин має рН = 1.

Фторид натрію, розчин-2 – 0,01 моль/л. Для його приготування 10 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють дистильованою водою до риски. Цей розчин має величину рН = 2. Термін зберігання – доба.

Фторид натрію, розчин-3 – 0,001 моль/л. Для його приготування 10 мл розчину-2 переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють дистильованою водою до риски. Цей розчин має величину рН = 3. Термін зберігання – доба.

Фторид натрію, розчин-4 – 0,0001 моль/л. Для його приготування 10 мл розчину-3 переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють

дистильованою водою до риски. Цей розчин має величину рН = 4. Термін зберігання – доба.

Фторид натрію, розчин-5 – 0,00001 моль/л. Для його приготування 10 мл розчину-4 переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють дистильованою водою до риски. Цей розчин має величину рН = 5. Термін зберігання – доба.

Трилон Б, ч.д.а.

Хлорид натрію, 100 г/л, готується із препарату х.ч. для спектрального аналізу.

Цитрат натрію, х.ч.

Підготовка до роботи фторид-селективного електроду

Новий фторид-селективний електрод треба попередньо протягом доби вимочити в розчині-3, а потім ретельно вимити дистильованою водою. Зберігати електрод треба в розчині-4.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Підготовляють до роботи іономер або рН-метр відповідно до інструкції з експлуатації. У хімічну склянку ємністю 50 мл доливають 20 мл розчину-2. Потім поміщають у розчин магніт від магнітної мішалки, доливають 10 мл буферного розчину, 8 мл розчину хлориду натрію й опускають ретельно промиті дистильованою водою й випробуваним розчином основний і допоміжний електроди. Перемішують розчин магнітною мішалкою й визначають стає значення потенціалу в мілівольтах. Аналогічно роблять вимір потенціалу розчинів 3, 4, 5. Паралельно проводять контрольний дослід. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис значення рF калібрувальних розчинів, а по осі ординат відповідні їм значення потенціалів з урахуванням результатів контрольного дослід.

Проведення випробувань

Підготовляють до роботи іономер або рН-метр відповідно до інструкції з експлуатації. У хімічну склянку ємністю 50 мл доливають 20 мл розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), і доливають 8 мл дистильованої води. Потім поміщають у розчин магніт від магнітної мішалки, доливають 10 мл буферного розчину і опускають ретельно промиті дистильованою водою й випробуваним розчином основний і допоміжний електроди. Перемішують розчин магнітною мішалкою та визначають стає значення потенціалу в мілівольтах. За градувальним графіком знаходять величину рF розчину, що ана-

лізується, а далі за таблицею перерахування рF у мкг/мл знаходять концентрацію фтору у мкг/мл у розчині, що аналізується. Паралельно проводять контрольний дослід.

При вмісті фториду натрію в розчині проби більше 0,01 М необхідно взяти меншу кількість розчину А, при цьому кількість прилитих дистильованої води і розчину хлориду натрію потрібно скорегувати таким чином, щоб вміст хлориду натрію в калібрувальних розчинах відповідав вмісту хлориду натрію в розчині проби.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів 2-5.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, для його приготування в конічну колбу ємністю 100 мл доливають 20 мл дистильованої води і далі роблять так, як описано у розділі «Проведення випробувань».

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст фторид-іонів у розчині проби, мг. Вміст фторид-іонів і фториду натрію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (4.25, 4.26).

Вміст фторидів у розсолах (мг/л) визначають за формулою (4.28).

4.6. Визначення магнію

Вміст магнію в кухонній солі зазвичай становить 0,002 - 0,14 %, у розсолах може досягати 0,5-3,0 % [38]. Для визначення магнію застосовують гравіметричний, титриметричний, спектрофотометричний і атомно-абсорбційний методи [45-48].

Найбільш високу точність, відносно стандартне відхилення не перевищує 0,03, має гравіметричний фосфатний метод. Однак цей метод дає точні результати тільки при використанні переосадження, що ускладнює аналіз [45]. У соляній промисловості найбільш широко використовується титриметричний комплексометричний метод, в основі якого лежить здатність іона магнію утворювати в амоніачно-лужному середовищі комплексну сполуку з трилоном Б. У цих умовах трилон Б утворює комплексні сполуки й з іншими двовалентними іонами: кальцієм, залізом, цинком, марганцем і т.д. Вміст кальцію враховується в процесі окремого визначення при рН 12, тому що при цьому рН магній не утворює комплексної сполуки з трилоном Б. Вміст інших елементів є незначним у порівнянні зі вмістом магнію, і на точність визначення магнію вони не впливають [45].

Найбільш чутливим і найменш трудомістким є атомно-абсорбційний метод, що у цей час найбільш широко застосовується у світовій практиці для визначення магнію в кухонній солі, використовується в якості стандартного в кодексовому стандарті Codex Stan 150 -2005, у стандартах промисловорозвинутих країн. Метод відрізняється високою чутливістю й достатньою точністю, межа виявлення магнію становить 0,00005 %, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,05 [47].

4.6.1. Титриметричне визначення

Реактиви:

Амоніак водний, 20 % розчин.

Амоніачно-буферний розчин із рН 10. Для його приготування 100 мл 20 % розчину хлориду амонію змішують із 100 мл 20 % розчину амоніаку, розчин розбавляють до 1000 мл.

Гідроксид натрію, 2 N розчин.

Індикатор кислотний хром темно-синій. Для його приготування 0,5 г кислотного хромтемносинього розчиняють в 10 мл амоніачно-буферного розчину й розбавляють до об'єму 100 мл етанолом.

Трилон Б, 0,05 N розчин. Готують із фіксоналу в день використання. За відсутності фіксоналу 9,3 г трилону Б розчиняють у приблизно 500 мл дистильованої води, якщо розчин мутний, то його фільтрують. Потім розчин розбавляють до 1000 мл. Для встановлення титру отриманого розчину у конічну колбу ємністю 250 мл приливають 50 мл 0,01 N розчину сульфату магнію, вводять 5 мл амоніачно-буферного розчину й 5 крапель індикатора хром темно-синього. Отриманий розчин титрують при інтенсивному перемішуванні приготовленим розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину від винно-червоного до синього.

Коефіцієнт нормальності 0,05 N розчину трилону Б визначають за формулою:

$$K = 10 / a, \quad (4.29)$$

де a – об'єм 0,05 N розчину трилону Б, витрачений на титрування, мл.

Етанол-ректифікат.

Хлорид амонію, 20 % розчин.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, – розчин А (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл розчину в конічну колбу ємністю 250 мл, доливають 5 мл амоніачно-буферного розчину й 5-7 крапель хром темно-синього кислотного. Отриманий розчин титрують 0,05 N розчином трилону Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синє.

Вміст магнію в кухонній солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V - U) \cdot K \cdot 0,000608 \cdot 500 \cdot 100}{G \cdot Y}, \quad (4.30)$$

де V – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування суми кальцію й магнію, мл;

U – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування кальцію, мл;

K – коефіцієнт нормальності для 0,05 N розчину трилону Б;

G – наважка солі в перерахунку на суху речовину, г;

Y – об'єм розчину, відібраний для аналізу, мл;

0,000608 – кількість магнію, що відповідає 1 мл точно 0,05 N розчину трилону Б, мг.

4.6.2. Титриметричне визначення магнію й кальцію з одним індикатором з однієї аліквотної частини розчину

Реактиви:

Амоніак водний, 20 % розчин.

Амоніачно-буферний розчин (рН 10). Приготування описано у розділі 4.6.1.

Гідроксид натрію, 2 N розчин.

Індикатор кислотний хром темно-синій. Приготування описано у розділі 4.6.1.

Кислота соляна, 10 % розчин.

Трилон Б, 0,05 N розчин. Приготування описано у розділі 4.6.1.

Хлорид амонію, 20 % розчин.

Етанол-ректифікат.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, – розчин А (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл розчину в конічну колбу ємністю 250 мл, доливають 5 мл розчину гідроксиду натрію й 1 мл індикатору хром темно-синього кислотного. Титрують розчином тіосульфату натрію до переходу забарвлення індикатору з рожевого в бузкове. У такий спосіб зв'язують весь кальцій, що міститься у розчині; магній у цих умовах комплексної сполуки не утворює (рН < 12,6). Відзначають об'єм витраченого трилону Б. Потім доливають до 3 мл соляної кислоти й 10 мл амоніачно-буферного розчину. Отриману суміш ретельно перемішують, при цьому відновлюється первісне рожеве забарвлення індикатору. Продовжують титрування до переходу забарвлення з рожевого в синє. Відзначають загальний об'єм трилону Б, витраченого на титрування.

Вміст кальцію в кухонній солі (%) визначають за формулою (4.28), а вміст магнію – за формулою (4.30).

4.6.3. Гравіметричне визначення

Метод заснований на утворенні осаду подвійного фосфату магнію й амонію, практично нерозчинного в лужних і нейтральних розчинах. При прожарюванні подвійний фосфат магнію й амонію перетворюється у пірофосфат магнію, що є ваговою формою.

Реактиви:

Амоніак водний, 40 % розчин і розчин (1:20).

Індикатор метилоранж, 0,1 % розчин.

Кислота соляна, розчин (1:1) і (1:5).

Оксалат амонію, 0,1 % і насичений розчин.

Фосфат натрію-амонію, 10 % розчин.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, – розчин А (див. розд. 2.3), відбирають таку кількість розчину, щоб у ньому містилося не менше 10 мг магнію (зазвичай 50 мл).

До розчину, що аналізується, доливають 50 мл дистильованої води, підкислюють соляною кислотою до рН 2, додають 5 крапель індикатору метилоранжу і 20 мл насиченого розчину оксалату амонію. Розчин нагрівають до кипіння, нейтралізують амоніаком до переходу рожевого забарвлення індикатору в жовте й нагрівають на водяній бані 3 год, охолоджують і фільтрують через фільтр «синя стрічка». Промивають осад 0,1 % розчином оксалату амонію до негативної реакції на хлорид-іон. Промивні води поєднують з фільтратом, а осад відкидають. Фільтрат підкислюють соляною кислотою до рН 4-5 і доливають 10-30 мл розчину натрій-амоній фосфату. Потім розчин доводять до лужної реакції додаванням по краплях при перемішуванні розчину амоніаку. Далі доливають ще 5 мл концентрованого розчину амоніаку. Розчин з осадом залишають на ніч. Осад відфільтровують через фільтр «синя стрічка» і промивають охолодженим розведеним (1:20) розчином амоніаку до зникнення реакції на хлорид-іон. Осад на фільтрі розчиняють у гарячій (80 °С) соляній кислоті (1:5), збирають у склянку, де відбувалося осадження, доливають 8 мл розчину натрій-амоній фосфату. Осад залишають на ніч. Осад відфільтровують і промивають, як описано вище. Фільтр із осадом висушують, озоляють і прожарюють при температурі 900 °С. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст магнію (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(m-n) \cdot 0,2185 \cdot Y \cdot 100}{G \cdot V}, \quad (4.31)$$

де m – маса осаду пірофосфату магнію, г;

Y – об'єм мірної колби, мл;

V – об'єм аліквотної частини розчину, узятото для аналізу, мл;

G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

0,2185 – коефіцієнт перерахування з пірофосфату магнію на магній.

4.6.4. Спектрофотометричне визначення з пікрміназо [48]

Метод заснований на утворенні комплексної сполуки гідроксиду магнію з пікрміназо. Для стабілізації суспензії вводять желатино-етиленгліколеву суміш.

Реактиви:

Гідроксид натрію, 20 % розчин.

Желатино-етиленгліколева суміш. Наважку желатину масою 0,50 г розчиняють в 100 мл дистильованої води при нагріванні до температури кипіння, охолоджують і доливають 100 мл етиленгліколю. Отриману суміш ретельно перемішують.

Магній, розчин-1, що містить 1 мг магнію в 1 мл. Для його приготування 1,6580 г оксиду магнію, попередньо проколеного до постійної маси при температурі 500 °С, розчиняють в 25 мл 25 % соляної кислоти й розбавляють дистильованою водою до 1000 мл.

Магній, розчин-2, що містить 0,01 мг магнію в 1 мл. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл, приливають 10 мл 1 % соляної кислоти й доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Пікрміназо, 0,05 % спиртовий розчин.

Хлорид натрію, розчин, 30 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 50 мл доливають по 2,5 розчину натрію, 5 мл желатино-етиленгліколевої суміші, 15 мл розчину гідроксиду натрію, 3 мл розчину пікрміназо. Потім у колби доливають 2,0; 4,0; 8,0 мл розчину-2 і доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують і через 15 хв вимірюють оптичну густину розчинів на спектрофотометрі при довжині хвилі 640 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 50 мм щодо розчину контрольного дослід-1.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість магнію (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 1 мл і переносять у мірну колбу ємністю 50 мл. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину оптичної густини розчину, що аналізується, вимірюють відносно розчину контрольного дослідження-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину А.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст магнію в розчині проби, мг.

Вміст магнію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.2).

Вміст магнію в пробі кухонної солі (%) з окремо взятої наважки визначають за формулою (4.1).

При визначенні вмісту магнію у пробі розсолу (мг/л) розрахунок ведуть за формулою (4.3).

4.6.5. Атомно-абсорбційне визначення

Метод заснований на явищі поглинання атомами магнію характерного випромінювання магнію з довжиною хвилі 285,2 нм. В якості джерела випромінювання використовуються лампи з порожнистим катодом типів ЛСП-1, ЛСП-2, ЛТ-2 або Narva. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Магній, розчин-1, що містить 1 мг магнію в 1 мл. Приготування описано в розділі 4.6.4.

Магній, розчин-2, що містить 0,01 мг магній в 1 мл. Приготування описано в розділі 4.6.4.

Хлорид натрію, розчин, 100 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл доливають по 10 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту магнію від 0,0005 до 0,01 % і по 0,1 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту магнію від 0,01 до 1,0 %. Потім у колби доливають 0,5; 2,0; 8,0; 10,0 мл розчину- 2 і доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 285,2 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного досліджу.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості магнію (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення величини абсорбції.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл при визначенні магнію від 0,0005 до 0,01 % і при визначенні магнію від 0,01 до 1,0 % – 5 мл, переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, розбавляють дистильованою водою до риски. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину абсорбції розчину, що аналізується, вимірюють відносно дистильованої води.

Приготування контрольного розчину

Контрольний розчин використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст магнію в розчині проби, мг.

Вміст магнію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (4.2), (4.1).

При визначенні вмісту магнію в пробі розсолу (мг/л) розрахунок ведуть за формулою (4.3).

4.7. Визначення кальцію

Вміст кальцію в кухонній солі зазвичай становить 0,01 - 0,84 %, у розсолах та високомінералізованих водах може досягати 1-7,0 % [38, 49-52]. Для визначення магнію застосовують гравіметричний, титриметричний, спектрофотометричний і атомно-абсорбційний методи [38, 52-54].

Найбільш високу точність, відносно стандартне відхилення не перевищує 0,02, має гравіметричний оксалатний метод. Однак цей метод дає точні результати тільки при відношенні кальцію до магнію не менше ніж 10:1 [54]. При більш низькому відношенні кальцію до магнію і, особливо, коли вміст магнію вище, ніж кальцію, роблять попередню операцію виділення кальцію зі спиртового розчину у вигляді сульфату. У соляній промисловості найбільш широко використовується титриметричний комплексометричний метод, в основі якого лежить здатність іона магнію утворювати в амоніачно-лужному середовищі при рН 10 комплексну сполуку з мурексидом, забарвлену у малиновий колір. При титруванні трилоном Б кальцій зв'язується в ще менш дисоційований комплекс і мурексид забарвлює лужний розчин у фіолетовий колір [48, 54].

Найбільш чутливим і найменш трудомістким є атомно-абсорбційний метод, що у цей час найбільш широко застосовується у світовій практиці для визначення магнію в кухонній солі, використовується в якості стандартного в Кодексоному стандарті Codex Stan 150 -2005, у стандартах промисловорозвинутих країн. Метод відрізняється високою чутливістю й достатньою точністю, межа виявлення кальцію становить 0,004 %, відносно стандартне відхилення не перевищує 0,05 [5, 55].

4.7.1. Титриметричне визначення з використанням в якості індикатору мурексиду

Реактиви:

Амоніак водний, 20 % розчин.

Амоніачно-буферний розчин (рН=10). Для його приготування 100 мл 20 % розчину хлориду амонію змішують із 100 мл 20 % розчину амоніаку, розчин розбавляють до 1000 мл.

Гідроксид натрію, 2 N розчин.

Індикатор кислотний хром темно-синій. Для його приготування 0,5 г кислотного хром темно-синього розчиняють в 10 мл амоніачно-буферного розчину й розбавляють до об'єму 100 мл етанолом.

Трилон Б, 0,05 N розчин. Готують із фіксоналу в день використання. За відсутності фіксоналу 9,3 г трилону Б розчиняють у приблизно 500 мл дистильованої води, якщо розчин мутний, то його фільтрують. Потім розчин розбавляють до 1000 мл. Для встановлення титру отриманого розчину

у конічну колбу ємністю 250 мл приливають 50 мл 0,01 N розчину сульфату магнію, вводять 5 мл амоніачно-буферного розчину й 5 крапель індикатору хром темно-синього. Отриманий розчин титрують при інтенсивному перемішуванні приготовленим розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину від винно-червоного до синього.

Мурексид, суміш із хлоридом натрію у співвідношенні (1:100).

Сульфат магнію, 0,01 N розчин.

Коефіцієнт нормальності 0,05 N розчину трилону Б визначають за формулою (4.29), де a – об'єм 0,05 N розчину трилону Б, витрачений на титрування, мл.

Етанол-ректифікат.

Хлорид амонію, 20 % розчин.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, – розчин А (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл розчину в конічну колбу ємністю 250 мл, доливають 5 мл розчину гідроксиду натрію і кілька міліграмів суміші мурексиду з хлоридом натрію до появи червоного забарвлення розчину.

Отриманий розчин титрують 0,05 N розчином трилону Б до переходу забарвлення з червоного в синій колір.

Вміст кальцію в кухонній солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,00102 \cdot 500 \cdot 100}{G \cdot Y}, \quad (4.32)$$

де V – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування, мл;

K – коефіцієнт нормальності для 0,05 N розчину трилону Б;

G – наважка солі в перерахунку на суху речовину, г;

Y – об'єм розчину, відібраний для аналізу, мл;

0,00102 – кількість кальцію, що відповідає 1 мл точно 0,05 N розчину трилону Б, г.

4.7.2. Гравіметричне визначення оксалатним методом

Метод заснований на утворенні осаду оксалату кальцію, практично нерозчинного в лужних і нейтральних розчинах.

Реактиви:

Амоніак водний, 25 % розчин.

Індикатор метилоранж, 0,1 % розчин.

Кислота соляна, розчин (1:1).

Оксалат амонію, 0,1 % і насичений розчини.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, – розчин А (див. розд. 2.3), відбирають таку кількість розчину, щоб у ньому містилося не менше 10 мг кальцію (зазвичай 50 мл).

До розчину, що аналізується, доливають 50 мл дистильованої води, підкисляють соляною кислотою до рН 2, додають 5 крапель індикатору метилоранж і 20 мл насиченого розчину оксалату амонію. Розчин нагрівають до кипіння, нейтралізують амоніаком до переходу рожевого забарвлення індикатору в жовтий і нагрівають на водяній бані 3 год, охолоджують і фільтрують через фільтр «синя стрічка». Промивають осад охолодженим у холодильнику 0,1 % розчином оксалату амонію до негативної реакції на хлорид-іон. При вмісті магнію в кухонній солі більше 0,4 % розчин переосаджують. Для цього його розчиняють у розведених соляній кислоті 1:5 і, нагрівши рідину до кипіння, нейтралізують її аміаком. Після двогодинного стояння осад, що утворився, відфільтровують. Промивають осад охолодженим у холодильнику 0,1 % розчином оксалату амонію до негативної реакції на хлорид-іон, висушують, озоляють і прожарюють при температурі 900 °С. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст кальцію (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(m - n) \cdot 0,7147 \cdot Y \cdot 100}{G \cdot V}, \quad (4.33)$$

де m – маса осаду оксалату кальцію, г;

Y – об'єм мірної колби, мл;

V – об'єм аліквотної частини розчину А, взятого для аналізу, мл;

G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

0,7147 – коефіцієнт перерахування з оксалату кальцію на кальцій.

4.7.3. Титриметричне визначення з використанням осадження кальцію у вигляді оксалату

Метод заснований на осадженні кальцію у вигляді оксалату, видаленні з нього сірчаною кислотою щавлевої кислоти й наступному окиснюванню щавлевої кислоти перманганатом калію в кислому середовищі.

Реактиви:

Кислота сірчана, розчин (1:4).

Перманганат калію, 0,1 N розчин.

Хід визначення

Осад оксалату кальцію, отриманий в умовах гравіметричного методу, але без переосадження, переносять на фільтр і промивають розчином

оксалату амонію й охолодженою дистильованою водою. Осад змивають гарячою дистильованою водою в склянку, а фільтр промивають розчином сірчаної кислоти, нагрітої до 80 °С. Потім у склянку додають 5 мл сірчаної кислоти, нагрівають до 70-80 °С та титрують розчином перманганату калію до одержання стійкого рожевого забарвлення.

Вміст кальцію в кухонній солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot T \cdot 500 \cdot 100}{G \cdot Y}, \quad (4.34)$$

де V – об'єм розчину перманганату калію, витрачений на титрування, мл;
 K – коефіцієнт нормальності для 0,1 N розчину перманганату калію;
 G – наважка солі в перерахунку на суху речовину, г;
 Y – об'єм розчину, відібраний для аналізу, мл;
 T – титр розчину перманганату калію, виражений по кальцію, г/см³.

4.7.4. Титриметричне визначення з використанням в якості індикатору гліоксаль-біс-2-гідрооксіанілу

Метод заснований на титруванні кальцію розчином трилону Б у присутності гліоксаль-біс-2-гідрооксіанілу.

Реактиви:

Гідроксид натрію, 2 N розчин.

Гліоксаль-біс-2-гідрооксіанілу, 0,25 % розчин. Для його приготування в склянці з темного скла ємністю 100 мл з притертою пробкою розчиняють 0,25 г гліоксаль-біс-2-гідрооксіанілу в 100 мл етанолу.

Триетаноламін, приготовлений у такий спосіб: 25 мл триетаноламіну наливають у мірну колбу ємністю 100 мл, розбавляють дистильованою водою до риски й перемішують.

Трилон Б, 0,05 N розчин. Приготування описано у розділі 4.7.1.

Етанол-ректифікат.

Хід визначення

З фільтрату, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, – розчин А (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл розчину в конічну колбу ємністю 250 мл, доливають 2 мл розчину триетаноламіну, 10 мл розчину гідроксиду натрію, 15 мл етанолу і 1 мл розчину гліоксаль-біс-2-гідрооксіанілу. При цьому рН розчину повинен бути вище 12, у противному випадку додають ще небагато розчину гідроксиду натрію. Через 2 хв. титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину від рожевого до чисто жовтого. Титрування не повинне тривати більше 3 хв.

Вміст кальцію в кухонній солі (%) визначають за формулою (4.32).

4.7.5. Спектрофотометричне визначення із хлорфосфоназо III [5]

Метод заснований на утворенні комплексної сполуки кальцію із хлорфосфоназо III. Залежно від вмісту кальцію забарвлення змінюється від синьо-фіолетового до синьо-зеленого. Реакцію проводять у кислому середовищі, що дозволяє усунути вплив ряду катіонів, у тому числі й магнію.

Реактиви:

Буферний розчин (рН = 2,4). Для його приготування в мірній колбі ємністю 1000 мл розчиняють у дистильованій воді 7,507 г гліколю, додають 5,85 г хлориду натрію, розбавляють дистильованою водою до риски й перемішують.

Потім у мірну колбу ємністю 1000 мл доливають 63,6 мл приготовленого розчину, доводять об'єм розчину 0,1 N соляною кислотою до риски й перемішують.

Кальцій, розчин-1, що містить 1 мг кальцію в 1 мл. Для його приготування 2,4970 г карбонату кальцію розчиняють в 100 мл 1 N розчину соляної кислоти й розбавляють дистильованою водою до 1000 мл.

Кальцій, розчин-2, що містить 0,1 мг кальцію в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 переносять в мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Кальцій, розчин-3, що містить 0,05 мг кальцію в 1 мл. Для його приготування 20 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Кислота соляна, 1 N і 0,1 N розчини.

Трилон Б, 0,05 N розчин.

Хлорид натрію, розчин, 3 г/л.

Хлорфосфоназо III, 0,02 % розчин.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 25 мл приливають по 2 мл розчину хлориду натрію, 2,5 мл розчину трилону Б, 2 мл буферного розчину, 2 мл розчину хлорфосфоназо III. Потім у колби доливають 0,5; 2,0; 4,0; 10,0 мл розчину-3 і доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину калібрувальних розчинів при 664 нм відносно розчину контрольного дослідження-1 у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кальцію (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення величини абсорбції.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 5 мл і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, доливають 2,5 мл розчину трилону Б, розбавляють дистильованою водою до риски. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуювального графіка», але величину абсорбції розчину, що аналізується, вимірюють відносно розчину контрольного досліду-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 слугує для урахування забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-3.

Контрольний розчин-2 слугує для врахування забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину А.

Обробка результатів

За градуювальним графіком визначають вміст кальцію у розчині проби, мг.

Вміст кальцію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.2).

При визначенні кальцію з окремо взятої наважки розрахунок ведуть за формулою (4.1).

Вміст кальцію у пробі розсолу (мг/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{V}, \quad (4.35)$$

де V – об'єм проби розсолу, взятий для аналізу, мл.

4.7.6. Атомно-абсорбційне визначення

Метод заснований на явищі поглинання атомами кальцію характерного випромінювання кальцію з довжиною хвилі 422,7 нм. В якості джерела випромінювання використовуються лампи з порожнистим катодом типів ЛСП-1, ЛСП-2, ЛТ-2 або Narva. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Кальцій, розчин-1, що містить 1 мг кальцію в 1 мл. Приготування описано в розділі 4.7.4.

Кальцій, розчин-2, що містить 0,1 мг кальцію в 1 мл. Приготування описано в розділі 4.7.4.

Хлорид натрію, розчин, 100 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл приливають по 10 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту кальцію від 0,004 до 0,1 % і по 1 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту кальцію від 0,1 до 1,0 %. Потім у колби доливають 0,5; 2,0; 8,0; 16,0 мл розчину-2 і доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 422,7 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного досліджу.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кальцію (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення величини абсорбції.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл при визначенні кальцію від 0,004 до 0,1 % і при визначенні кальцію від 0,01 до 1,0 % – 10 мл, переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, розбавляють дистильованою водою до риски. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину абсорбції розчину, що аналізується, вимірюють відносно дистильованої води.

Приготування контрольного розчину

Контрольний розчин використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кальцію у розчині проби, мг.

Вміст кальцію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (4.2), (4.1).

При визначенні вмісту кальцію у пробі розсолу (мг/л) розрахунок ведуть за формулою (4.35).

4.8. Визначення заліза

Залізо в родовищах кухонної солі входить до складу її розчинної та нерозчинної у воді частин. Більше 80 % заліза міститься у нерозчинному у воді залишку.

Вміст заліза в розчинній частині кухонної солі складає від 10^{-4} до 10^{-2} %, у нерозчинній – може досягати 1 - 3 % [46].

Аналогічна закономірність спостерігається й для слабокислих, нейтральних і слаболужних розсолів, у яких основна частина заліза перебуває в осаді у вигляді гідратованого оксиду заліза (III).

З хімічних методів для визначення заліза в кухонній солі й розсолах застосовуються гравіметричний і комплексометричний методи [5].

При вмісті заліза в кухонній солі 0,01-0,001 % може бути використаний досить точний гравіметричний метод його визначення при наважці проби порядку 10-100 г. Титриметричний метод визначення заліза заснований на утворенні стійкого хелатного комплексу заліза (III) з трилоном Б при рН 2-3. У цій області рН іони двовалентних металів (кальцію, магнію, заліза (II) і інших, присутніх у кухонній солі) не реагують із трилоном Б. В якості індикатору використовують сульфосаліцилову кислоту або роданід калію [5, 55].

Роздільне визначення заліза (II) і заліза (III) проводять у такий спосіб: спочатку визначають залізо (III) комплексометричним титруванням у присутності сульфосаліцилової кислоти. У паралельній пробі окислюють залізо (II) персульфатом амонію, пероксидом водню або азотною кислотою й визначають сумарний вміст заліза (II) і заліза (III) тим же методом. Вміст заліза (II) знаходять по різниці цих двох визначень [4].

Для визначення домішок заліза використовуються спектрофотометричні методи з використанням комплексів з роданід-іоном або азотовмісними гетероциклічними сполуками: о-фенантроліном, бато-фенантроліном і ін. Межа виявлення заліза спектрофотометричними методами з використанням цих реактивів становить близько 0,004 %. Межа виявлення заліза спектрофотометричними методами може бути значно зниженою при використанні екстракційного концентрування [5].

Найбільш зручним для визначення заліза є атомно-абсорбційний метод, який використовується в якості стандартного в Кодексовому стандарті Codex Stan 150 -2005, у стандартах промисловорозвинених країн. Метод відрізняється високою чутливістю й достатньою точністю, межа виявлення становить 0,0008 %, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,05. Попереднє екстракційне концентрування дозволяє знизити межу виявлення до $6,0 \cdot 10^{-5}$ % [4, 5].

4.8.1. Титриметричне визначення

Реактиви:

Гідроксид натрію, 2 N розчин.

Кислота азотна, 15 % розчин.

Кислота соляна, 1 % розчин.

Персульфат амонію, х.ч.

Роданід амонію, 20 % розчин.

Трилон Б, 0,025 і 0,005 N розчини.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою 50 г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють в 180 мл дистильованої води, приливають 5 мл розчину азотної кислоти. Отриманий розчин фільтрують в мірну колбу ємністю 250 мл, промивають фільтр до негативної реакції на хлорид-іон і доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Від отриманого фільтрату відбирають 100 мл розчину, доливають 0,5 мл азотної кислоти, нагрівають пробу до кипіння й обережно нейтралізують гідроксидом натрію по лакмусовому або конго червоному папірцю.

Подальший хід аналізу залежить від вмісту заліза в пробі. При вмісті заліза від 0,1 до 1,0 мг у нейтралізовану пробу вводять 5 мл соляної кислоти, потім шляхом випарювання або розведення доводять об'єм розчину до 100 мл і нагрівають до 60-70 °С. Доливають 5 мл розчину роданіду амонію й титрують 0,005 N розчином трилону Б до зникнення рожевого забарвлення персульфату амонію. У процесі титрування варто додати кілька кристаликів персульфату амонію.

При вмісті заліза більше 1 мг у нейтралізовану пробу вводять 9 мл соляної кислоти, потім шляхом випарювання або розведення доводять об'єм розчину до 100 мл і нагрівають до 60-70 °С. Доливають 1 мл розчину сульфосаліцилової кислоти й титрують 0,025 N розчином трилону Б до зникнення лілового забарвлення сульфосаліцилату заліза.

Вміст заліза в кухонній солі (%) визначають за формулами:

з індикатором – роданід амонію

$$X = \frac{U \cdot K_1 \cdot 0,0002792 \cdot 250 \cdot 100}{n \cdot Y \cdot 1000}, \quad (4.36)$$

з індикатором – сульфосаліцилова кислота

$$X = \frac{U \cdot K_2 \cdot 0,001396 \cdot 250 \cdot 100}{n \cdot Y \cdot 1000}, \quad (4.37)$$

де U – об'єм розчину 0,005 N трилону Б, витрачений на титрування, мл;
 V – об'єм розчину 0,025 N трилону Б, витрачений на титрування, мл;
 K_1 – коефіцієнт нормальності для 0,005 N розчину трилону Б;
 K_2 – коефіцієнт нормальності для 0,025 N розчину трилону Б;
 G – наважка солі в перерахунку на суху речовину, г;
 Y – об'єм розчину, відібраний для аналізу, мл;
0,0002792 – кількість заліза, що відповідає точно 1 мл 0,005 N розчину трилону Б, г;
0,001396 – кількість заліза, що відповідає точно 1 мл 0,025 N розчину трилону Б, г.

4.8.2. Атомно-абсорбційне визначення

Метод заснований на явищі поглинання атомами заліза характерного випромінювання заліза з довжиною хвилі 248,3 нм. В якості джерела випромінювання використовуються лампи з порожнистим катодом типів ЛСП-1, ЛСП-2, ЛТ-2 або Narva. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Метод використовується для аналізу кухонної солі із вмістом заліза > 0,008 %.

Реактиви:

Залізо, розчин-1, що містить 1 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 8,6350 г галунів залізоамонійних розчиняють в 25 мл 15 % розчину сірчаної кислоти й розбавляють об'єм розчину в колбі дистильованою водою до 1000 мл.

Залізо, розчин-2, що містить 0,1 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі 0,01 N розчином сірчаної кислоти до риски.

Кислота сірчана, 0,1 N, 0,01 N і 15 % розчини.

Хлорид натрію, розчин, 100 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл приливають по 10 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту заліза від 0,008 до 0,1 % і по 1 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту заліза від 0,1 до 1,0 %. Потім у колби приливають 0,8; 2,0; 6,0; 10,0 мл розчину-2, по 10 мл 0,1 N розчину сірчаної кислоти й розбавляють об'єм в колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 248,3 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного дослідю-1.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість заліза (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення величини абсорбції.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл при визначенні заліза від 0,008 до 0,1 %, при визначенні заліза від 0,1 до 1,0 % – 1,0 мл, переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, доливають 10 мл 0,1 N сірчаної кислоти й розбавляють дистильованою водою до риски.

Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину абсорбції розчину, що аналізується, вимірюють відносно розчину контрольного дослідю-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину А.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст заліза у розчині проби, мг.

Вміст заліза в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.2).

При визначенні заліза з окремо взятої наважки розрахунок ведуть за формулою (4.1).

Вміст заліза у пробі розсолу (мг/л) визначають за формулою (4.3).

4.8.3. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування

Метод призначений для визначення заліза при його вмісті від 0,0001 до 0,008 %. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Гідроксид натрію, 2 N розчин.

Залізо, розчин-1, що містить 1 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 8,6350 г галунів залізоамонійних розчиняють в 25 мл 15 % розчину сірчаної кислоти й розбавляють об'єм розчину в колбі дистильованою водою до 1000 мл.

Залізо, розчин-2, що містить 0,1 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі 0,01 N розчином сірчаної кислоти до риски.

Залізо, розчин-3, що містить 0,01 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-2 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі 0,01 N розчином сірчаної кислоти до риски.

Залізо, розчин-4, що містить 0,001 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-3 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі 0,01 N розчином сірчаної кислоти до риски.

Кислота соляна, розчин 0,1 N і розчин (1:1).

Кислота сірчана, 5,0; 0,1 і 0,01 N розчини.

Метилізобутилкетон.

Піролідіндитіокарбамінат амонію, 1 % розчин в етанолі. Строк придатності не більше 2,5 годин. При зберіганні в холодильнику строк придатності збільшується до 8 годин.

Хлорид натрію, розчин, 200 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у хімічні склянки ємністю 200 мл приливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім у колби доливають 0,5; 1,5; 3,0; 6,0 мл розчину-3, по 10 мл 5 N розчину сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію, доливають дистильованою водою до об'єму приблизно 150 мл і кип'ятять отриманий розчин протягом 30 хв. Доливають дистильованої води до об'єму приблизно 100 мл і гідроксид натрію до рН 4 (встановлюють із використанням рН метру), розчин переносять у мірну колбу ємністю 250 мл, доливають 2 мл розчину піролідіндитіокарбамінату амонію й 20 мл метилізобутилкетону. Екстрагують залізо протягом 5 хв. Дають 20 хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно доливають дистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 248,3 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного дослід-1.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість заліза (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення величини абсорбції.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 5 г, зважену з точністю до 0,001 г, переносять у хімічну склянку ємністю 200 мл, приливають 100 мл дистильованої води, 10 мл розчину сірчаної 5 N кислоти, вносять 1 г персульфату амонію й кип'ятять отриманий розчин протягом 5 хвилин. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину абсорбції розчину, що аналізується, вимірюють відносно розчину контрольного досліджу-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-3.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст заліза в розчині проб, мг.

Вміст заліза в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.2).

Вміст заліза в розсолах (мг/л) визначають за формулою (4.3).

4.8.4. Спектрофотометричне визначення з о-фенантроліном

Метод заснований на утворенні комплексної сполуки заліза з о-фенантроліном. Залізо (III) відновлюють до заліза (II) за допомогою гідроксиламіну солянокислого.

Реактиви:

Гідроксиламін солянокислий, 10 % розчин.

Залізо, розчин-1, що містить 1 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 8,6350 г галунів залізоамонійних розчиняють в 25 мл 15 % розчину сірчаної кислоти й розбавляють об'єм розчину в колбі дистильованою водою до 1000 мл.

Залізо, розчин-2, що містить 0,1 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі 0,01 N розчином сірчаної кислоти до риски.

Залізо, розчин-3, що містить 0,01 мг заліза в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-2 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі 0,01 N розчином сірчаної кислоти до риски.

О-фенантролін, 25 % розчин.

Хлорид натрію, розчин 100 г/л.

Цитрат натрію, 25 % розчин.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл приливають по 10 мл розчину хлориду натрію, по 0,5 мл розчину соляної кислоти густиною $1,19 \text{ г/см}^3$, 2 мл гідроксиламіну солянокислого й розчин цитрату натрію до рН 3-4. Потім у колби доливають 2,5; 5,0; 10,0 і 15,0 мл розчину-3, по 5 мл розчину о-фенантроліну й доводять дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують і через 5 хвилин вимірюють оптичну густину розчинів на спектрофотометрі при довжині хвилі 510 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 50 мм відносно розчину контрольного дослідю-1. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості заліза (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, доливають 0,5 мл соляної кислоти густиною $1,19 \text{ г/см}^3$. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину оптичної густини розчину, що аналізується, вимірюють відносно розчину контрольного дослідю-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину А.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст заліза у розчині проби, мг.

Вміст заліза в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (4.2), (4.1). Вміст заліза в розсолах (мг/л) визначають за формулою (4.3).

4.8.5. Спектрофотометричне визначення із сульфосаліциловою кислотою

Метод заснований на утворенні комплексної сполуки заліза з сульфосаліциловою кислотою, фотометруванні його при 490 нм. Залізо (II)

окиснюють до заліза (III) кип'ятінням з персульфатом амонію в кислому середовищі. Чутливість визначення становить 0,0004 %.

Реактиви:

Залізо, розчин-1, що містить 1 мг заліза в 1 мл. Приготування описано в розділі 4.8.2.

Залізо, розчин-3, що містить 0,01 мг заліза в 1 мл. Приготування описано в розділі 4.8.2.

Персульфат амонію, х.ч.

Кислота сульфосаліцилова, 10 % розчин.

Кислота соляна, 1 N розчин.

Хлорид натрію, розчин 200 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл приливають по 20 мл розчину хлориду натрію, по 2 мл розчину соляної кислоти. Потім у колби приливають 3,0; 6,0; 10,0 і 15,0 мл розчину-3, по 10 мл сульфосаліцилової кислоти й доводять об'єм розчину в кожній колбі дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують і вимірюють оптичну густину розчинів на спектрофотометрі при довжині хвилі 490 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 30 мм відносно контрольного досліджу.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості заліза (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

Наважку проби кухонної солі масою близько 4 г зважують із точністю до 0,001 г і переносять у хімічну склянку ємністю 100 мл, розчиняють у дистильованій воді, доливають 2 мл соляної кислоти, уводять по 0,050 г персульфату амонію. Отриману суміш кип'ятять протягом 15 хв і після охолодження до кімнатної температури переносять у мірну колбу ємністю 100 мл. Доливають 10 мл сульфосаліцилової кислоти і далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка».

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину кухонної солі.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст заліза у розчині проби, мг.

Вміст заліза в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (4.2), (4.1). Вміст заліза в розсолах (мг/л) визначають за формулою (4.3).

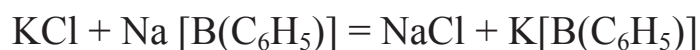
4.9. Визначення калію

Вміст калію в кухонній солі зазвичай становить 0,001-0,4 %, у розсолах може досягати 1-3 %. При виробництві лікувально-профілактичної солі додають калій у вигляді хлориду до 10 % [38]. Для визначення калію застосовують гравіметричний, титриметричний, нефелометричний, атомно-емісійний і атомно-абсорбційний методи. Гравіметричний хлорнокислий метод може бути використаний при аналізі кухонної солі й розсолів при вмісті сульфатів не більше 0,1 % [4, 5, 56].

Гравіметричний кобальтнітритний метод заснований на осадженні калію у вигляді малорозчинного в середовищі оцтової кислоти кобальтнітриту натрію й калію [56].

Гравіметричний дипікриламінатний метод заснований на незначній розчинності дипікриламінату калію у воді (розчинність осаду у перерахунок на калій становить 0,078 мг/мл при високій розчинності дипікриламінату натрію). Недоліком методу є значний вплив на точність високого співвідношення натрію і калію, що характерно для кухонної солі більшості родовищ СНД. Це вимагає переосадження осаду дипікриламінату калію. Більш високу експресність забезпечують седиментометричний і фотометричний варіанти методу. Однак у седиментометричному варіанті методу на точність впливає магній при його вмісті більше 0,05 %. У фотометричному ж варіанті методу необхідна точність аналізу можлива лише при ретельному термостатуванні всіх використовуваних розчинів при температурі 12-25 °С і при збереженні завжди однакової форми осаду дипікриламінату калію, що може бути досягнуто підтримкою строго постійної швидкості перемішування розчину при введенні осаджувача. Межа виявлення вагового дипікриламінатного методу не перевищує 0,25% [5].

Серед хімічних методів найбільше поширення одержав тетрафенілборатний метод, заснований на утворенні малорозчинного осаду тетрафенілборату калію (розчинність становить 0,0058 г/л):



Більша молекулярна маса вагової форми й сталість сполуки осаду забезпечують високу точність методу. Поряд з гравіметричним варіантом методу, що до 1984 року за ГОСТ 13685-68 «Соль поваренная пищевая. Методы испытаний» застосовувався в якості арбітражного, застосовується й об'ємний. Фільтрат після відділення осаду тетрафенілборату калію разом із промивними водами титрують розчином броміду цетилтриметиламонію в присутності індикатору бромфенолового синього до зміни червоного забарвлення розчину в синій. Межа виявлення вагового тетрафенілборатного методу – 0,05 % [4, 5].

Радіометричний метод визначення калію має високу точність й експресність, але недостатньо низьку межу виявлення (0,2 %). Метод заснований на вимірі інтенсивності β -випромінювання досліджуваних проб, що виникає при розпаді радіоактивного ізотопу калію [56].

4.9.1. Гравіметричне визначення хлорнокислим методом

Метод заснований на малій розчинності в спирті хлорату калію, що утворюється при взаємодії іона калію із хлорною кислотою.

Реактиви:

Кислота соляна густиною 1,19 г/см³.

Кислота хлорна, розчин густиною 1,125 г/см³.

Хлорид барію, 20 % розчин.

Етанол-ректифікат, 96 %.

Хід визначення

Наважку кухонної солі (розсолу) або аліквотну частину розчину беруть із таким розрахунком, щоб маса хлорату калію складала 0,1 - 0,5 г, розчиняють у воді, підкислюють соляною кислотою й осаджують сульфати додаванням розчину хлориду барію до припинення утворення осаду. Осад сульфату барію відокремлюють фільтруванням через фільтр «синя стрічка» і промивають гарячою водою. Фільтрат і промивні води поєднують і упарюють до об'єму 20 мл. До отриманого розчину приливають 8 мл хлорної кислоти, суміш упарюють до появи густої білої пари у порцеляновій чашці. Вміст чашки охолоджують і доливають етанол до осадження хлорату калію. Виділений осад фільтрують через попередньо доведений до постійної маси й зважений скляний фільтруючий тигель № 4. Осад тричі промивають декантацією спиртом, насиченим хлоратом калію, потім – двічі чистим спиртом. Тигель із осадом висушують при температурі 125 °С і зважують.

Вміст калію визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 0,2822 \cdot V \cdot 100}{G \cdot Y}, \%, \quad (4.38)$$

де m – маса осаду хлорату калію, г;

V – об'єм мірної колби, мл;

0,2822 – коефіцієнт перерахування із KClO_4 на K ;

Y – кількість розчину, що відібрана для аналізу, мл;

G – наважка кухонної солі (розсолу), г.

4.9.2. Гравіметричне визначення тетрафенілборатним методом

Метод заснований на утворенні малорозчинного осаду тетрафенілборату калію. Визначенню заважають іони рубідію, цезію й амонію. Однак вміст рубідію й цезію в кухонній солі є незначним, а амоній легко видаляється кип'ятінням у присутності лугу.

Реактиви:

Рідина для промивання осаду тетрафенілборату калію, готують шляхом приливання 3-4 мл розчину тетрафенілборату натрію до 10 мл 1 % оцтової кислоти.

Кислота оцтова, 10 і 1 % розчини.

Метилловий червоний, 1 % спиртовий розчин.

Тетрафенілборат натрію, 3,4 % водяний розчин. Готують таким чином: 3,5 г тетрафенілборату натрію розчиняють в 100 мл дистильованої води, доливають кілька крапель розчину хлориду алюмінію, щоб коагулювати нерозчинний осад. Розчин фільтрують через паперовий фільтр «синя стрічка». Зберігати розчин треба в прохолодному темному місці. Термін зберігання – 2 доби.

Хлорид алюмінію, 0,1 % розчин.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою 10-25 г (із вмістом калію 20-25 мг) зважують з точністю до 0,01 г і розчиняють у 80 мл дистильованої води. Нерозчинний осад відокремлюють фільтруванням через фільтр «синя стрічка». Фільтр ретельно промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон. Потім фільтрат упарюють до об'єму приблизно 40-50 мл, доливають 1 краплю метилового червоного й 3-4 краплі 10 % оцтової кислоти. Нагрівають розчин до 40 °С і, по краплях, при безперервному перемішуванні, доливають 10 мл розчину тетрафенілборату натрію. Розчин з осадом, що виділився, обережно підігрівають (40 °С) ще близько 5 хв., а потім охолоджують до кімнатної температури. Осад фільтрують

через попередньо висушений до постійної маси й зважений скляний фільтруючий тигель № 4. Для змивання осаду зі стінок використовують промивну рідину, порціями по 3-4 мл, і щораз відсмоктують воду. Далі осад двічі промивають промивною рідиною на фільтрі і, нарешті, два рази холодною водою, охолодженою в холодильнику, порціями по 2-3 мл. Тигель з осадом висушують до постійної маси в сушильній шафі при температурі 110 °С.

Вміст калію (%) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{0,1091 \cdot (G - L) \cdot 100}{m}, \quad (4.39)$$

де 0,1091 – коефіцієнт перерахунку з тетрафенілборату калію на калій;
 G – маса тигля з осадом, г;
 L – маса тигля, г;
 m – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г.

4.9.3. Гравіметричне визначення кобальтонітритним методом

Метод заснований на утворенні малорозчинного осаду кобальтонітриту калію та натрію.

Реактиви:

Кислота оцтова, ч.д.а., 15 % розчин.

Кобальтонітрит натрію, 20 % водяний розчин. Для його приготування 30 г нітриту кобальту розчиняють в 60 мл дистильованої води, 50 г нітриту натрію розчиняють в 100 мл дистильованої води. Обидва розчини змішують, зливаючи в одну склянку, й доливають 10 мл крижаної оцтової кислоти. Отриману суміш залишають на добу в темному місці, потім фільтрують. Зберігають у темному прохолодному місці. Термін придатності – 4 доби.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою 20-25 г зважують із точністю до 0,01 г і розчиняють у 80 мл дистильованої води. Нерозчинний осад відокремлюють фільтруванням через фільтр «синя стрічка». Фільтр ретельно промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон. Потім фільтрат упарюють приблизно до об'єму 80-90 мл, доливають 2-3 мл 15 % оцтової кислоти.

До отриманого холодного розчину поступово, при безперервному перемішуванні, доливають 25 мл розчину кобальтонітриту натрію. Розчин з осадом, що виділився, накривають годинниковим склом і залишають у темному місці на 15-18 годин. Після відстоювання розчин обережно

декантують в іншу склянку, накривають годинниковим склом і залишають для наступного фільтрування. До осаду, що залишився в склянці, знову доливають 15 мл розчину кобальтонітриту натрію, вміст склянки випарюють на водяній бані до сиропоподібного стану, додаючи двічі по 1 мл розчину оцтової кислоти.

Після охолодження до кімнатної температури до вмісту склянки доливають 50 мл дистильованої води, накривають склом і залишають на 1 годину. Розчин декантують і фільтрують із використанням колби Бунзена й насоса через скляний фільтруючий тигель № 4, попередньо висушений до постійної маси й зважений. Через цей фільтр так само фільтрують і розчин, що був раніше переведений у склянку. Осад на фільтрі промивають до повного знебарвлення промивних вод.

Тигель із осадом висушують до постійної маси в сушильній шафі при температурі 110 °С.

Вміст калію (%) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{0,1722 \cdot (G - L) \cdot 100}{m}, \quad (4.40)$$

де 0,1722 – коефіцієнт перерахунку з кобальтонітриту калію на калій;

G – маса тигля з осадом, г;

L – маса тигля, г;

m – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г.

4.9.4. Гравіметричне визначення дипікриламінатним методом

Метод заснований на малій розчинності дипікриламінату калію у воді (0,078 г/л) при високій розчинності дипікриламінату натрію. Рекомендується для визначення калію в розсолах зі співвідношенням Na:K < 35:1. Увага! Працювати з дипікриламіном і його солями треба вкрай обережно. Дипікриламін і його солі – отруйні, подразнюють шкіру й слизові оболонки, вони також мають барвну дію, належать до числа бризантних вибухових речовин. У сухому стані вибухають при ударі й нагріванні понад 180 °С!!!

Реактиви:

Карбонат магнію, х.ч.

Кислота соляна, х.ч., розчин (1:1).

Дипікриламінат магнію, 0,2 N розчин. Для його приготування 100 г дипікриламіну поміщають у порцелянову склянку ємністю 2000 мл, додають 20 г карбонату магнію й нагрівають на водяній бані протягом 1 години. Отриману суміш залишають на 10 - 12 годин, після чого надлишок карбонату магнію відокремлюють фільтруванням. На титрування

0,2 N розчину дипікриламінату магнію йде 10 мл 0,1 N розчину соляної кислоти. Якщо буде потреба, отриманий розчин дипікриламінату магнію або упарюють, або розбавляють дистильованою водою.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою близько 25 г зважують із точністю до 0,01 г і розчиняють в 100 мл дистильованої води. Розчин фільтрують у мірну колбу ємністю 250 мл через фільтр «синя стрічка». Фільтр ретельно промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон, розчин у мірній колбі доводять дистильованою водою до риски. Потім відбирають аліквоту розчину, що містить 20-25 мг калію, при необхідності беруть весь розчин, але тоді його упарюють приблизно до об'єму 40-50 мл, доливають по краплях 10-12 мл розчину дипікриламінату магнію. Склянку з осадом залишають стояти на 8-9 годин, краще на ніч. Потім сифонують прозору рідину, а залишок розчину відокремлюють від осаду центрифугуванням. Розчин відкидають, осад висушують при температурі близько 50 °С і доливають до нього 40-50 мл дистильованої води, нагрівають і перемішують скляною паличкою до повного розчинення. Осаджують дипікриламінат калію, доливаючи по краплях 8-10 мл дипікриламінату магнію. Осад з розчином залишають на ніч і наступного дня відокремлюють від розчину сифонуванням і центрифугуванням. Всі визначення рекомендується виконувати в попередньо висушеній при температурі 90-100 °С до постійної маси центрифужній пробірці.

Вміст калію (%) обчислюють за формулою

$$X = \frac{0,08192 \cdot (G - L) \cdot V \cdot 100}{m \cdot Y}, \quad (4.41)$$

де 0,08192 – коефіцієнт перерахунку з дипікриламінату калію на калій;

G – маса тигля з осадом, г;

L – маса тигля, г;

m – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

Y – об'єм аліквоти розчину, відібраний для аналізу, мл;

V – об'єм колби, мл.

Регенерація дипікриламінату

Осад дипікриламінату калію розчиняють у гарячій (70-80 °С) воді. Приливають розведену (1:1) соляну кислоту до припинення осадження дипікриламінату. Виділений осад промивають не менше трьох разів охолодженою дистильованою водою порціями 10-40 мл залежно від об'єму осаду. Відокремлюють осад фільтруванням на лійці Бюхнера й двічі на фільтрі промивають охолодженою дистильованою водою. Для одержання

дипікриламінату магнію осад дипікриламіну нагрівають на водяній бані із суспензією карбонату магнію протягом 1 години. Надлишок карбонату магнію відфільтровують. Потім знову осаджують дипікриламін соляною кислотою, відфільтровують і промивають водою. Сирий осад дипікриламіну містить близько 50 % води, що варто враховувати при приготуванні розчину дипікриламінату магнію.

4.9.5. Експресне седиментометричне визначення

Метод заснований на залежності висоти стовпа осаду дипікриламінату калію, що утворюється при осадженні калію дипікриламінатом магнію, від вмісту калію в розчині. Метод може бути використаний для визначення калію в розсолах при його вмісті > 1 мг/мл. Якщо строго додержуватися нижчеподаної методики, то метод дає похибку до 2,5-3,5 % щодо обумовленої величини.

Реактиви:

Карбонат магнію, х.ч.

Кислота соляна, х.ч., розчин (1:1).

Дипікриламінат магнію, 0,2 N розчин. Приготування описано у розділі 4.9.4.

Хід визначення

У пробірку, що має капіляр, із мікробюретки приливають 1-3 мл розсолу, що містить від 1 до 7,5 мг калію. З іншої мікробюретки в ту саму пробірку при перемішуванні приливають 1 мл 0,2 N розчину дипікриламінату магнію. Об'єм розчину у пробірці доводять дистильованою водою до 4,5 мл. Вміст пробірки протягом хвилини перемішують гумірованим дротом і дають відстоятися протягом 4 хв. Пробірку піддають центрифугуванню протягом 2 хв при швидкості 500 оборотів/хв. Потім за допомогою лінійки визначають висоту осаду в капілярі. Для побудови каліброваного графіка аналогічно готують калібрувальні розчини, наливаючи в пробірки з капілярами розчин хлориду калію, що містить від 1 до 5 мг калію. По осі ординат відкладають величини висот осадів (мм), а по осі абсцис відповідні їм значення вмісту калію.

За графіком визначають вміст калію (мг) у розчині проби.

Вміст калію (мг/л) у розчині проби (розсолу) визначають за формулою (4.3).

4.9.6. Атомно-емісійне визначення

Метод заснований на вимірі інтенсивності випромінювання збуджених атомів калію з довжиною хвилі 766,5 нм у полум'ї пропан-бутан-

повітря. Величина інтенсивності випромінювання пропорційна вмісту калію в пробі. Метод є одним з найбільш чутливих, нижня межа виявлення – 0,001 %. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,09.

Реактиви:

Калій, розчин-1, що містить 1 мг калію в 1 мл. Готують шляхом розчинення 1,907 г хлориду натрію, попередньо висушеного до постійної маси при 105°C, у мірній колбі ємністю 1000 мл у дистильованій воді й доведення об'єму розчину дистильованою водою до риски.

Калій, розчин-2, що містить 0,1 мг калію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Хлорид натрію, розчин 100 г/л. Готують із препарату х.ч. для спектрального аналізу.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл доливають по 10 мл розчину хлориду натрію, при визначенні вмісту калію від 0,001 до 0,01 %, і по 2 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту калію від 0,01 до 0,1 %. Потім у колби доливають 0,5; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0 мл розчину-2 і доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують. Вимірюють інтенсивність випромінювання калібрувальних розчинів при 766,5 нм відносно розчину контрольного досліду.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість калію (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення інтенсивності випромінювання.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл при визначенні калію від 0,001 до 0,01 %, і при визначенні калію від 0,01 до 0,1 % – 10 мл і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину інтенсивності аналізованого розчину вимірюють відносно дистильованої води.

Приготування контрольного розчину

Контрольний розчин використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст калію у розчині проби.

Вміст калію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.2).

Вміст калію в пробі кухонної солі (%) з окремо взятої наважки визначають за формулою (4.1).

При аналізі розсолів вміст натрію (мг/л) визначають за формулою (4.3).

4.9.7. Атомно-абсорбційне визначення

Метод заснований на поглинанні атомами калію характеристичного випромінювання калію з довжиною хвилі 766,5 нм. В якості джерела випромінювання використовують високочастотні калієві лампи типу ВСБ-2 або лампи з порожнистим катодом типів ЛТ-2 або Narva. Рекомендують використовувати полум'я пропан-бутан-повітря. Нижня межа виявлення атомно-абсорбційним методом складає 0,003%. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,03.

Реактиви:

Калій, розчин-1, що містить 1 мг калію в 1 мл. Готують шляхом розчинення 1,907 г хлориду натрію, попередньо висушеного до постійної маси при 105°C, у мірній колбі ємністю 1000 мл у дистильованій воді й доведення об'єму розчину дистильованою водою до риски.

Калій, розчин-2, що містить 0,1 мг калію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Хлорид натрію, розчин 100 г/л. Готують із препарату х.ч. для спектрального аналізу.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл доливають по 10 мл розчину хлориду натрію, при визначенні вмісту калію від 0,001 до 0,01 % і по 2 мл розчину хлориду натрію при визначенні вмісту калію від 0,01 до 0,1 %. Потім у колби доливають 0,5; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0 мл розчину-2 і доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують.

Вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів при 766,5 нм. Величину струму лампи Narva рекомендується виставити рівною 5 мА, ширину щілини монохроматора – 0,40 мм, витрату газу й повітря виставляють таким чином, щоб полум'я було окисним. Вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного

досліді. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість натрію (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл при визначенні калію від 0,001 до 0,01 %, і при визначенні калію від 0,01 до 0,1 % – 10 мл і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл. Далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину абсорбції аналізованого розчину вимірюють відносно дистильованої води.

Приготування контрольного розчину

Контрольний розчин використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст калію у розчині проби.

Вміст калію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.2).

Вміст калію в пробі кухонної солі (%) з окремо взятої наважки визначають за формулою (4.1).

При аналізі розсолів вміст натрію (мг/л) визначають за формулою (4.3).

4.10. Визначення літію

Вміст літію в кухонній солі зазвичай становить 0,0001 – 0,01 %, у розсолах може досягати 0,01 % [38].

Для визначення літію застосовують гравіметричний, титриметричний, атомно-емісійний і атомно-абсорбційний методи [4, 5, 57]. Застосування хімічних методів вимагає виділення іонів заліза, алюмінію й лужно-земельних елементів, а в деяких методах і сульфатів. Видалення сульфатів, звичайно, здійснюється шляхом осадження їх насиченим розчином гідроксиду барію. При цьому в осад частково виділяються залізо, алюміній і магній у вигляді гідроксидів і співосаджуються інші домішки на гідроксидах заліза, магнію й т.д. Осад відфільтровують і промивають водою. У фільтраті, об'єднаному із промивними водами, осаджують іони заліза, алюмінію, кальцію, барію й магнію спиртово-аміачним розчином

карбонату амонію. Після виділення в осад карбонатів і гідроксидів осад відфільтровують і відкидають.

Гравіметричне визначення літію проводять із застосуванням органічних розчинників: ацетону, н-пропилового або ізоамілового спиртів. Межа виявлення літію у вигляді сульфату становить 0,3 %. Меншою межею виявлення характеризується визначення літію у вигляді алюмінату – 0,05 % [5].

В основу об'ємного йодометричного методу покладено реакцію взаємодії періодату літію з йодидом калію у кислому середовищі:



Йод, що виділився, кількісно визначається розчином тіосульфату натрію. Визначення літію даним методом можливо при співвідношенні $\text{Na}:\text{Li} < 25:1$ [57]. Для визначення літію може бути використаний спектрографічний метод. Визначення проводять по аналітичній лінії 6700 Åв діапазоні концентрацій від 0,0001 до 0,01 %. Для малих концентрацій спектрографічний метод характеризується невисокою точністю, відносне стандартне відхилення $> 0,135$ [57]. Найбільш зручними для визначення літію в кухонній солі є атомно-емісійний і атомно-абсорбційний методи. Межа виявлення літію атомно-емісійним методом у полум'ї пропан-бутан-повітря за аналітичною лінією 670,7 нм становить 0,001 %, а атомно-абсорбційним – 0,004 % [5, 57].

4.10.1. Атомно-емісійне визначення

Метод заснований на вимірі інтенсивності випромінювання збуджених атомів літію з довжиною хвилі 670,7 нм у полум'ї пропан-бутан-повітря. Величина інтенсивності випромінювання пропорційна вмісту літію в пробі. Метод є одним з найбільш чутливих, межа виявлення літію – 0,001 %. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,03.

Реактиви:

Літій, розчин-1, що містить 1 мг літію в 1 мл. Готовлять шляхом розчинення 5,324 г карбонату літію, попередньо висушеного до постійної маси при 105 °С, у мірній колбі ємністю 1000 мл у мінімальній кількості соляної кислоти (1:1) і доведення об'єму розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Літій, розчин-2, що містить 0,1 мг літію в 1 мл. Готовлять шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Хлорид натрію, розчин 100 г/л. Готують із препарату х.ч. для спектрального аналізу.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуювального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл приливають по 10 мл розчину хлориду натрію. Потім у колби доливають 0,5; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0 мл розчину-2 і доводять вміст у колбах дистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 670,7 нм у відповідності з інструкцією для експлуатації й вимірюють інтенсивність випромінювання калібрувальних розчинів щодо розчину контрольного досліду. За отриманими даними будують градуювальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість літію (у мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення інтенсивності випромінювання.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл. Розбавляють дистильованою водою до риски. Далі роблять так, як описано у розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуювального графіка», але величину інтенсивності аналізованого розчину вимірюють щодо дистильованої води.

Приготування контрольного розчину

Контрольний розчин слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градуювальним графіком визначають вміст літію у розчині проби, мг.

Вміст літію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (4.2).

Вміст літію в пробі кухонної солі (%) з окремо взятої наважки визначають за формулою (4.1).

При аналізі розсолів вміст літію (мг/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 1000}{Y}, \quad (4.42)$$

де V – об'єм мірної колби, мл;

Y – об'єм аліквоти розчину, відібраної для аналізу, мл.

4.10.2. Атомно-абсорбційне визначення

Метод заснований на явищі поглинання атомами літію характеристичного випромінювання літію з довжиною хвилі 670,7 нм. В якості джерела випромінювання рекомендується використовувати високочастотні лампи типів та ВСБ-3, лампи з порожнистим катодом типів ЛСП-2, ЛТ-2, ЛТ-3 або «Narva». Рекомендується використовувати полум'я пропан-бутан-повітря. Межа виявлення літію атомно-абсорбційним методом трохи вище, ніж атомно-емісійним і становить 0,004 %, але атомно-абсорбційний метод має кращі метрологічні характеристики – відносне стандартне відхилення не перевищує 0,03. Аналіз атомно-абсорбційним методом виконується так само, як і атомно-емісійним. Величину струму лампи «Narva» рекомендується виставити рівною 5 мА, ширину щілини монохроматора – 0,40 мм, витрату газу й повітря виставляють таким чином, щоб полум'я було окисним.

4.10.3. Гравіметричне визначення у вигляді алюмінату

Метод заснований на осадженні літію у вигляді алюмінату.

Реактиви:

Гідроксид натрію, 3 N розчин.

Карбонат амонію, спиртово-аміачний розчин. Для його приготування суміш 180 мл концентрованого розчину амоніаку, 800 мл дистильованої води й 900 метанолу насичують чистим кристалічним карбонатом амонію при перемішуванні механічною мішалкою протягом 2 год. Потім розчин фільтрують через фільтр «біла стрічка».

Кислота сірчана, розчин (1:5).

Реактив-осаджувач. Для його приготування розчиняють 50 г алюмокалієвих галунів у 900 мл дистильованої води при нагріванні. Після охолодження розчину до нього доливають розчин гідроксиду натрію, який містить 20 г реактиву в мінімальній кількості води. Зливання й перемішування реактивів роблять при безперервному охолодженні. Після відстоювання протягом ночі, розчин відфільтровують. Додають до нього розчин гідроксиду натрію до рН 12,6-13,1 і потім розбавляють дистильованою водою до 1000 мл.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою близько 20 г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють в 100 мл дистильованої води. До отриманого розчину доливають спиртовоаміачний розчин карбонату амонію до припинення випадання осаду. Через 5 год розчин відфільтровують, осад ретельно про-

мивають дистильованою водою, спочатку декантацією, а потім на фільтрі; загальний об'єм промивних вод при цьому не повинен перевищувати 20 мл. Промивні води поєднують із фільтратом. Досліджуваний розчин підкисляють сірчаною кислотою до рН 3, прохолоджують і доливають реактив-осаджувач із розрахунку приблизно 40 мл на 10 мг літію і розчин гідроксиду натрію до рН 12,6. Через 8-10 годин розчин відфільтровують, осад ретельно промивають дистильованою водою, спочатку декантацією, а потім на фільтрі; промивання ведуть до нейтральної реакції промивних вод; загальний об'єм промивних вод при цьому не повинен перевищувати 40 мл. Фільтр із осадом переносять у тигель та висушують при температурі 110 °С, потім озоляють і прожарюють при температурі 500 °С. Зважується осад у вигляді $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$.

Вміст літію (%) розраховують за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 0,0488 \cdot 100}{G}, \quad (4.43)$$

де m – маса осаду алюмінату літію, г;

G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

0,0488 – коефіцієнт перерахунку з алюмінату літію на літій.

4.10.4. Об'ємне йодометричне визначення

Реактиви:

Гідроксид калію, х.ч., 5 N розчин.

Йодид калію, х.ч.

Кислота соляна, х.ч., розчин густиною 1,19 г/см³.

Кислота сірчана, х.ч., 1 N розчин.

Крохмаль, 1 % розчин.

Перйодат калію, х.ч., лужний розчин. Для його приготування розчиняють 24 г гідроксиду калію в 100 мл дистильованої води. Після охолодження розчину до нього додають 10 г перйодату калію, розчин перемішують до його повного розчинення. Зберігають розчин у темному прохолодному місці, краще в холодильнику, у склянці, покритій з середини парафіном або воском.

Тіосульфат натрію, 0,01 N розчин.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою близько 2 г, зважену з точністю до 0,001 г, розчиняють в 10 мл дистильованої води. До отриманого розчину по краплях додають 2-5 мл лужного розчину перйодату калію. Розчину з осадом дають відстоятися протягом години, фільтрують через скляний

пористий тигель № 4, промивають осад спочатку декантацією, а потім на тиглі 4 рази розчином гідроксиду калію. Промитий осад змивають у склянку, куди через той же фільтр доливають 5 мл сірчаної кислоти й 15 мл соляної кислоти. Отриманий розчин переносять у колбу із притертою пробкою, розбавляють дистильованою водою приблизно до об'єму 100 мл. У колбу вносять 2 г йодиду калію, закривають пробкою, перемішують і залишають на 10 хв у темному місці. Після закінчення зазначеного часу йод титрують розчином тіосульфату натрію – спочатку без введення крохмалю до ясно-жовтого кольору. Потім доливають 1 мл розчину крохмалю й титрують до зникнення синього забарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст літію (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{(V - Y) \cdot T \cdot 0,0488 \cdot 100}{G}, \quad (4.44)$$

де G – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

V – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування, мл;

Y – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування в контрольному досліді, мл;

T – титр 0,01 N розчину тіосульфату натрію по літію, г/см³.

Установка титру розчину тіосульфату натрію по літію.

Проводять осадження періодату літію з еталонних розчинів хлориду літію з добавкою хлориду натрію в кількості, що відповідає їхньому вмісту в пробах. Установку титру розчину тіосульфату натрію і визначення літію в аналізованій пробі проводять в ідентичних умовах.

4.11. Визначення рН розчинів кухонної солі, розсолів та високомінералізованих вод

ДСТУ 3583-97 Сіль кухонна. Загальні технічні умови регламентується рН 5 % розчину кухонної солі. Для кухонної солі всіх сортів рН 5 % розчину солі повинен перебувати в межах 6,5-8,0. На нашу думку, визначення рН розчину варто проводити тільки при аналізі вакуум-виварної кухонної солі, в процесі виробництва якої використовуються очищені розсоли. В цьому випадку визначення рН дозволяє судити про надлишок соди й луку, що використовуються при очищенні розсолу, й внести відповідні корективи в технологічний процес. Для інших видів солі жодної корисної інформації вимір рН, на думку авторів, не дає. Для визначення рН у розчинах солі й у розсолах рекомендуємо використовувати тільки потенціометричний метод, тому що колориметричні методи, у тому числі й з використанням індикаторних паперів, не дозволяють одержати правильні

результати у зв'язку із впливом іонної сили розчину [5, 58]. Причому при визначенні рН розсолів варто використовувати скляні електроди тільки зі спеціальних сортів скла, що дозволяють робити виміри в середовищах з високим вмістом іонів натрію, наприклад типу ЭСП-14-01. При визначенні рН 5 % розчину кухонної солі допускається застосовувати звичайні скляні електроди, наприклад, типу ЭСЛ-43-07. У зв'язку з тим, що іонна сила розчину робить значний вплив на результат виміру рН [5], іонна сила буферних розчинів, по яких настраюється рН-метр, повинна бути такою ж, як і у розчинах, що аналізуються. Тому рН-метр треба попередньо настроїти по «сольовим» буферним розчинам. Для приготування «сольових» буферних розчинів у мірні колби ємністю 1000 мл уводять таку кількість хлориду натрію х.ч. для спектрального аналізу, щоб концентрація хлориду натрію відповідала концентрації хлориду натрію у випробуваних пробах; уведений хлорид натрію розчиняють у попередньо приготовленому буферному розчині й цим ж розчином доводять об'єм розчинів у кожній колбі до риски. Буферні розчини готують зі стандартних фіксоналів у відповідності із прикладеною інструкцією. Підготовку рН-метру до роботи здійснюють відповідно до інструкції з експлуатації приладу. При вимірі величини рН варто мати на увазі, що час відгуку індикаторних електродів зростає до 4-12 хв в залежності від вмісту хлориду натрію й типу використовуваного електроду.

5. ОСОБЛИВОСТІ ЩОДО ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У КУХОННІЙ СОЛІ Й РОЗСОЛАХ

До складу кухонної солі поряд з основною речовиною – хлоридом натрію й макродомішками (магній, кальцій, залізо, сульфати, калій) входять також і мікродомішки, що містяться в концентрації <10 мг/кг (свинець, мідь, кадмій, миш'як, ртуть, марганець і ін.). Визначенню мікроелементів раніше не приділялося належної уваги. Адже мікроелементи, незважаючи на настільки незначний вміст у порівнянні зі вмістом основної речовини (хлориду натрію), значно впливають на біохімічні процеси, що протікають в організмах тварин і людей, а також на технологічні особливості при виробництві різних видів продукції на підприємствах хімічної промисловості. Ртуть, кадмій, миш'як, свинець, мідь і цинк є токсичними і біоактивними, і, згідно з СанПіН 42-123-4089-86, їхній вміст у харчовій кухонній солі не повинен перевищувати 0,01; 0,1; 1,0; 2,0; 3,0 і 10,0 мг/кг [1, 5].

Систематичний контроль якості харчової кухонної солі на вміст токсичних і біоактивних мікроелементів почався в СРСР з 1986 р. в результаті ряду досліджень, виконаних авторами даної книги [59-68]. Слід зазначити, що ступінь складності визначення мікроелементів у кухонній солі значно вище, ніж визначення макроелементів і основної речовини, і вимагає більш високої кваліфікації персоналу лабораторій.

Пряме визначення мікроелементів у кухонній солі з використанням таких розповсюджених методів, як атомно-абсорбційна спектроскопія, спектрофотометрія й полярографія, не представляється можливим через низькі вмісти й значні матричні впливи, що викликає необхідність у використанні концентрування. До числа найбільш ефективних методів концентрування вищевказаних мікроелементів, що сполучаються з атомно-абсорбційною спектроскопією, полярографією й спектрофотометрією, відносяться екстракція й співосадження. На визначення мікроелементів у кухонній солі й розсолах впливають органічні речовини, в основному гумінові й фульвокислоти, що зв'язують їх у міцні комплексні й металорганічні сполуки [69 - 74]. Їхня присутність призводить до заниження результатів аналізу та вимагає в процесі пробопідготовки проведення стадії руйнування органічних сполук. Для руйнування органічних сполук найбільше поширення одержали методи, засновані на хімічному окиснюванні органічних речовин [75].

Так, у стандарті на сіль кухонну [15] передбачене попереднє руйнування органічних речовин кип'ятінням з персульфатом амонію в кислому середовищі протягом 30-40 хв. Описане також застосування окиснювання

атомарним хлором; озоном, перекисом водню, кип'ятінням з мінеральними кислотами, з перманганатом калію в кислому середовищі [75-78].

Однак хімічні методи руйнування органічних речовин тривалі (більше 6,5 годин), сприяють забрудненню аналізованих розчинів домішками, що містяться у використовуваних реагентах. У зв'язку із цим застосовуються також і фізичні методи руйнування органічних речовин: ультрафіолетове опромінення, фотохімічне окиснювання, електрохімічне окиснювання, опромінення потоком іонізуючого випромінювання та ін. [75, 78 -86].

Найбільш повно вивчено [87 - 90] застосування ультрафіолетового опромінення й фотохімічного окиснювання. При обробці вод і розсолів ультрафіолетовим випромінюванням ртутної лампи потужністю 250-500 Вт протягом 3-12 год досягається практично повне (більше 95 %) руйнування органічних сполук [88, 90].

Ультрафіолетове опромінення з додатковим введенням хімічних реагентів-окиснювачів дозволяє скоротити процедуру руйнування органічних речовин до 15 -25 хв, сприяє видаленню розчиненого кисню з аналізованих проб води, що прискорює вольтамперометричний аналіз [90]. Однак додаткове введення хімічних реагентів може викликати забруднення аналізованих проб. Для руйнування органічних речовин в аналізованих розчинах використовується також і електрохімічне окиснювання [84], але в розчинах, що містять значну кількість хлорид-іонів, його застосування недоцільно через насичення проби хлором [85].

Застосування радіолізу для руйнування органічних речовин масового поширення не одержало через високу потенційну можливість променевої поразки персоналу лабораторій; для повного руйнування органічних речовин поглинена доза повинна становити 10 Гр/з [91].

У роботі [92] висловлене припущення про можливість використання для руйнування органічних речовин в аналізованих розчинах ультразвуку (УЗ), що є серед всіх фізичних методів найпотужнішим засобом впливу на речовину [93].

У роботах [94-116] показано, що застосування УЗ для інтенсифікації аналітичних процесів має ряд переваг у порівнянні з використанням інших фізичних методів впливу. Авторами вперше запропоновано використовувати вплив ультразвукових коливань для руйнування органічних сполук при аналізі кухонної солі й розсолів [5]. Виникнення в ультразвуковому полі кавітаційних пухирців, їхній ріст, пульсація й схлопування є ефективним механізмом локального концентрування енергії, що призводить до утворення безлічі радикалів ($10^4 - 10^6$ при розриві кожного кавітаційного пухирця), що мають високу реакційну здатність [117-120].

Експериментально доведено, що руйнування органічних сполук в аналізованих розчинах кухонної солі під впливом УЗ відбувається внаслідок утворення радикалів при протіканні звукохімічних реакцій [1].

Звукохімічні реакції за участю таких радикалів, що призводять до руйнування органічних сполук, відносяться до першого й другого типів звукохімічних реакцій (за М. А. Маргулісом) [118]. Такі реакції без ультразвукового поля не протікають.

6. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У КУХОННІЙ СОЛІ І РОЗСОЛАХ

6.1. Визначення ртуті

Вміст ртуті в кухонній солі варіюється від $4,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ мг/кг, у розсолах вміст ртуті може досягати $5,3 \cdot 10^{-2}$ мг/кг [4, 38].

Ртуть – високотоксична кумулятивна отрута, є найнебезпечнішою сполукою із всіх нормованих домішок, її вміст у харчовій кухонній солі, згідно з СанПиН 42-123-40-89 - 86, не повинен перевищувати 0,010 мг/кг [4, 5].

Для визначення ртуті в кухонній солі, розсолах і водах застосовують спектрофотометричний і неполум'яний атомно-абсорбційний метод холодної пари [6, 7].

Спектрофотометричні методи, що засновані на утворенні комплексу з дитизоном, забезпечують визначення ртуті на рівні 0,005 мг/кг. Застосування деяких аналогів дитизону, наприклад 1,5-дінафтол-тіокарбазону, дозволяє підвищити чутливість визначення ртуті на порядок [121, 122].

Спектрофотометричні методи не є селективними, визначенню ртуті з дитизоном заважають тіосульфат-, бромід- і йодид-іони [121], у зв'язку з чим точність методу незадовільна, відносне стандартне відхилення становить 0,15 - 0,20.

Найбільше поширення одержав неполум'яний атомно-абсорбційний метод визначення ртуті з атомізацією холодної пари, що має високу чутливість й експресність [123-136].

У якості відновників при визначенні ртуті методом холодної пари використовують хлорид олова (II), борогідрид натрію, аскорбінову й діоксималеїнові кислоти, хлорид германію (II) [129-136]. Найбільш поширеним є хлорид двовалентного олова, перспективним – хлорид германію (II) [130].

Неполум'яним атомно-абсорбційним методом можна визначити від 0,2 до 5,8 мкг/л ртуті, причому верхня межа обмежена розчинністю елементарної ртуті у воді [129]. Визначенню ртуті методом холодної пари заважають бензол, толуол та ін. ароматичні сполуки, що поглинають при довжині хвилі 253,7 нм, а також галогеніди, зокрема хлориди, що ускладнюють процес відновлення ртуті до атомарного стану [129, 130].

Для підвищення чутливості визначення ртуті та усунення перешкод застосовують попереднє концентрування: співосадження, сорбцію, екстракцію [122-127].

Для визначення ртуті в кухонній солі Кодексним стандартом передбачене застосування неполум'яного атомно-абсорбційного методу холодної пари з попереднім руйнуванням органічних речовин кип'ятінням з персульфатом амонію в кислому середовищі з використанням зворотного холодильника й сорбцією ртуті на золотому сорбенті з наступною термічною сублімацією. Межа виявлення ртуті 0,001 мг/кг; відносне стандартне відхилення 0,15 [5]. Недоліками методу є низька відтворюваність, що пов'язана з втратами легколетючої ртуті при руйнуванні органічних речовин, а також недостатньо відтворені умови сорбції ртуті на золотому сорбенті [5].

Найбільш зручною для попереднього концентрування ртуті, що забезпечує гарну відтворюваність результатів аналізу, є екстракція [136, 137].

Авторами запропонований метод визначення ртуті в кухонній солі, що включає руйнування органічних речовин впливом ультразвукових коливань частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 10 - 14 Вт/см² протягом часу не менше 1 хвилини, екстрагування ртуті розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці, гомогенізацію проби етанолом або впливом ультразвукових коливань і встановлення вмісту ртуті абсорбцією холодної пари. Межа виявлення ртуті при використанні гомогенізації ультразвуком становить $4,5 \cdot 10^{-5}$ мг/кг, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,075. При використанні гомогенізації етанолом межа виявлення ртуті дорівнює $3,4 \cdot 10^{-3}$ мг/кг, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,092 [134-136].

6.1.1. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення методом холодної пари з ультразвуковою інтенсифікацією процесів пробопідготовки

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук ртуті впливом ультразвукових коливань, екстрагуванні ртуті розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці, ультразвуковій гомогенізації екстракту ртуті й визначенні ртуті в отриманому концентраті абсорбцією холодної пари.

Реактиви:

Біхромат калію, розчин 40 г/л.

Гідроксид натрію, 3 N розчин.

Дитизон, розчин у чотирихлористому вуглеці 0,02 г/л.

Для приготування розчину дитизону використовують тільки очищений дитизон. Для очищення дитизону 0,08 г продажного препарату розчиняють в 400 мл чотирихлористого вуглецю, фільтрують нерозчинний залишок через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою (1:1) і бідистильованою водою, і збовтують розчин з 300 мл розведеного розчину амоніаку (1:1). Дитизон переходить у водний шар, фарбуючи його в жовто-гарячий колір, а продукти окиснення дитизону

залишаються в шарі органічного розчинника. Нижній шар відокремлюють і відкидають, а водний – промивають 10 мл чотирихлористого вуглецю. Потім до промитого водного розчину дитизону приливають 10 мл розведеної (1:5) сірчаної кислоти та 200 мл чотирихлористого вуглецю. Струшують 5 хв і відокремлюють органічний шар, розбавляють його чотирихлористим вуглецем до 500 мл. В 100 мл такого розчину міститься близько 20 мг дитизону. Точну концентрацію дитизону визначають спектрофотометричним методом. Величину екстинції розчину, заміряну при довжині хвилі 606 нм у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм, ділять на 0,00406 – молярний коефіцієнт екстинції [136]. Більше експресний спосіб очищення дитизону полягає в наступному: 0,5 г дитизону розчиняють в 50 мл хлороформу. Промивають розчин 4 рази 50 мл 0,5% розчину амоніаку. Водну фазу фільтрують і обробляють соляною кислотою для осадження дитизону, що потім екстрагують порціями по 15-20 мл хлороформу. Об'єднані розчини дитизону в хлороформі промивають водою й випаровують до сухого залишку при 50°C. Залишок висушують в ексикаторі, зберігають у темному місці.

Кислота азотна, густиною 1,40 г/см³.

Олово двохлористе, ч.д.а., розчин 100 г/л. Для його приготування 50 г олова двохлористого зважують із точністю до 0,01 г і розчиняють при нагріванні до 70 - 80 °С у 125 мл соляної кислоти густиною 1,19 г/см³. Отриманий розчин очищують шляхом барботування повітря в реакторі ртутного фотометра до повернення значення аналітичного сигналу у вихідне положення.

Розчин для розведення розчинів ртуті. Для його приготування відбирають 50 мл азотної кислоти в мірну колбу ємністю 1000 мл і 5 мл розчину біхромату калію. Отриманий розчин доводять до риски бідистильованою водою. Розчин ретельно перемішують. Допускається застосовувати тільки свіжоприготовлений розчин, очищений так само, як і розчин хлориду олова. Зберігати не більше 6 годин при температурі близько 20 °С і не більше 24 годин – у холодильнику.

Ртуть, розчин-1, що містить 100 мкг ртуті в 1 мл. Готовлять у такий спосіб: 5 мл ДСЗ ртуті № 3497 відбирають у мірну колбу ємністю 50 мл, доводять об'єм розчином для розведення ртуті до риски й перемішують. Термін зберігання розчинів при кімнатній температурі – 1 тиждень, при зберіганні в холодильнику може бути продовжений до 3 міс.

Ртуть, розчин-2, що містить 1,0 мкг ртуті в 1 мл. Готовлять у такий спосіб: 5 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 500 мл і доводять об'єм розчином для розведення ртуті до риски, перемішують. Термін зберігання розчину в холодильнику – 5 діб, при кімнатній температурі – 12 годин.

Ртуть, розчин-3, що містить 0,10 мкг ртуті в 1 мл. Готують у такий спосіб: 5 мл розчину-2 відбирають у мірну колбу ємністю 50 мл і доводять об'єм розчином для розведення ртуті до риски, перемішують. Термін зберігання розчину в холодильнику – 2 доби, при кімнатній температурі – 8 годин.

Ртуть, розчин-4, що містить 0,01 мкг ртуті в 1 мл. Готують у такий спосіб: 5 мл розчину-3 відбирають у мірну колбу ємністю 50 мл і доводять об'єм розчину для розведення ртуті до риски, перемішують. Термін зберігання розчину в холодильнику – 16 годин, при кімнатній температурі – 2 години.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 200 г/л.

Вуглець чотирихлористий, х.ч.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 10 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл дистильованої води, опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 10 -14 Вт/см² протягом 1 хвилини.

При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Далі приливають 0,5 мл азотної кислоти, переносять розчин у ділильну лійку ємністю 500 мл і розбавляють бідистильованою водою до об'єму приблизно 400 мл, приливають 5 мл розчину дитизону в чотирихлористому вуглеці й екстрагують ртуть протягом 5 хв. Екстракцію повторюють ще раз. Дитизонові екстракти збирають у пробірку ємністю 20 мл, приливають 10 мл бідистильованої води, переносять пробірку у випромінювач ультразвуку й впливають ультразвуком частотою 18 -24 кГц, інтенсивністю 12,5-20,0 Вт/см² протягом 40 секунд (до припинення виділення хлору й забарвлення розчину в ясно-коричневий колір; при цьому штатив з випромінювачем повинен перебувати під тягою!).

У пробірку з гомогенізованим екстрактом приливають 0,5 мл олова двохлористого, опускають барботер ртутного фотометра й визначають величину абсорбції ртуті за резонансною лінією 253,7 нм. Паралельно проводять контрольний дослід. Від величини абсорбції розчину проби віднімають величину абсорбції розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У чотири ділильні лійки ємністю по 500 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію й по 0,5 мл азотної кислоти. Потім додають у перші дві ділильні лійки 3,0 і 6,0 мл розчину-4, а в наступні – 3,0 і 6,0 мл розчину-3.

Далі поступають таким чином, як описано в розділі «Проведення випробувань», але величину інтенсивності аналізованого розчину вимірюють відносно розчину контрольного дослідження-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість ртуті в мкг у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно готуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів ртуті.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст ртуті у розчині проби, мкг.

Вміст ртуті в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{n}, \quad (6.1)$$

де m – вміст ртуті у розчині проби, що визначається за градувальним графіком, мкг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

Вміст ртуті в пробі розсолу (мкг/л) розраховують за формулою:

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 1000}{Y}, \quad (6.2)$$

де V – об'єм мірної колби, мл;

Y – об'єм аліквоти розсолу, відібраного для аналізу, мл.

6.1.2. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення методом абсорбції холодної пари з гомогенізацією етиловим спиртом

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук ртуті кип'ятінням з персульфатом амонію в кислому середовищі, екстрагуванні ртуті розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці, гомогенізації екстракту ртуті етиловим спиртом і визначенні ртуті в отриманому концентраті абсорбцією холодної пари. Рекомендується використовувати при відсутності ультразвукової установки.

Реактиви:

Біхромат калію, х.ч., розчин 40 г/л.

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Дитизон, розчин у чотирьохлористому вуглеці 0,02 г/л. Готується з очищеного препарату. Методика очищення наведена в розд. 6.1.1.

Кислота азотна, х.ч., з густиною 1,40 г/см³.

Кислота сірчана, х.ч., з густиною 1,84 г/см³.

Розчин для розведення розчинів ртуті. Приготування описане в розд. 6.1.1.

Персульфат амонію, х.ч.

Олово двохлористе, розчин 100 г/л. Приготування описане в розд. 6.1.1.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу.

Ртуть, розчин-3, що містить 0,10 мкг ртуті в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.1.1.

Ртуть, розчин-4, що містить 0,01 мкг ртуті в 1 мл. Приготування надане в розд. 6.1.1.

Хлорид натрію, розчин 200 г/л.

Вуглець чотирьохлористий, х.ч.

Етанол – ректифікат.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 10 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл дистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв. При аналізі вакуум-виварної та чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Далі приливають 0,5 мл азотної кислоти, переносять розчин у ділильну лійку ємністю 500 мл і розбавляють бідистильованою водою приблизно до об'єму 400 мл, приливають 5 мл розчину дитизону в чотирьохлористому вуглеці й екстрагують ртуть протягом 5 хв. Екстракцію повторюють ще раз. Дитизонові екстракти збирають у пробірку ємністю 20 мл, приливають 10 мл етанолу, закривають корком й струшують протягом 15-20 с. Потім у пробірку з гомогенізованим екстрактом приливають 0,5 мл олова двохлористого, надягають барботер ртутного фотометра й визначають величину абсорбції ртуті по резонансній лінії 253,7 нм. Паралельно проводять контрольний дослід. Від величини абсорбції проби віднімають величину абсорбції розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У чотири ділильні лійки ємністю по 500 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію та по 0,5 мл азотної кислоти. Потім додають у перші дві ділильні лійки 3,0 і 6,0 мл розчину-4, а в наступні – 3,0 і 6,0 мл розчину-3. Далі поступають таким чином, як описано в розділі «Проведення випробувань», але величину інтенсивності аналізованого розчину вимірюють відносно розчину контрольного досліджу-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість ртуті (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно готуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів ртуті.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст ртуті у розчині проби, мкг. Вміст ртуті в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.1).

Вміст ртуті в пробі розсолу (мкг/л) розраховують за формулою (6.2).

6.2. Визначення кадмію

Вміст кадмію в кухонній солі варіюється від 4,001 до 0,090 мг/кг, у розсолах може досягати 0,095 мг/кг [38].

Кадмій – високотоксична кумулятивна отрута. Вміст кадмію у харчовій кухонній солі, згідно з СанПиН 42-123-40-89 - 86, не повинен перевищувати 0,010 мг/кг [5].

Для визначення кадмію в кухонній солі, розсолах і водах застосовуються спектрофотометричні, полярографічні й атомно-абсорбційні методи, що розрізняються за чутливістю, точністю, експресністю, трудомісткістю, апаратурним оформленням і використовуються для розв'язання різних завдань [5, 137-146].

Для фотометричного визначення кадмію у водах найбільше поширення одержали методи, що засновані на утворенні рожево-червоного ком-

плексу з дитизоном, що екстрагується чотирихлористим вуглецем і хлороформом. Методи відрізняються високою чутливістю порядку 10^{-6} %, але тривалі й трудомісткі [5, 137].

Полярографія у зв'язку з високою чутливістю й доступністю апаратури широко застосовується для визначення мікроелементів у кухонній солі, розсолах і водах [5]. Описано [147] застосування методу диференціально-імпульсної полярографії для аналізу хлориду натрію на вміст кадмію, міді, свинцю й цинку на тлі 0,1 М розчину хлориду натрію на рівні 0,1 - 3,0 мг/кг при величині відносного стандартного відхилення 0,07 - 0,10. Метод дозволяє визначати кадмій, мідь, свинець і цинк, що перебувають тільки в неорганічній формі.

Описаний [4] полярографічний метод визначення свинцю, цинку й кадмію в хлориді натрію й розсолах з використанням екстракції розчином дитизону в хлороформі з наступною реекстракцією соляною кислотою. Межа виявлення – $n \cdot 10^{-6}$ %.

Емісійний спектральний метод у сполученні з концентруванням співосадженням використаний [5] для визначення вмісту свинцю, міді, кадмію, цинку й стронцію в кухонній солі на рівні $n \cdot (10^{-6} - 10^{-4})$ %. Його застосування обмежене впливом елементів з порівняно низькими потенціалами збудження – натрію, калію, магнію, кальцію – на процеси надходження мікроелементів у плазму розряду, а також недостатньою точністю визначення.

Для аналізу кухонної солі, розсолів і вод найбільш зручним є атомно-абсорбційний метод, що має високу чутливість, селективність, точність [150-154].

Висока чутливість неполум'яного атомно-абсорбційного методу дозволяє використовувати його для прямого визначення свинцю, міді, кадмію, цинку й стронцію у мінералізованих водах до 0,010-0,005 мкг/л [150-157].

При прямому неполум'яному атомно-абсорбційному аналізі розсолів (300 г/л) для зниження депресуючого впливу хлориду натрію необхідно робити розведення проби до 0,3 - 3,5 % за хлоридом натрію, введення в якості модифікатора матриці нітрату амонію. Межа виявлення свинцю й кадмію склала відповідно 10,0 і 0,5 мкг/л [154 -157]. На теперішній час в атомно-абсорбційному аналізі переважно використовується полум'яний спосіб атомізації як більш простий, що не потребує висококваліфікованого персоналу та має високу точність та селективність [1].

При аналізі розсолів і інших високомінералізованих вод на вміст свинцю, кадмію, цинку, нікелю прямий неполум'яний атомно-абсорбційний метод поступається полум'яному з попереднім концентруванням за точністю та чутливістю [5]. Для концентрування мікроелементів перед

полум'яним атомно-абсорбційним аналізом використовують різні методи, але найбільше поширення одержала екстракція [158].

При екстракційному концентруванні найчастіше використовуються піролідиндитіокарбамінат амонію, диетилдитіокарбамінат натрію, 8-оксихінолін, дитизон [159]. Серед розчинників особливо широке поширення одержали легко-горючі метилізобутилкетон, бутилацетат, етилацетат, що дозволяють вводити екстракт у полум'я пальника спектрометра, сприяючи тим самим підвищенню чутливості аналізу за рахунок введення додаткового пального й зменшення в'язкості розчину, що подається в пальник спектрометра [160]. Однак метилізобутилкетон, бутилацетат і етилацетат розчинні у воді, тому при екстракційному концентруванні співвідношення органічної й водної фаз обмежено співвідношенням 1:10, а чутливість аналізу не може бути підвищена більше ніж у 10 - 40 разів [159]. При необхідності підвищити чутливість аналізу часто використовують чотирихлористий вуглець і хлороформ, що малорозчинні у воді й дозволяють підвищити ступінь концентрування до 100 разів. Але через погану горючість пряме введення в полум'я екстрактів чотирихлористого вуглецю й хлороформу не представляється можливим, у зв'язку із чим проводять мінералізацію екстрактів: суху мінералізацію або реекстракцію, а в пальник спектрометра розпорошують розчин сухого залишку екстракту в кислоті або реекстракт [151]. У зв'язку з вищевикладеним, авторами запропоновано при екстракційному концентруванні мікроелементів з використанням важко-горючих органічних розчинників застосовувати ультразвукову гомогенізацію екстрактів. Для цього до органічного екстракту приливають рівну кількість бутилацетату з невеликою кількістю ацетону й діють на систему ультразвуком частотою 34-45 кГц, інтенсивністю 1,4-2,0 Вт/см² протягом 1-3 хв. Межа виявлення свинцю, міді й кадмію становить відповідно 2,3, 0,6 і 0,3 мкг/л [161]. Для визначення свинцю, міді й кадмію в кухонній солі Кодексним стандартом передбачений полум'яний атомно-абсорбційний метод з використанням екстракційної системи піролідиндитіокарбамінат амонію – метилізобутилкетон [5]. Екстракційне концентрування мікроелементів у вигляді піролідиндитіокарбамінату у метализобутилкетон проводиться з розчинів кухонної солі з концентрацією хлориду натрію до 200 г/л при рН 4 - 6, однак ступінь витягу міді не перевищує при цьому 83%, що погіршує відтворюваність аналізу. Відносне стандартне відхилення при визначенні міді не більше 0,18, кадмію – 0,13, свинцю – 0,12. Межа виявлення свинцю, міді й кадмію становить 0,01, 0,07 і 0,04 мг/кг відповідно [4]. Недоліками екстракційної системи піролідиндитіокарбамінат амонію – метилізобутилкетон є також необхідність тривалого відстоювання для повного поділу фаз (до 0,5 години) або проведення центрифугування, що збільшує час аналізу. Крім того, недостатня стійкість екстрактів у часі вимагає проведення їхнього аналізу протягом декількох

годин (2-3), що незручно при масових аналізах [159]. Описано [137] застосування для екстракційного концентрування свинцю, міді, кадмію й цинку з вод перед атомно-абсорбційним визначенням інших органічних реагентів, наприклад бензиламіну й пеларгонової кислоти, додециламонію. Але через недостатню доступність широкого поширення вони не одержали. Таким чином, екстракційно атомно-абсорбційні методи визначення дозволяють досягати меж виявлення мікроелементів, близьких до 10^{-6} - 10^{-5} %. Подальше зниження величин меж виявлення пов'язане зі збільшенням коефіцієнта концентрування, що обмежується міцністю комплексних сполук, розчинністю у воді самого органічного розчинника й можливістю його диспергування у великому об'ємі проби. Для аналізу кухонної солі, розсолів і вод атомно-абсорбційна спектроскопія використовується також і в сполученні із сорбційними методами концентрування [148]. Описано методику [148] концентрування мікрокількостей важких металів для наступного атомно-абсорбційного аналізу кухонної солі на рівні 10^{-6} - 10^{-5} % з використанням хелатоутворюючої смоли в Na^+ -формі. Відносне стандартне відхилення, визначення міді, цинку, кобальту, марганцю й заліза відповідно дорівнює 0,08; 0,05; 0,09; 0,15 і 0,11. Сорбційне концентрування забезпечує досягнення високих коефіцієнтів концентрування. Однак на повноту витягу мікроелементів з вод і розсолів впливає присутність різних органічних домішок. Крім того, повний витяг мікроелементів з високомінералізованих вод ускладнено, тому що більші кількості основних компонентів можуть зменшувати абсорбцію мікроелементів [4]. Високих абсолютних коефіцієнтів концентрування досягають при застосуванні співосадження [162]. Співосадження від інших методів концентрування відрізняється також простотою одержання концентрату, малою залежністю ступеня співосадження від мінералізації вод [162]. У якості колекторів застосовують малорозчинні сполуки органічного або неорганічного походження. З неорганічних сполук найбільше поширення знайшли гідроксиди й сульфідні металів, з органічних – різні малорозчинні комплексні сполуки й солі органічних кислот [148, 162]. При концентруванні співосадженням для збільшення коефіцієнтів концентрування рекомендується застосовувати переосадження або комбінувати співосадження з іншими видами концентрування [162]. Для підвищення експресності концентрування співосадженням осади колекторів виділяють флотацією [163]. Однак застосування концентрування на основі співосадження та флотації ускладнює процес концентрування, вимагає значних кількостей колектора, 10 - 100 мг осаду колектора на 100 - 1000 мл об'єму проби; причому як колектори використовуються лише об'ємні пластівчасті осади, розмір частинок яких перевищує діаметр пухирців газу, викликає необхідність введення ряду додаткових реагентів (ПАР, гасителів піни), що збільшує ризик забруднення проби домішками з реагентів [163].

У Центральній лабораторії соляної промисловості для визначення кадмію в кухонній солі й розсолах використовують наступні методи: спектрофотометричний з екстракцією розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці, метод змінно-струмової полярографії з екстракційним концентруванням у вигляді дитизонату в хлороформ і атомно-абсорбційний з екстракційним концентруванням у вигляді діетилдитіокарбамінату в чотирихлористий вуглець або з комбінованим концентруванням співосадженням на двокомпонентному колекторі гідроксиді магнію – карбонаті кальцію з ультразвуковою інтенсифікацією з наступною екстракцією кадмію у вигляді діетилдитіокарбамінату в бутилацетат або метилізобутилкетон. Межі виявлення кадмію по даних методах становлять 0,05 і 0,01 мг/кг відповідно [4, 5]. Застосовується також атомно-абсорбційний метод з електротермічною атомізацією з концентруванням співосадженням на гідроксиді магнію з межею виявлення 0,0001 мг/кг [5].

6.2.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування

Метод заснований на попередньому концентруванні кадмію та наступному його визначенні в отриманому концентраті полум'яним атомно-абсорбційним методом.

Метод призначений для визначення кадмію при його вмісті від 0,001 до 0,050 мг/кг. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Бутилацетат, х.ч.

Буферний розчин, рН 9. Для його приготування три частини розчину цитрату амонію, 500 г/л, змішують із двома частинами 3 N розчину гідроксиду натрію.

Гідроксид натрію, 3 N розчин.

Оксид кадмію, х.ч.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Кислота соляна, ос. ч., розчин густиною 1,19 г/см³ та розчин (1:1).

Кадмій, розчин-1, що містить 1 мг кадмію в 1 мл. Для його приготування 1,1420 г оксиду кадмію розчиняють в 25 мл соляної кислоти (1:1) і розбавляють об'єм розчину бідистильованою водою до 1000 мл.

Кадмій, розчин-2, що містить 10,0 мкг кадмію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл і доведення об'єму розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Кадмій, розчин-3, що містить 1,0 мкг кадмію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Кадмій, розчин-4, що містить 0,10 мкг кадмію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-3 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Метилізобутилкетон, х.ч.

Персульфат амонію, х.ч.

Сульфат магнію, х.ч., 1 М розчин.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин – 200 г/л.

Цитрат амонію, х.ч.

Вуглець чотирихлористий, х.ч.

Етанол - ректифікат.

При вмісті кадмію $\geq 0,02$ мг/кг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 10 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл бідистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити дією ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 10 - 14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділительну лійку ємністю 500 мл, промивають склянку й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 400 мл. Приливають 20 мл буферного розчину. Розчин перемішують і приливають 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію й 5 мл чотирихлористого вуглецю. Екстрагують кадмій протягом 10 хв, після чого зливають екстракт у пробірку із притертим корком. До водної фази приливають знову 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію, 5 мл чотирихлористого вуглецю й повторюють екстракцію. До екстрактів у пробірці приливають 5 мл соляної кислоти (1:1) і реекстрагують кадмій протягом 2 хв.

Паралельно проводять контрольний дослід. Включають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 228,2 нм відповідно до інструкції

з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчину проби щодо розчину контрольного дослідження - 1.

За градувальним графіком визначають вміст кадмію в розчині проби (мкг).

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл приливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім у колби приливають 2,0 і 10,0 мл розчину - 4, а в наступні колби – 3,0 і 6,0 мл розчину - 3. Далі вводять по 1 г персульфату амонію, приливають бідистильованої води до об'єму приблизно 100 мл і по 1 мл сірчаної кислоти, приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин протягом 30 хв. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослідження - 2.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість кадмію (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів кадмію.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кадмію у розчині проби, мкг. Вміст кадмію в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.1).

Вміст кадмію в пробі розсолу (мкг/л) розраховують за формулою (6.2), де V – об'єм мірної колби, мл; Y – об'єм аліквоти розсолу, відібраного для аналізу, мл.

При вмісті кадмію < 0,02 мг/кг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 150 г, зважену з точністю до 0,01, г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, приливають 600 мл бідис-

тильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити дією ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 10 - 14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою і персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин до об'єму приблизно 1000 мл і приливають 5 мл розчину сульфату магнію. Нагрівають розчин до кипіння й з киплячого розчину осаджують гідроксид магнію, доливаючи 15 мл 3 N розчину гідроксиду натрію (при вмісті магнію в кухонній солі більше 0,016% додаток розчину сульфату магнію зайвий).

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектору може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 - 24 кГц, інтенсивністю 1,4 - 3,5 Вт/см² протягом 20 - 25 с.

Дають осаду осісти, зливають прозорий розчин сифоном, частину його відокремлюють від осаду центрифугуванням. Осад розчиняють у нагрітій до 60 - 70 °С соляній кислоті (1:1), доливаючи її по краплях (витрачається приблизно 7-20 мл соляної кислоти, залежно від кількості використуваного колектору). Отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 50 мл, розбавляють бідистильованою водою до об'єму приблизно 30 мл, приливають 3 мл розчину гідроксиду натрію й 5 мл буферного розчину. Отриманий розчин ретельно перемішують, приливають 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію й 5 мл бутилацетату або метилізобутилкетону.

Екстрагують кадмій протягом 10 хв, після чого залишають стояти на 20 хв для поділу фаз і обережно приливають у колбу бідистильовану воду до підняття рівня екстракту майже до верхнього зрізу горлечка колби. Паралельно проводять контрольний дослід.

Включають прилад, набудовують його на аналітичну лінію 228,2 нм відповідно до інструкції з експлуатації і вимірюють величину абсорбції розчину проби щодо розчину контрольного досліду-1.

Після кожного розпилення проби, розпорошують етиловий спирт у кількості 1 - 2 мл. Після закінчення роботи варто промити розпилювач не менше 50 мл етилового спирту. Це необхідно для запобігання розчинення капіляра в бутилацетаті (метилізобутилкетоні).

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів, у конічні колби ємністю 1500 мл уводять по 150 г хлориду натрію і розчиняють у 500 мл води. Потім у колби приливають 2,0 і 10,0 мл розчину - 4, а в наступні – 3,0 і 6,0 мл розчину - 3.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліду - 2.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кадмію (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як і розчини проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів кадмію.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кадмію у розчині проби. Вміст кадмію в пробі кухонної солі (%) та в розсолах (мкг/л) визначають за формулами (6.1) і (6.2) відповідно.

6.2.2. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідиндітіокарбамінату

Метод призначений для визначення кадмію при його вмісті від 0,0001 до 0,008 %. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен - повітря.

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 2 N розчин.

Кислота соляна, ос. ч., розчин 0,1 N і розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч., 0,1 і 0,01 N розчини.

Кадмій, розчин - 1, що містить 1 мг кадмію в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.2.1.

Кадмій, розчин-2, що містить 10,0 мкг кадмію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл і доведення об'єму розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Кадмій, розчин-3, що містить 1,0 мкг кадмію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Кадмій, розчин-4, що містить 0,10 мкг кадмію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-3 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму-розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Метилізобутилкетон, х.ч.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин, 200 г/л.

Піролідиндитіокарбамінат амонію, 1% розчин в етанолі; термін придатності не більше 2,5 годин, при зберіганні в холодильнику зростає до 8 годин.

Етанол-ректифікат.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 25 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл дистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити дією ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 10 - 14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Приливають бідистильовану воду до об'єму приблизно 100 мл і гідроксид натрію до рН 4 (установлюють із використанням рН-метра), розчин переносять у мірну колбу ємністю 250 мл. Приливають 2 мл розчину піролідиндитіокарбамінату амонію й 20 мл метилізобутилкетону. Екстрагують кадмій протягом 5 хв, після чого дають 20 хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно приливають дистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, набудовують його на аналітичну лінію 228,2 нм відповідно до інструкції з експлуатації і вимірюють величину абсорбції розчину проби щодо розчину контрольного дослід-1.

Після кожного розпилення проби розпорошують етиловий спирт у кількості 1 -2 мл. Після закінчення роботи варто промити розпилювач не менш 50 мл етилового спирту. Це необхідно для запобігання розчинення капіляра в метилізобутилкетоні.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів, у конічні колби ємністю 250 мл уводять по 25,00 г хлориду натрію і розчиняють у 150 мл води. Потім у колби приливають 4,0 мл розчину - 4, а в наступні – 3,0; 6,0 і 8,0 мл розчину - 3.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліду - 2.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кадмію (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як і розчини проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів кадмію.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кадмію у розчині проби. Вміст кадмію в пробі кухонної солі (%) та в розсолах (мкг/л) визначають за формулами (6.1) і (6.2) відповідно.

6.2.3. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук, концентруванні кадмію співосадженням на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію – карбонат кальцію й неполум'яному атомно-абсорбційному визначенні кадмію в отриманому концентраті.

Реактиви:

Кислота азотна, х.ч., розчин (1:1).

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Кадмій, розчин-4, що містить 0,1 мкг кадмію в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.2.1.

Кадмій, розчин-5, що містить 0,01 мкг кадмію в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.2.1.

Сульфат магнію, 1 M розчин.

Хлорид кальцію, 1 M розчин.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 150 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, приливають 600 мл бідистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв. При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10 - 14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин приблизно до об'єму 1000 мл і приливають 1 мл розчину сульфату магнію й 5 мл розчину хлориду кальцію. Нагрівають розчин до 80 - 90 °С, приливають 10 мл розчину гідроксиду натрію й 5 мл розчину карбонату натрію (при вмісті магнію в кухонній солі більше 0,016% і кальцію більше 0,13% додавання розчину сульфату магнію й розчину хлориду кальцію зайве). Збовтують суміш протягом 10 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектора може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 - 24 кГц, інтенсивністю 1,4 - 3,5 Вт/см² протягом 20 - 25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве.

Осад дають осісти та відокремлюють від розчину сифонуванням та центрифугуванням. Осад розчиняють у нагрітій до 60 - 70°С азотній кислоті (1:1), доливаючи її по краплях (витрачається приблизно 6-15 мл азотної кислоти залежно від кількості використовуваного колектору). Отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 25 мл і доводять бідистильованою водою до риски. Паралельно проводять контрольний дослід.

Включають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 228,8 нм відповідно до інструкції з експлуатації. Вводять 20 мкл розчину контрольного досліджуваного-1 і встановлюють «нуль» приладу. Попередньо проводять дослідницьку роботу для підбору температурно-часової програми. При використанні атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) з електротермічним атомізатором ЕА-3 рекомендується використовувати таку програму (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Рекомендована програма для використання атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 з електротермічним атомізатором ЕА-3

Стадія аналізу	Режим роботи електротермічного атомізатору		
	Температура, °С	Швидкість підйому температури, °С/с	Витримка при заданій температурі, с
Сушка	130	10	25
Мінералізація	500	150	15
Атомізація	1200	2500	5
Очистка	2000	2500	3

Далі вводять 20 мкл розчину проби та вимірюють абсорбцію проби. На стадії атомізації використовують режим «Газ-стоп». Як захисний газ використовують аргон або гелій х. ч.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл вводять по 150 г хлориду натрію. У них приливають 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 і 10,0 мл розчину - 4.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослідження-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кадмію (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину кадмію.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кадмію у розчині проби, мкг.

Вміст свинцю в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.1). Вміст кадмію в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.2.4. Спектрофотометричне визначення

Метод заснований на розчиненні кухонної солі у воді, руйнуванні органічних сполук, екстракції кадмію розчином дитизону в хлороформі при рН 12 -14, реекстракції кадмію 0,01 N розчином соляної кислоти (при цьому мідь, нікель, кобальт, срібло, ртуть і інші метали, дитизонати яких стійкі в кислотах, залишаються у водній фазі), вторинної екстракції кадмію з лужного середовища (при цьому він відділяється від останніх домішок цинку) і спектрофотометричному визначенні кадмію при довжині хвилі 508 нм. Межа виявлення кадмію 0,02 мг/кг.

Реактиви:

Амоніак водний, очищений ізопієстичною дистиляцією [4].

Дитизон, розчин у чотирьохлористому вуглеці 0,05 і 0,005%. Для приготування розчинів дитизону використовують тільки очищений дитизон. Методика очищення дитизону наведена в розд. 6.1.1.

Гідроксиламін солянокислий. Готують у такий спосіб: 20 г гідроксиламіну солянокислого розчиняють приблизно в 40 мл бідистильованої води. Приливають 1 -2 краплі фенолового червоного й амоніак до переходу забарвлення розчину в рожевий колір і екстрагують важкі метали 10 мл 0,05% розчину дитизону в чотирьохлористому вуглеці. Екстракцію проводять доти, поки розчин дитизону не перестане змінювати забарвлення, після чого його нейтралізують очищеною соляною кислотою до жовтого кольору.

Гідроксид натрію, х.ч., приблизно 3 N розчин. Для його приготування 120 г гідроксиду натрію розчиняють в 900 мл бідистильованої води, нагрівають до кипіння й додають при перемішуванні 100 мл 1 M розчину сульфату магнію. Отриману суміш збовтують протягом 5 хв. Через 1 год прозору рідину зливають сифоном у ділильну лійку ємністю 1500 мл і екстрагують важкі метали 10 мл 0,05% розчину дитизону в чотирьохлористому вуглеці. Екстракцію проводять доти, поки розчин дитизону не перестане змінювати забарвлення. Після цього розчин переносять у поліетиленову посудину.

Кадмій, розчин-4, що містить 0,10 мкг кадмію в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.2.1.

Кислота соляна, розчин 6 M і розчин 1:1. Готують із соляної кислоти очищеною ізопієстичною дистиляцією [5].

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³, двічі перегнана у кварцовому приладі.

Феноловий червоний, 1,0 % спиртовий розчин.

Вуглець чотирьохлористий, очищений перегонкою у кварцовому приладі.

Цитрат амонію, розчин концентрацією 500 г/л. Приготовлений розчин піддають очищенню в такий спосіб. 1000 мл приготовленого розчину цитра-

ту амонію переносять у ділильну лійку ємністю 1500 мл, приливають очищений амоніак до рН 8 - 9 і екстрагують важкі метали 10 мл 0,05% розчину дитизону в чотирихлористому вуглеці. Екстракцію проводять доти, поки розчин дитизону не перестане змінювати забарвлення. Після цього розчин нейтралізують очищеною соляною кислотою до рН 5 - 6 і фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою (1:1) і бідистильованою водою.

Хлорид натрію, 200 г/л. Готують із препарату кваліфікації х.ч. для спектрального аналізу. Приготовлений розчин додатково очищають струшуванням з розчином дитизону. Процес ведуть аналогічно описаному для очищення цитрату амонію.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 10 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці в 150 мл бідистильованої води, приливають 20 мл розчину азотної кислоти.

Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять 1 годину. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділильну лійку ємністю 250 мл.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити дією ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 10 - 14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Змивають склянку й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 100 мл. Приливають 10 мл розчину цитрату амонію, 12 мл гідроксиду натрію й 5 мл розчину гідроксиламіну солянокислого. Розчин перемішують після додавання кожного реактиву, вводять 1 мл розчину фенолового червоного й приливають розчин гідроксиду натрію до появи фіолетового забарвлення розчину, а потім приливають ще 5 мл розчину гідроксиду натрію. Отриманий розчин перемішують і екстрагують кадмій розчином дитизону порціями по 5 мл до припинення зміни кольору, струшуючи в ділильній лійці щораз по 2 хв. Спочатку використовують розчин дитизону концентрацією 0,05%, а потім – 0,005%.

Дитизонові екстракти переносять у ділильну лійку ємністю 250 мл, приливають 50 мл соляної кислоти 0,01 N і реекстрагують кадмій протягом 2 хв. Після поділу шарів зливають реекстракт в іншу ділильну лійку. До водного шару приливають 30 мл соляної кислоти й повторюють

реекстракцію. Реекстракт зливають у ту саму ділильну лійку. До об'єднаного резекстракту приливають 10 мл розчину цитрату амонію, 12 мл гідроксиду натрію й 5 мл гідроксиламіну солянокислого. Розчин перемішують після додавання кожного реактиву, уводять 1 мл розчину фенолового червоного й приливають розчин гідроксиду натрію до появи фіолетового забарвлення розчину, а потім приливають ще 7 мл розчину гідроксиду натрію. Отриманий розчин перемішують і екстрагують кадмій розчином дитизону порціями по 5 мл до припинення зміни кольору, струшуючи в ділильній лійці щораз по 2 хв. Спочатку використовують розчин дитизону концентрації 0,05%, а потім – 0,005%. У зв'язку з тим, що дитизонат кадмію швидко руйнується під дією світла, необхідно збирати його в мірну колбу, установлену в ящик, обклеєний зсередини чорним папером, а зовні – білим. Для збору дитизонатів кадмію використовують мірну колбу ємністю 25 мл. Сумарний об'єм дитизонатів кадмію доводять до риски очищеним чотирихлористим вуглецем і ретельно перемішують. Оптичну густину отриманого розчину вимірюють при довжині хвилі 508 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм відносно чотирихлористого вуглецю. Паралельно проводять контрольний дослід. Від величини абсорбції проби віднімають отримане значення абсорбції контрольного дослід.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл приливають по 50 мл розчину хлориду натрію і по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 і 5,0 мл розчину кадмію - 4, а в наступні – 3,0; 6,0 і 8,0 мл розчину - 3.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід - 2.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кадмію (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як і розчини проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів кадмію.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кадмію у розчині проби. Вміст кадмію в пробі кухонної солі (%) та в розсолах (мкг/л) визначають за формулами (6.1) і (6.2) відповідно.

6.2.5. Полярографічне визначення

Метод заснований на розчиненні кухонної солі у воді, руйнуванні органічних сполук, екстракції кадмію розчином дитизону в хлороформі, реекстракції соляною кислотою й визначенні кадмію полярографічним методом у режимі змінного струму. Межа виявлення кадмію становить 0,01 мг/кг.

Реактиви:

Дитизон, розчин у хлороформі 1 г/л і 0,2 г/л. Готують із очищеного препарату. Методика очищення дитизону наведена в розд. 6.1.1.

Кадмій, розчин-4, що містить 0,10 мкг кадмію в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.2.1.

Кадмій, розчин-5, що містить 0,010 мкг кадмію в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.2.1.

Кислота соляна, ос. ч., розчин 0,2 моль/л.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлорид амонію, х.ч., розчин 250 г/л.

Цитрат натрію, розчин 500 г/л.

Феноловий червоний, 1 % спиртовий розчин.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою 25 г зважують із точністю до 0,001 г; розчиняють у склянці в 250 мл бідистильованої води, приливають 1 мл розчину сірчаної кислоти й вносять близько 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять 30 хв. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділительну лійку ємністю 500 мл. Змивають склянку та фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 400 мл. Приливають 20 мл розчину хлориду амонію й 10 мл розчину цитрату натрію. Розчин перемішують після додавання кожного реактиву, вводять 1 мл розчину фенолового червоного й приливають розчин гідроксиду натрію до появи фіолетового забарвлення, після чого приливають ще 5 мл розчину гідроксиду натрію. Отриманий розчин перемішують і екстрагують кадмій розчином дитизону – порціями по 5 мл до припинення зміни кольору, струшуючи в ділительній лійці щора-

зу по 2 хв. Спочатку використовують розчин дитизону концентрацією 1 г/л, а потім 0,2 г/л.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити дією ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 10 - 14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Дитизонові екстракти переносять у ділильну лійку ємністю 250 мл, приливають 5 мл соляної кислоти (0,2 моль/л) і реекстрагують кадмій протягом 2 хв. Після поділу шарів фільтрують реекстракт у мірну пробірку через фільтр, попередньо промитий соляною кислотою 0,2 моль/л. До водного шару приливають 3 мл соляної кислоти й повторюють реекстракцію. Реекстракт фільтрують у ту ж пробірку, фільтр промивають соляною кислотою та розбавляють об'єм розчину в пробірці до 10 мл.

Вмикають прилад, прогрівають його протягом 30 хв. Налаштовують відповідно до інструкції по експлуатації на зміннострумовий режим із прямокутною формою імпульсу. Регулюють ртутний електрод, що капає, таким чином, щоб період крапання був 3,2 с; встановлюють швидкість зміни потенціалу рівною 1 мВ/с.

Приливають 4 мл реекстракту в електролізер ємністю 5 мл. Пропускають аргон зі швидкістю 10 мл/хв протягом 10 хв або впливають ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю 1,4 - 3,5 Вт/см² протягом 20 - 25 с, після чого записують полярограму при напрузі від -0,6 до -1,0 В відносно даної ртуті.

Далі в електролізер вносять добавку – стандартний розчин кадмію в такій кількості, щоб висота піка на полярограмі приблизно подвоїлася. Добавку варто вносити в малому об'ємі (не більше 0,5 мл, щоб запобігти зміні концентрації фонового електроліту).

Масову частку кадмію (мг/кг) обчислюють за формулою:

$$X = \left[\frac{m_1 \cdot Y \cdot H_1}{(H_2 - H_1) \cdot V} - m_k \right] : m, \quad (6.3)$$

де m – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

m_k – маса кадмію в контрольному розчині, мкг;

m_1 - маса кадмію, що додається перед другим полярографуванням, мкг;

Y - об'єм аліквоти розчину кухонної солі, що аналізується, мл;

V - об'єм розчину солі, що аналізується, мл;

H_1 - висота піка кадмію, отриманого при першому полярографуванні, мм;

H_2 - висота піка кадмію, отриманого при другому полярографуванні, по висоті піків, мм.

H_1 та H_2 вимірюються на полярограмі за допомогою лінійки з точністю до 1 мм.

6.3. Визначення миш'яку

Вміст миш'яку в кухонній солі варіюється від 0,01 до 1,00 мг/кг, у розсолах він може досягати 0,085 мг/кг. Миш'як – токсична отрута. Вміст у харчовій кухонній солі, згідно з СанПіН 42-123-40-89-86, не повинен перевищувати 1,00 мг/кг [38].

Для визначення миш'яку в кухонній солі, водах і розсолах застосовують спектральні, електрохімічні й радіохімічні методи, причому найбільше поширення одержали спектральні методи: калориметрія, спектрофотометрія й атомно-абсорбційна спектроскопія [164-172]. Оскільки вміст миш'яку в даних об'єктах дуже незначний, то, як правило, його попередньо концентрують співосадженням, екстракцією, сорбцією [164]. Одним з найбільш чутливих методів визначення миш'яку є колориметричний метод Гутцайта, заснований на взаємодії миш'яку (III) з воднем у момент його виділення з утворенням арсину й поглинанні його папером, просоченим бромідом або хлоридом ртуті (II). Чутливість методу – 0,5 мкг миш'яку в 50 мл розчину. У зв'язку із впливом хлориду натрію (понад 10 г/л) на утворення арсину, рекомендується попередньо виділяти миш'як співосадженням. Чутливість визначення при цьому зростає до 5 мкг/л. Недоліком методу Гутцайта є низька відтворюваність [164, 166]. Зі спектрофотометричних методів визначення миш'яку одержали поширення ті, що засновані на утворенні гетерополіз'єднань миш'яку, і методи із застосуванням діетилдитіокарбаміна срібла [164].

Визначенню миш'яку у вигляді миш'яково-молібденової сині заважають іони кремнію, фосфору, германію, олова, свинцю, вісмуту, тому миш'як попередньо відокремлюють екстракцією, співосадженням, відгоном у вигляді арсину з наступним поглинанням розчином поглинача. Чутливість методів визначення миш'яку з утворенням миш'яково-молібденової сині перебуває на рівні 0,2-5,0 мг/л. Для одержання відтворюваних результатів необхідно строго дотримуватися умов аналізу, особливо рН утворення гетерополіз'єднань, що є істотним недоліком методу [164, 172].

Спектрофотометричний метод визначення миш'яку з діетилдитіокарбаміном срібла (метод Вашака та Шедивеца) заснований на відгоні миш'яку у вигляді арсину в розчин діетилдитіокарбаміната срібла в хло-

роформі або піридині, що містить моноетаноламін або бруцин, і вимірі оптичної густини комплексу, що утворився, при 520-550 нм. За чутливістю метод Вашака й Шедивеца перевершує метод миш'яково-молібденової сині, за точністю – метод Гутцайта. Чутливість методу становить 0,05 мг/л при об'ємі проби 50 мл [166].

Для підвищення чутливості методу застосовують попереднє концентрування співосадженням, сорбцією, використовують електрогенерацію арсину, змінюють сполуку поглинального розчину, розміри приладу і його окремих частин [164-172].

Об'єднаною Комісією FAO/ВОЗ для визначення миш'яку в продуктах харчування рекомендований спектрофотометричний метод з діетилдитіокарбаміном срібла, що має високу надійність і чутливість [166, 167].

Метод використовується в Кодексовому стандарті Codex Stan 150-2000 для аналізу кухонної солі на вміст миш'яку. З розчину кухонної солі миш'як співосаджують з гідроксидом заліза (III) при рН 8 - 9, відокремлюють осад, розчиняють у соляній кислоті. Відганяють миш'як у вигляді арсину в розчин діетилдитіокарбаміну срібла у хлороформі, оптичну густину отриманого розчину вимірюють при 535 нм. Чутливість методу – $1,8 \cdot 10^{-5} \%$ [4]. Недоліком його є необхідність додаткового введення заліза в розчин солі, тому що для 90% родовищ солі в СНД вміст заліза становить менше 0,0005% [5], що збільшує ризик забруднення аналізованих проб. Крім того, на гідроксиді заліза (III) ступінь співосадження миш'яку (III) досягає 80%. Кількісне співосадження (ступінь співосадження >90%) миш'яку (V) можливо до концентрації хлориду натрію 50 г/л. На гідроксиді магнію кількісне співосадження миш'яку (III і V) можливо до концентрації хлориду натрію 90 г/л [5].

Запропоновано [169] використовувати для концентрування миш'яку співосадження на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію – карбонат кальцію, що дозволяє його концентрувати з розчинів солі з концентрацією хлориду натрію до 100 г/л. Більш висока ефективність двокомпонентного колектора пояснюється тим, що в присутності карбонату кальцію осад гідроксиду магнію виходить більше дрібнодисперсним, тому що часточки карбонату кальцію перешкоджають злипанню й укрупненню часточок гідроксиду магнію [4].

Ступінь співосадження миш'яку досягає максимального значення 92,5% при співвідношенні гідроксид магнію – карбонат кальцію 1 : (3-5), кількості колектора не менше 5 ммоль/л і часу контакту осаду з розчином не менше 10 хв. При підвищенні температури (під час відсутності струшування) ступінь співосадження миш'яку підвищується [5].

Запропоновано для підвищення ступеня співосадження миш'яку використовувати вплив ультразвуку в момент осадження осаду колектора.

Вплив ультразвуку частотою 18 -24 кГц, інтенсивністю 1,4 -2,5 Вт/см² протягом 20 - 25 с дозволяє підвищити ступінь співосадження миш'яку з 92,5 до 98,0%. При цьому кількість колектора може бути зменшена з 5 до 1 ммоль/л [169]. Межа виявлення миш'яку спектрофотометричним методом становить 0,03 мг/кг, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,05 при $n = 6$, $p = 0,95$ [168]. Для зниження межі виявлення миш'яку до 0,002 мг/кг рекомендується використовувати атомно-абсорбційний метод з генерацією гідридів, але точність визначення при цьому трохи погіршується, відносне стандарт відхилення становить 0,09 - 0,12 при $n = 6$, $p = 0,95$ [5].

6.3.1. Спектрофотометричне визначення з ультразвуковою інтенсифікацією пробопідготовки

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук миш'яку впливом ультразвукових коливань, концентруванні миш'яку співосадженням на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію – карбонат кальцію та визначенні миш'яку в отриманому концентраті спектрофотометричним методом з діетилдитіокарбамінатом срібла.

Реактиви:

Ацетон, х.ч.

Ацетат свинцю, х.ч.

Діетилдитіокарбамінат срібла, поглинальний розчин у хлороформі. Для його приготування в розчин, що містить 1,7 г нітрату срібла в 100 мл дистильованої води, повільно, при перемішуванні, приливають (при температурі не вище 10°C) до розчину, що містить 2,3 г діетилдитіокарбаміната натрію в 100 мл води. Лимонно-жовтий осад діетилдитіокарбаміната срібла фільтрують на лійці Бюхнера й ретельно промивають водою з декількома краплями 0,3 N соляної кислоти до зникнення реакції на срібло. Осад подрібнюють, промивають 10 мл ацетону, охолодженого до температури не вище 10 °С, та висушують в ексікаторі в темному місці.

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Йодид калію, 5% розчин.

Карбонат натрію, 1 M розчин.

Кислота соляна, ос. ч., густиною 1,19 г/см³ і розчин (1:1).

Миш'як, розчин-1, що містить 100 мкг миш'яку в 1 мл. Для його приготування 0,1320 г As₂O₃ розчиняють в 10 мл 1 N розчину гідроксиду натрію, приливають 10 мл 1 N розчину сірчаної кислоти й розбавляють бідистильованою водою до 1000 мл.

Миш'як, розчин-2, що містить 1 мкг миш'яку в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 1000 мл і доводять об'єм розчину бідистильованою водою до риски.

Моноетаноламін, х.ч.

Нітрат срібла, х.ч.

Поглиналильний розчин. Для його приготування розчиняють 0,2 г діетилдитіокарбамінату срібла в 100 мл хлороформу, у який попередньо доданий 1 мл моноетаноламіну або 1 г гексаметилентетрааміну (уротропіну).

Скляна вата, просочена розчином нітрату свинцю (50 г/л) і висушена.

Хлорид магнію, 1 М розчин.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 100 г/л.

Хлорид кальцію, 1 М розчин.

Хлорид олова (II), 40% розчин.

Цинк, що не містить миш'яку, гранульований.

Проведення випробування

1000 мл розчину кухонної солі (100 г/л) обробляють ультразвуковими коливаннями частотою 18 -44 кГц, інтенсивністю не менше 4 Вт/см² протягом 20-25 с.; потім приливають 2,5 мл 1 М розчину хлориду магнію, 1 мл 1 М розчину хлориду кальцію (при вмісті в кухонній солі магнію більше 0,004%, а кальцію більше 0,025%, введення солей кальцію й магнію зайве). Осаджують карбонат кальцію й гідроксид магнію, доливаючи 1 мл 1 М розчину карбонату натрію та 3 М гідроксид натрію до рН 12-13. Систему піддають впливу ультразвуку частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 1,4-2,5 Вт/см² протягом 20-25 с. Дають осаду осісти, відокремлюють його від розчину декантацією й центрифугуванням, розчиняють в 5 мл соляної кислоти (1:1), переносять розчин у колбу приладу для визначення миш'яку, приливають 15 мл соляної кислоти густиною 1,19 г/см³, 6 мл 15% розчину йодиду калію й 0,5 мл 40% розчину хлориду олова (II), суміш ретельно перемішують і витримують 15 хв. Потім вносять 5 г цинку, приєднують подовжувач, кінець якого опускають у розчин діетилдитіокарбамінату срібла в хлороформі. Пропускають водень протягом 1 год і вимірюють оптичну густина поглинального розчину при 520 нм відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл наливають по 1000 мл розчину хлориду натрію. Потім у колби приливають 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 і 15,0 мл розчину-2.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліду-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст миш'яку у розчині проби, мкг.

Вміст миш'яку в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою:

$$X = \frac{m}{n}, \quad (6.4)$$

де m – вміст миш'яку в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

Вміст миш'яку в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.3.2. Спектрофотометричне визначення з руйнуванням органічних сполук хімічним окиснюванням

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук миш'яку кип'ятінням з персульфатом амонію в кислому середовищі, концентруванні миш'яку співсаженням на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію – карбонат кальцію й визначенні миш'яку в отриманому концентраті спектрофотометричним методом з діетилдитіокарбамінатом срібла.

Реактиви:

Ацетон, х.ч.

Ацетат свинцю, х.ч.

Діетилдитіокарбамінат срібла, поглинальний розчин у хлороформі.

Приготування описане в розд. 6.3.1.

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Йодид калію, 15% розчин.

Карбонат натрію, 1 M розчин.

Кислота соляна, ос. ч., густиною 1,19 г/см³ і розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Миш'як, розчин-2, що містить 1 мкг миш'яку в 1 мл, приготування описане в розд. 6.3.1.

Моноетаноламін, а.

Нітрат срібла, х.ч.

Персульфат амонію, х.ч.

Скляна вата, просочена розчином нітрату свинцю (150 г/л) і висушена.

Хлорид магнію, 1 М розчин.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 100 г/л.

Хлорид кальцію, 1 М розчин.

Хлорид олова (II), 40% розчин.

Цинк, що не містить миш'яку, гранульований.

Проведення випробування

Наважку кухонної солі масою 100 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1000 мл, приливають 600 мл дистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і отриманий розчин кип'ятять 30 хв. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять. Далі приливають 25 мл 1 М розчину хлориду магнію, 1 мл 1 М розчину хлориду кальцію (при вмісті в кухонній солі магнію >0,004%, а кальцію більше 0,025% введення солей кальцію й магнію зайве). Осаджують карбонат кальцію і гідроксид магнію, доливаючи 1 мл 1 М розчину карбонату натрію та 3 М гідроксид натрію до рН 12-13. Отриману суміш збовтують протягом 10 хв. Дають осад осісти, відокремлюють його від розчину декантацією й центрифугуванням, розчиняють в 5 мл соляної кислоти (1:1), переносять розчин у колбу приладу для визначення миш'яку, приливають 15 мл соляної кислоти густиною 1,19 г/см³, 6 мл 15% розчину йодиду калію й 0,5 мл 40% розчину хлориду олова (II), суміш ретельно перемішують і витримують 15 хв. Вносять 5 г цинку, приєднують подовжувач, кінець якого опускають у розчин діетилдитіокарбамінату срібла в хлороформі. Пропускають водень протягом 1 години і вимірюють оптичну густину поглинального розчину при 520 нм розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл наливають по 1000 мл розчину хлориду натрію. Потім у колби приливають 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 і 15,0 мл розчину-2.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліджуваного-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст миш'яку у розчині проби, мкг.

Вміст миш'яку в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст миш'яку в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.3.3. Спектрофотометричне визначення з використанням бутілпропаміну

Метод заснований на екстракції миш'яку у вигляді діетилдитіокарбамінатного комплексу з наступним визначенням за допомогою бутілпропаміну.

Реактиви:

Аскорбінова кислота, 5% розчин.

Ацетон, х.ч.

Бутілпропамін, ч.д.а., 0,02% розчин.

Діетиловий ефір, х.ч.

Діетилдитіокарбамінова кислота, 1% розчин у хлороформі.

Йодид калію, 20% розчин.

Кислота сірчана, х.ч., 1 N і 8 N розчини.

Молібдат амонію, 0,01 M розчин.

Миш'як, розчин-2, що містить 1 мкг миш'яку в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.3.1.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 200 г/л.

Хлороформ, х.ч.

Проведення випробувань

У хімічну склянку поміщають близько 10 г кухонної солі, зваженої з точністю до 0,01 г, розчиняють в 50 мл бідистильованої води. Нагрівають до 40 - 45°C і приливають 5 мл 8 N сірчаної кислоти, 1,5 мл розчину йодиду калію, 1 мл аскорбінової кислоти. Отриманий розчин залишають

для відновлення миш'яку (V) до миш'яку (III). Потім розчин переливають у ділильну лійку й екстрагують миш'як 5 мл розчину діетилдитіокарбамінової кислоти в хлороформі протягом 2 хв. Екстракцію повторюють ще раз. Екстракти поєднують і двічі промивають 1 N сірчаною кислотою, порціями по 2,5 мл. Потім виливають у маленьку порцелянову чашку й додають 3 - 5 мл бідистильованої води так, щоб вона розподілилася кільцем по окружності чашки, і випарюють на водяній бані до видалення хлороформу. До сухого залишку приливають 2 мл азотної кислоти й випарюють на водяній бані досуха. Додають до сухого залишку 1,5 мл 8 N сірчаної кислоти, 1,3 мл розчину молібдату амонію, 34 мл бідистильованої води, 0,3 мл розчину бутілпродаміну. Отриманий розчин ретельно перемішують і залишають на 10 хв. Далі переносять в ділильну лійку ємністю 100 мл. Потім до розчину приливають 7 мл діетилового ефіру й струшують протягом 1 хв. Після поділу рідин ефірний шар і флотовану плівку сполуки миш'яку відокремлюють від водної фази і двічі промивають від надлишку барвника невеликим об'ємом бідистильованої води. До ефірного шару приливають 2 мл ацетону та перемішують. Оптичну густину отриманого ефіро-ацетонового розчину вимірюють при довжині хвилі 500 нм відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У 5 хімічних склянок наливають по 50 мл розчину хлориду натрію, а потім приливають 1,0; 2,0; 3,0, 5,0 і 10,0 мл розчину-2. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст миш'яку у розчині проби, мкг.

Вміст миш'яку в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст миш'яку в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.4. Визначення свинцю

Вміст свинцю в кухонній солі варіюється від 0,07 до 2,00 мг/кг, у розсолах він може досягати 3,5 мг/кг [38].

Свинець – токсичний елемент, його вміст у харчовій кухонній солі не повинен перевищувати, згідно з СанПін42-123- 40-89-86, 2,00 мг/кг [4, 5].

Для визначення свинцю в кухонній солі й розсолах застосовуються спектрофотометричні, полярографічні та атомно-абсорбційні методи, що розрізняються за чутливістю, точністю, експресністю, трудомісткістю, апаратурним оформленням й у зв'язку з цим використовуються для розв'язання різних завдань [148, 173-180]. Частина інформації з визначення свинцю у зв'язку з поелементним характером викладу матеріалу наведена нами в розд. 6.2 і 6.5.

Запропонований [173] спектрофотометричний метод визначення домішок свинцю в розчині хлориду натрію з концентрацією до 2 моль/л заснований на вимірі хлоридних комплексів свинцю при довжині хвилі 260 нм. Межа виявлення $4,0 \cdot 10^{-4}$ %, відносне стандартне відхилення перевищує 0,15, тому що на цій довжині хвилі поглинають хлоридні комплекси міді (II), вісмуту (III) і талію (I). Для підвищення точності методу рекомендовано відокремлювати домішки, що заважають, екстракцією розчином дитизону в хлороформі [148].

Для визначення свинцю у водах запропоновано значну кількість органічних реагентів [4], однак досить селективного органічного реагенту немає. Найбільше поширення одержали фотометричні методи визначення свинцю з дитизоном, арсазеном і сульфарсазеном [122]. Чутливість цих методів не перевищує 0,05 мкг/мл; застосування комбінованого концентрування дозволяє підвищити чутливість аналізу до декількох мкг/л [173].

У зв'язку з відсутністю досить селективних реагентів на свинець, найбільше поширення одержав атомно-абсорбційний метод як у полум'яному, так і в неполум'яному варіантах. Залежно від вмісту свинцю рекомендуємо використовувати наступний комплекс методик атомно-абсорбційного визначення:

1) неполум'яний атомно-абсорбційний метод з концентруванням співосадженням, межа виявлення 0,0005 мг/кг, $S_r < 0,095$ для $n = 6$, $p = 0,95$ [4];

2) полум'яний атомно-абсорбційний метод з екстракційним концентруванням:

– у вигляді піролідитіокарбамінату в метилізобутилкетон, межа виявлення 0,07 мг/кг, $S_r < 0,075$ для $n = 6$, $p = 0,95$;

– у вигляді діетилдитіокарбамінату в чотирихлористому вуглецю, межа виявлення 0,03 мг/кг, $S_r < 0,064$ для $n = 6$, $p = 0,95$ [5];

3) полум'яний атомно-абсорбційний метод з комбінованим концентруванням: співосадження на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію – карбонат кальцію з ультразвуковою інтенсифікацією концентрування співосадженням з наступною екстракцією свинцю у вигляді діетилдитіокарбамінату в бутилацетат або метилізобутилкетон, межа виявлення 0,004 мг/кг, $S_r < 0,084$ для $n = 6$, $p = 0,95$ [148].

У Центральній лабораторії соляної промисловості для визначення свинцю в кухонній солі й розсолах використовують також і спектрофотометричний метод з екстракцією розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці при рН 8,5-9,0 з наступною реекстракцією соляною кислотою й визначенням з використанням сульфарсазену. Метод відрізняється тривалістю, трудоемністю, що пов'язано з необхідністю ретельного очищення реактивів через високу чутливість дитизону. Межа виявлення свинцю – 0,01 мг/кг. Застосовується також метод перемінно-струмової полярографії з екстракційним концентруванням у вигляді дитизонату в хлороформі, межа виявлення методу – 0,001 мг/кг.

6.4.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування

Метод заснований на концентруванні свинцю з наступним його визначенням в отриманому концентраті полум'яним атомно-абсорбційним методом. Метод призначений для визначення свинцю при його вмісті від 0,004 до 2,0 мг/кг. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен – повітря.

Реактиви:

Буферний розчин, рН 9. Для його приготування 3 частини розчину цитрату амонію з концентрацією 500 г/л змішують із двома частинами гідроксиду натрію, 3 N.

Бутилацетат, х.ч.

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Діетилдитіокарбамінат натрію, 3% розчин.

Карбонат натрію, 3 N розчин.

Кислота азотна, густиною 1,40 г/см³.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Кислота соляна, ос. ч., розчин густиною 1,19 г/см³ і розчин (1:1).

Метилізобутилкетон, х.ч.

Нітрат свинцю, х.ч.

Персульфат амонію, х.ч.

Свинець, розчин-1, що містить 1 мг свинцю в 1 мл. Для його приготування 1,5385 г нітрату свинцю розчиняють в 200 мл бідистильованої води,

додають 1,5 мл азотної кислоти та розбавляють бідистильованою водою до 1000 мл.

Свинець, розчин-2, що містить 10 мкг свинцю в 1 мл. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл і доводять його об'єм бідистильованою водою до риски.

Свинець, розчин-3, що містить 1,0 мкг свинцю в 1 мл. Для приготування відбирають 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Сульфат магнію, 1 М розчин.

Хлорид кальцію, 1 М розчин.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 200 г/л.

Вуглець чотирихлористий, х.ч.

Цитрат амонію, 500 г/л.

При вмісті свинцю більше 0,2 мг/кг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 12 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл дистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10 -14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділительну лійку ємністю 500 мл, змивають склянку й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 400 мл. Приливають 20 мл буферного розчину. Розчин перемішують і приливають 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію та 5 мл чотирихлористого вуглецю. Екстракують свинець протягом 10 хв, після чого зливають екстракт у пробірку з притертим корком. До водної фази приливають знову 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію та 5 мл чотирихлористого вуглецю і повторюють екстракцію. До екстрактів у пробірці приливають 5 мл соляної кислоти (1:1) і реекстракують свинець протягом 2 хв. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 283,3 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчину проби відносно розчину контрольного досліджу-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім приливають по 2,5 і 10,0 мл розчину-3, а в наступні колби – 2,0 і 3,0 мл розчину-2. Далі вводять по 1 г персульфату амонію, приливають бідистильовану воду до об'єму приблизно 100 мл і по 1 мл сірчаної кислоти, приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин протягом 30 хв. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліджу-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості свинцю (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст свинцю у розчині проби, мкг.

Вміст свинцю в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4), де m – вміст свинцю в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг.

Вміст свинцю в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

При вмісті свинцю менше 0,2 мг/кг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 150 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, приливають 600 мл бідистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин приблизно до об'єму 1000 мл і приливають 1 мл розчину сульфату магнію й 5 мл розчину хлориду кальцію. Нагрівають розчин до 80-90 °С, приливають 10 мл розчину гідроксиду натрію й 5 мл розчину карбонату натрію (при вмісті магнію в кухонній солі більше 0,016% і кальцію більше 0,13% додавання розчину сульфату магнію й розчину хлориду кальцію зайве). Збовтують суміш протягом 10 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектора може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве.

Осаду дають осісти. Зливають прозорий розчин сифоном, а залишок відокремлюють від осаду центрифугуванням. Осад розчиняють у підігрітій до 60-70° С соляній кислоті (1:1), доливаючи її по краплях (витрачається приблизно 4-20 мл соляної кислоти залежно від кількості використуваного колектора). Отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 50 мл, розбавляють бідистильованою водою до об'єму приблизно 30 мл, приливають 3 мл розчину гідроксиду натрію та 5 мл буферного розчину. Отриманий розчин ретельно перемішують, приливають 1 мл розчину діетилдітіокарбамінату натрію й 5 мл бутилацетату або метилізобутилкетону. Екстрагують свинець протягом 10 хв, після чого розчин залишають стояти на 20 хв для поділу фаз і обережно приливають у колбу бідистильовану воду до підняття рівня екстракту майже до верхнього зрізу горлечка колби. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, набудовують його на аналітичну лінію 283,3 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчину проби відносно розчину контрольного дослід-1.

Після кожного розпилення проби розпорошують етиловий спирт у кількості 1-2 мл. По закінченні роботи варто промити розпилювач не менше ніж 50 мл етилового спирту для запобігання розчинення капіляра в бутилацетаті (метилізобутилкетоні).

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл уводять по 150 г хлориду натрію. Потім приливають 2,5 і 10,0 мл розчину-3, а в наступні – 2,0 і 3,0 мл розчину-2.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослідження-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість свинцю (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст свинцю у розчині проби, мкг.

Вміст свинцю в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст свинцю в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.4.2. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідиндитіокарбамінату

Метод призначений для визначення свинцю при його вмісті від 0,2 до 4,0 мг/кг. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен – повітря.

Реактиви:

Бутилацетат, х.ч.

Гідроксид натрію, х.ч., 2 N розчин.

Кислота соляна, ос. ч., розчин 0,1 N і розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³, 0,1 N і 0,01 N розчини.

Метилізобутилкетон, х.ч.

Піролідиндитіокарбамінат амонію, 1% розчин в етанолі; термін придатності не більше 2,5 годин, при зберіганні в холодильнику – до 8 годин.

Свинець, розчин-2, що містить 10,0 мкг свинцю в 1 мл. Приготування описано в розд. 6.4.1.

Свинець, розчин-3, що містить 1,0 мкг свинцю в 1 мл. Приготування описано в розд. 6.4.1.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин, 200 г/л.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 25 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл дистильованої води, 1 мл розчину сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Приблизно до об'єму 100 мл приливають дистильовану воду і гідроксид натрію до рН 4 (встановлюють із використанням рН-метра). Розчин переносять у мірну колбу ємністю 250 мл. Приливають 2 мл розчину піролідиндітіокарбамінату амонію й 10 мл метилізобутилкетону. Екстрагують свинець протягом 5 хв, після чого дають 20-хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно приливають дистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби. Вмикають прилад, набудовують його на аналітичну лінію 283,3 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчинів проб відносно розчину контрольного досліджу-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл вводять по 25,00 г хлориду натрію. Потім у них приливають по 5,0 мл розчину-3, а в наступні колби – по 2,0; 6,0 і 10,0 мл розчину-2. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліджу-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості свинцю (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину свинцю.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст свинцю у розчині проби, мкг.

Вміст свинцю в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст свинцю в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.4.3. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук, концентруванні свинцю співосадженням на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію – карбонат кальцію й неполум'яному атомно-абсорбційному визначенні свинцю в отриманому концентраті.

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Кислота азотна, х.ч., розчин (1:1).

Кислота соляна, ос. ч., розчин густиною 1,19 г/см³ і розчин (1:1).

Персульфат амонію, х.ч.

Свинець, розчин-3, що містить 1,0 мкг свинцю в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.4.1.

Свинець, розчин-4, що містить 0,10 мкг свинцю в 1 мл. Для приготування відбирають 10 мл розчину-3 у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину бідистильованою водою до риски.

Сульфат магнію, 1 M розчин.

Хлорид кальцію, 1 M розчин.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 150 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, приливають 600 мл бідистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і отриманий розчин кип'ятять 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин до об'єму приблизно 1000 мл і приливають 1 мл розчину сульфату магнію й 5 мл розчину хлориду кальцію. Нагрівають розчин до 80-90° С та приливають 10 мл розчину гідроксиду натрію та 5 мл розчину карбонату натрію (при вмісті магнію в кухонній солі більше 0,016 % і кальцію більше 0,13% додавання розчину сульфату магнію й розчину хлориду кальцію зайве). Збовтують суміш протягом 10 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектора може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве.

Осаду дають осісти. Зливають прозорий розчин сифоном, а залишок відокремлюють від осаду центрифугуванням. Осад розчиняють у підігрітій до 60-70° С азотній кислоті (1:1), доливаючи її по краплях (витрачається приблизно 6-15 мл азотної кислоти залежно від кількості використovanого колектора). Отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 25 мл, розбавляють бідистильованою водою до риски і ретельно перемішують.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 283,3 нм відповідно до інструкції з експлуатації. Вводять 20 мкл розчину контрольного досліджуваного-1 і встановлюють «нуль» приладу. Попередньо проводять дослідницьку роботу для підбору температурно-часової програми. При використанні атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) з електротермічним атомізатором ЕА-3 рекомендується використовувати таку програму (табл. 6.1).

Далі вводять 20 мкл розчину проби та вимірюють абсорбцію проби. На стадії атомізації використовують режим «Газ-стоп». Як захисний газ використовують аргон або гелій х. ч.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл уводять по 150 г хлориду натрію. До них приливають 5,0 і 8,0 мл розчину-4, а в наступні – 3,0 і 5,0 мл розчину-3.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліджу-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості свинцю (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину свинцю.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст свинцю у розчині проби, мкг.

Вміст свинцю в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст свинцю в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.4.4. Спектрофотометричне визначення

Метод заснований на утворенні при рН 7,0-7,3 сполуки: свинцю із сульфарсазеном (плюмбоном), пофарбованого в жовто-гарячий колір.

Свинець попередньо екстрагується розчином дитизону у чотирихлористому вуглецю при рН 9,2-9,5. Дитизонат свинцю, що утворився, руйнується соляною кислотою. Межа виявлення свинцю становить 0,08 мг/кг.

Реактиви:

Амоніак водний, очищений ізопієстичною дистиляцією [4].

Дитизон, розчин у чотирихлористому вуглецю 0,05 і 0,005%. Для приготування розчинів дитизону використовують тільки очищений дитизон. Методика очищення дитизону наведена у розд. 6.1.1.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³, двічі перегнана у кварцовому приладі.

Калію фероціанід, х.ч., 0,1% розчин.

Кислота соляна, ос. ч., 0,05N розчин. Готовлять із соляної кислоти, очищеної ізопієстичною дистиляцією [4].

Натрій тетраборокислий (бура), 0,05 М розчин.

Свинець, рочин-3, що містить 1,0 мкг свинцю в 1 мл. Приготування описано в розд. 6.4.1.

Сульфарсазен, 0,005% розчин. Готовлять у такий спосіб: 0,0050 г сульфарсазену поміщають у колбу ємністю 100 мл, приливають 20 мл розчину бури, перемішують до повного розчинення й доводять тим же розчином бури до риски.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, 200 г/л. Приготовлений розчин додатково очищають струшуванням з розчином дитизону. Процес ведуть аналогічно описаному для очищення цитрату амонію.

Цитрат амонію, розчин концентрацією 500 г/л. Приготовлений розчин піддають очищенню в такий спосіб. 1000 мл приготовленого розчину цитрату амонію переносять у ділильну лійку ємністю 1500 мл, приливають очищений амоніак до рН 8-9 і екстрагують важкі метали 10 мл 0,05% розчину дитизону в чотирхлористому вуглеці. Екстракцію проводять доти, поки розчин дитизону не перестане змінювати забарвлення. Після цього розчин нейтралізують очищеною соляною кислотою до рН 5 - 6 і фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою (1:1) та бідистильованою водою.

Вуглець чотирхлористий, очищений перегонкою у кварцовому приладі [5].

Феноловий червоний, 1% спиртовий розчин.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 10 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці зі 150 мл бідистильованої води, приливають 20 мл розчину азотної кислоти. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять 1 годину. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділильну лійку ємністю 250 мл.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Змивають склянку й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 100 мл. Приливають 10 мл розчину цитрату амонію,

2-3 краплі фенолового червоного та амоніак до переходу забарвлення розчину з жовтого в рожевий. Отриманий розчин перемішують і приливають 3 мл розчину дитизону в чотирихлористому вуглеці й екстрагують свинець протягом 2 хв. Екстрагування проводять до припинення зміни кольору розчину. Спочатку використовують розчин дитизону концентрації 0,05%, а потім 0,005%. Дитизонові екстракти переносять у ділільну лійку ємністю 50 мл, приливають 5 мл 0,05 N соляної кислоти й реекстрагують кадмій протягом 2 хв. Після поділу шарів зливають реекстракт у мірну колбу ємністю 25 мл. Реекстракцію повторюють, а реекстракти поєднують. До об'єданого реекстракту приливають 2 мл розчину фероціаніду калію, 5 мл розчину бури, 1 мл розчину сульфарсазену, розбавляють бідистильованою водою до 25 мл і ретельно перемішують. Через 30 хв вимірюють оптичну густину отриманого розчину при довжині хвилі 440 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм відносно розчину контрольного дослідю.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У хімічні склянки ємністю 250 мл приливають по 50 мл розчину хлориду натрію, уводять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 і 5,0 мл розчину-3, розбавляють приблизно до 100 мл бідистильованою водою. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослідю-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості свинцю (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину свинцю.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст свинцю у розчині проби, мкг.

Вміст свинцю в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст свинцю в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.4.5. Полярографічне визначення

Метод заснований на розчиненні кухонної солі у воді, руйнуванні органічних сполук, екстракції кадмію розчином дитизону в хлороформі, реекстракції соляною кислотою й визначенні свинцю полярографічним методом у режимі змінного струму. Межа виявлення свинцю становить 0,01 мг/кг.

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 500 г/л. Для його приготування 1250 г препарату розчиняють при безперервному охолодженні у 250 мл бідистильованої води. Переносять у ділільну лійку ємністю 500 мл і струшують протягом 10 хв приблизно з 0,005 моль свіжоосажденої суспензії гідроксиду магнію. Осаду дають осісти й зливають суспензію гідроксиду магнію. Операцію повторюють двічі. Розчин зберігають у фторопластовому посуді в холодильнику не більше 7 діб.

Гідроксид натрію, 100 г/л. Одержують розведенням розчину 500 г/л в 5 разів.

Дитизон, розчин у хлороформі 1 г/л і 0,2 г/л. Готовлять із препарату, очищеного за методикою, викладеною в розд. 6.1.1.

Кислота соляна, ос. ч., розчин 0,2 моль/л і розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч. густиною 1,84 г/см³.

Персульфат амонію, х.ч.

Свинець, розчин-3, що містить 1,0 мкг свинцю в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.4.1.

Суспензія гідроксиду магнію. Готовлять безпосередньо перед використанням розчиненням 102,5 г хлориду магнію в 200 мл бідистильованої води в конічній колбі ємністю 2000 мл. Нагрівають до 80-90°C і вводять 100 мл розчину гідроксиду натрію, 500 г/л, негайно розбавляють отриману суспензію гарячою (70-80°C) бідистильованою водою до об'єму приблизно 100 мл. 1 мл приготовленої суспензії містить 0,005 моль магнію.

Хлорид амонію, розчин концентрації 250 г/л. Для його приготування розчиняють 250 г хлориду амонію в бідистильованій воді, розбавляють об'єм розчину до 1000 мл і приливають амоніак до рН 8-9 (по універсальному лакмусовому папірцю). Екстрагують важкі метали розчином дитизону в хлороформі порціями по 10 мл протягом 2 хв до припинення зміни забарвлення. Спочатку використовують розчин дитизону концентрації 1 г/л, а потім – 0,2 г/л. Екстракти відкидають, а отриманий розчин нейтралізують соляною кислотою до рН 5-6 по індикаторному папірцю й фільтрують через фільтр «біла стрічка», попередньо промитий соляною кислотою (1:1) і бідистильованою водою.

Феноловий червоний, 1 % спиртовий розчин.

Цитрат натрію, розчин 500 г/л. Для його приготування 500 г препарату кваліфікації х.ч. розчиняють у бідистильованій воді, доводять об'єм розчину бідистильованою водою до 1000 мл і очищають розчином дитизону так само, як і розчин хлориду амонію.

Аналіз кухонної солі зі вмістом свинцю менше 2 мг/кг

Наважку кухонної солі масою 25 г зважують із точністю до 0,001 г; розчиняють у склянці в 250 мл бідистильованої води, приливають 1 мл розчину сірчаної кислоти й вносять близько 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять 30 хв. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділильну лійку ємністю 500 мл. Змивають склянку й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 400 мл. Приливають 20 мл розчину хлориду амонію й 10 мл розчину цитрату натрію. Розчин перемішують після додавання кожного реактиву, уводять 1 мл розчину фенолового червоного й приливають розчин гідроксиду натрію до появи фіолетового забарвлення, після чого приливають ще 5 мл розчину гідроксиду натрію. Отриманий розчин перемішують і екстрагують кадмій розчином дитизону – порціями по 5 мл до припинення зміни кольору, струшуючи в ділильній лійці щоразу по 2 хв. Спочатку використовують розчин дитизону концентрацією 1 г/л, а потім 0,2 г/л.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити дією ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Дитизонові екстракти переносять у ділильну лійку ємністю 250 мл, приливають 5 мл соляної кислоти (0,2 моль/л) і реекстрагують кадмій протягом 2 хв. Після поділу шарів фільтрують реекстракт у мірну пробірку через фільтр, попередньо промитий соляною кислотою 0,2 моль/л. До водного шару приливають 3 мл соляної кислоти й повторюють реекстракцію. Реекстракт фільтрують у ту ж пробірку, фільтр промивають соляною кислотою й розбавляють об'єм розчину в пробірці до 10 мл.

Вмикають прилад, прогривають його протягом 30 хв. Налаштовують відповідно до інструкції з експлуатації на зміннострумовий режим із прямокутною формою імпульсу. Регулюють ртутний електрод, що капає, таким чином, щоб період крапання був 3,2 с; установлюють швидкість зміни потенціалу рівною 1 мВ/с.

Приливають 4 мл реекстракту в електролізер ємністю 5 мл. Пропускають аргон зі швидкістю 10 мл/хв протягом 10 хв або впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с, після чого записують полярограму при напрузі від -0,4 до -0,8 В відносно донної ртуті.

Далі в електролізер вносять добавку – стандартний розчин свинцю в такій кількості, щоб висота піка на полярограмі приблизно подвоїлася. Добавку варто вносити в малому об'ємі (не більше 0,5 мл, щоб запобігти зміні концентрації фонового електроліту).

Масову частку свинцю (мг/кг) обчислюють за формулою (6.4), де m_k – маса свинцю в контрольному розчині, мкг; m_1 – маса свинцю, що додається перед другим полярографуванням, мкг; H_1 – висота піка свинцю, отриманого при першому полярографуванні, мм; H_2 – висота піка свинцю, отриманого при другому полярографуванні, по висоті піків, мм.

Аналіз кухонної солі зі вмістом свинцю більше 2 мг/кг

Наважку кухонної солі масою 5 г зважують із точністю до 0,001 г; розчиняють у склянці з 100 мл бідистильованої води, приливають 1 мл розчину сірчаної кислоти й вносять близько 1 г персульфату амонію, приєднують зворотній холодильник і кип'ятять 30 хв. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 100 мл, змивають колбу й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину в колбі до риски.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Вмикають прилад, прогрівають його протягом 30 хв. Налаштовують відповідно до інструкції з експлуатації на зміннострумовий режим із прямокутною формою імпульсу. Регулюють ртутний електрод, що капає, таким чином, щоб період крапання був 3,2 с; установлюють швидкість зміни потенціалу рівною 1 мВ/с.

Приливають 25 мл реекстракту в електролізер ємністю 30 мл. Пропускають аргон зі швидкістю 10 мл/хв протягом 10 хв або впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с, після чого записують полярограму при напрузі від -0,4 до -0,8 В відносно донної ртуті.

Далі в електролізер вносять добавку – стандартний розчин свинцю в такій кількості, щоб висота піка на полярограмі приблизно подвоїлася. Добавку варто вносити в малому об'ємі (не більше 0,5 мл), щоб запобігти зміні концентрації фонового електроліту.

Масову частку свинцю (мг/кг) обчислюють за формулою (6.3).

6.5. Визначення міді

Вміст міді в кухонній солі варіюється від 0,05 до 3,0 мг/кг, у розсолах може досягати 5,0 мг/кг [38].

Мідь відноситься до біоактивних елементів, її вміст у харчовій кухонній солі не повинен перевищувати, згідно з СанПін 42-123- 40-89-86, 3,0 мг/кг [4].

При визначенні міді в кухонній солі й розсолах застосовуються спектрофотометричні, полярографічні й атомно-абсорбційні методи, що мають різну чутливість і використовуються у зв'язку із цим для розв'язання різних завдань [148, 180-182]. На відміну від свинцю та кадмію для визначення міді є ряд селективних реагентів, що визначає досить широке поширення спектрофотометрії поряд з атомно-абсорбційною спектрометрією. Для визначення міді в розсолах і в харчовій кухонній солі, що використовується для засолу риби, запропонований екстракційно-фотометричний метод [148], заснований на екстракції міді розчином діетилдитіокарбамінату свинцю. Метод дозволяє визначати мідь до $1,5 \cdot 10^{-5}\%$.

Для визначення міді в хлориді натрію з межею виявлення $3,0 \cdot 10^{-6}\%$ запропонований [4] фотометричний метод з використанням попереднього концентрування співосадженням на гідроксиді заліза (III) при рН 8,5-9,0. Досліджено співосадження міді на гідроксиді заліза (III) з розчинів хлориду натрію [148]. Показано, що хлорид натрію в концентрації до 1 моль/л не впливає на ступінь співосадження міді з гідроксидом заліза (III), а співосадження протікає за механізмом гідролітичної адсорбції [148].

У роботах [5, 148] описані екстракційно-фотометричні методи визначення міді в природних водах з використанням різних органічних реактивів. Чутливість цих методів 0,005-0,010 мкг/мл.

Метод інверсійної вольтамперометрії використовується для визначення свинцю та міді в хлориді натрію кваліфікації х.ч. і ос. ч. [173]. Як фоновий електроліт використовується розчин хлориду натрію, 100 г/л. Електронакопичення свинцю та міді проводиться протягом 10 хв при -1,0 В. Анодну поляризаційну криву знімають при швидкості 0,4 В/с для свинцю в області потенціалів – 0,45-0,55 В, для міді – 0,25-0,30 В. Метод характеризується високою чутливістю $n \cdot 10^{-6}\%$, але недостатньою відтво-

рюваністю; при визначенні свинцю й міді на рівні $10^{-5}\%$ відносно стандартне відхилення становить 0,15-0,20.

Запропонований [5] метод інверсійної вольтамперометрії для визначення свинцю, міді й талію в природних розсолах з використанням сокристалізації із хлоридом натрію й руйнування органічних речовин ультрафіолетовим опроміненням протягом години; чутливість визначення свинцю, кадмію й талію 0,1; 5,0 і 0,2 мкг/л відповідно, відносно стандартне відхилення – 0,12-0,15. Використання концентрування співосадженням у сполученні з інверсійною вольтамперометрією на ртутно-графітовому електроді дозволяє визначати мідь, свинець, сурму, талій, індій у водах із чутливістю 0,1-1,0 нг в 100 мл розчину [5].

Частина інформації з визначення міді у зв'язку з поелементним характером викладення матеріалу наведена нами у розд. 6.2. і 6.4.

У Центральній лабораторії соляної промисловості для визначення міді в кухонній солі й розсолах використовують наступні методи: спектрофотометричний з діетилдитіокарбамінатом свинцю, метод перемінно-струмової полярографії без попереднього концентрування й з екстракційним концентруванням у вигляді дитизонату в хлороформ і атомно-абсорбційний з екстракційним концентруванням у вигляді діетилдитіокарбамінату в бутилацетат або чотирихлористий вуглець.

6.5.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування

Метод заснований на попередньому концентруванні міді та наступному її визначенні в отриманому концентраті полум'яним атомно-абсорбційним методом. Метод призначений для визначення міді при її вмісті від 0,02 до 3,0 мг/кг. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Буферний розчин, рН 9. Для приготування: три частини розчину цитрату амонію, 500 г/л, змішують із двома частинами гідроксиду натрію, 3 N.

Бутилацетат, х.ч.

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Діетилдитіокарбамінат натрію, 1% розчин.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Кислота соляна, ос. ч., розчин густиною 1,19 г/см³ і розчин (1:1).

Мідь, розчин-1, що містить 1 мг міді в 1 мл. Для його приготування 3,9290 г сульфату міді розчиняють в 200 мл бідистильованої води, додають 1,5 мл сірчаної кислоти й розбавляють бідистильованою водою до 1000 мл.

Мідь, розчин-2, що містить 10 мкг міді в 1 мл, для приготування відбирають 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл і об'єм розчину доводять у колбі бідистильованою водою до риски.

Мідь, розчин-3, що містить 1,0 мкг міді в 1 мл. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл. Доводять об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Метилізобутилкетон, х.ч.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 200 г/л.

Вуглець чотирихлористий, х.ч.

При вмісті міді менше ніж 0,1 мг/кг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 10 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл дистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і отриманий розчин кип'ятять 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у кухонній солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділильну лійку ємністю 500 мл, змивають склянку й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 400 мл. Приливають 20 мл буферного розчину. Розчин перемішують і приливають 1 мл розчину діетилдітіокарбамінату натрію й 5 мл чотирихлористого вуглецю. Екстрагують мідь протягом 10 хв, після чого зливають екстракт у пробірку із притертим корком. До водного шару знову приливають 1 мл розчину діетилдітіокарбамінату натрію та 5 мл чотирихлористого вуглецю й повторюють екстракцію. До екстрактів у пробірці приливають 5 мл соляної кислоти (1:1) і реекстрагують мідь протягом 2 хв. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 324,7 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчину проби відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім приливають по 1,0 і 4,0 мл розчину-3, а в наступні колби – 2,0 і 3,0 мл розчину-2. Далі вводять по 1 г персульфату амонію, приливають бідистильовану воду до об'єму приблизно 100 мл і по 1 мл сірчаної кислоти, приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин протягом 30 хв. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослідження-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість міді (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст міді у розчині проби в мкг.

Вміст міді в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4), де m – вміст міді в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг.

Вміст міді в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

При вмісті міді більше ніж 0,1 мг/кг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 5 г зважують із точністю до 0,001 г; розчиняють у склянці з 50 мл бідистильованої води, приливають 1 мл розчину сірчаної кислоти й вносять близько 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник, кип'ятять 30 хв. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою та бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 100 мл. Промивають колбу й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 50 мл.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розчин перемішують, приливають 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію й 10 мл метилізобутилкетону або бутилацетату. Екстрагують мідь протягом 10 хв, після чого дають 20-хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно приливають дистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся до верхнього зрізу горлечка колби.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 324,7 нм відповідно до інструкції з експлуатації та вимірюють величину абсорбції розчину проби відносно розчину контрольного дослід-1.

Після кожного розпилення проби розпорошують етиловий спирт у кількості 1-2 мл. По закінченні роботи промивають розпилювач не менше ніж 50 мл етилового спирту. Це необхідно для запобігання розчинення капіляра в бутилацетаті (метилізобутилкетоні).

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім приливають по 0,8 і 2,0 мл розчину-3, а в наступні колби – 1,0 і 2,0 мл розчину-2. Далі вводять по 1 г персульфату амонію, приливають бідистильовану воду до об'єму приблизно 100 мл і по 1 мл сірчаної кислоти, приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин протягом 30 хв. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості міді (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів міді.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст міді у розчині проби, мкг.

Вміст міді в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4).

Вміст міді в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.5.2. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук, концентруванні міді співосадженням на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію – карбонат кальцію й неполум'яному атомно-абсорбційному визначенні міді в отриманому концентраті.

Реактиви:

Кислота азотна, х.ч., розчин (1:1).

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Мідь, розчин-4, що містить 0,1 мкг міді в 1 мл. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-3 (див. розд. 6.5.1) у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Сульфат магнію, 1 M розчин.

Хлорид кальцію, 1 M розчин.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 150 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, приливають 600 мл бідистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв. При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі та калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-випарної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин приблизно до об'єму 1000 мл і приливають 1 мл розчину сульфату магнію та 5 мл розчину хлориду кальцію. Нагрівають розчин до 80-90 °С, приливають 10 мл розчину гідроксиду натрію та 5 мл розчину карбонату натрію (при вмісті магнію в кухонній солі більше 0,016% і кальцію більше 0,13% додавання розчину сульфату магнію й розчину хлориду кальцію зайве). Збовтують суміш протягом 10 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектору може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве.

Осаду дають осісти і відокремлюють від розчину сифонуванням та центрифугуванням. Осад розчиняють у нагрітій до 60-70°C азотній кислоті (1:1), доливаючи її по краплях (витрачається приблизно 6-15 мл азотної кислоти залежно від кількості використовуваного колектору). Отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 25 мл і доводять бідистильованою водою до риски. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 324,7 нм відповідно до інструкції з експлуатації. Вводять 20 мкл розчину контрольного дослід-1 і встановлюють «нуль» приладу. Попередньо проводять дослідницьку роботу для підбору температурно-часової програми. При використанні атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) з електротермічним атомізатором ЕА-3 рекомендується використовувати таку програму (табл. 6.1).

Далі вводять 20 мкл розчину проби та вимірюють абсорбцію проби. На стадії атомізації використовують режим «Газ-стоп». Як захисний газ використовують аргон або гелій х. ч.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл вводять по 150 г хлориду натрію. У них приливають 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 і 10,0 мл розчину-4.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість міді (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину міді.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст міді у розчині проби, мкг.

Вміст міді в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст міді в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.5.3. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідиндитіокарбамінату

Метод призначений для визначення міді при вмісті від 0,04 до 4,0 мг/кг. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Бутилацетат, х.ч.

Гідроксид натрію, х.ч., 2 N розчин.

Кислота соляна, ос. ч., розчин 0,1 N і розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³, 0,1 N і 0,01 N розчини.

Метилізобутилкетон, х.ч.

Піролідиндитіокарбамінат амонію, 1% розчин в етанолі; термін придатності не більше 2,5 годин, при зберіганні в холодильнику – до 8 годин.

Мідь, розчин-3, що містить 1,0 мкг міді в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.5.1.

Мідь, розчин-4, що містить 0,10 мкг міді в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.5.1.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин, 200 г/л.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 25 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл дистильованої води, 1 мл розчину сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Приблизно до об'єму 100 мл приливають бідистильовану воду і гідроксид натрію до рН 4 (встановлюють із використанням рН-метра). Розчин переносять у мірну колбу ємністю 200 мл. Приливають 2 мл розчину

піролідиндитіокарбамінату амонію й 10 мл метилізобутилкетону. Екстрагують мідь протягом 5 хв, після чого дають 20 хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно приливають дистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 324,7 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчинів проб відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл вводять по 25,00 г хлориду натрію. Потім у них приливають по 3,0 мл розчину-4, а в наступні колби – по 3,0; 6,0 і 8,0 мл розчину-3. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість міді (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину міді.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст міді у розчині проби, мкг.

Вміст міді в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст міді в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.5.4. Спектрофотометричне визначення з діетилдитіокарбамінатом свинцю

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук, екстракції міді розчином діетилдитіокарбамінату свинцю в чотирихлористому вуглеці. При цьому відбувається заміщення свинцю міддю і утворюється діетилдитіокарбамінат міді, який фарбує шар органічного розчинника у жовтий колір. Реакцію варто проводити при рН 1,0-1,5, тут перешкодити може тіль-

ки вісмут у концентрації понад 30 мкг/л. Однак вісмут у кухонній солі й розсолах практично відсутній (вміст менше $10^{-7}\%$). Межа виявлення міді – 0,1 мг/кг.

Реактиви:

Ацетат свинцю, х.ч.

Діетилдитіокарбамінат свинцю, розчин у чотирихлористому вуглеці. Для його приготування в ділильну лійку ємністю 500 мл поміщають 50-100 мл бідистильованої води, додають 0,1 г ацетату свинцю х.ч. і перемішують до повного його розчинення. Вводять 20 мл розчину, що містить 0,1 г діетилдитіокарбамінату натрію. Утвориться осад діетилдитіокарбамінату свинцю білого кольору. Приливають 250 мл чотирихлористого вуглецю й отриману суміш струшують до повного розчинення діетилдитіокарбамінату свинцю. Водний шар відкидають, а органічний фільтрують через попередньо промитий соляною кислотою (1:1) і бідистильованою водою фільтр «синя стрічка» в мірну колбу ємністю 500 мл. Розбавляють об'єм розчину чотирихлористим вуглецем до риски. Отриманий розчин ретельно перемішують і переносять у суху склянку з темного скла. Термін зберігання розчину – 3 місяці.

Діетилдитіокарбамінат натрію, х.ч.

Кислота соляна ос.ч., розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч., розчин густиною 1,84 г/см³.

Мідь, розчин-3, що містить 1,0 мкг міді в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.5.1.

Персульфат амонію, х.ч.

Вуглець чотирихлористий, х.ч.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 10 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл бідистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі та калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділильну лійку ємністю 250 мл, змивають склянку і фільтр бідистильованою водою та розбавляють об'єм розчину приблизно до 200 мл. Приливають

соляну кислоту (1:1) до рН 1,0-1,5. Розчин перемішують і приливають 10 мл розчину діетилдитіокарбамінату свинцю в чотирьохлористому вуглеці. Екстрагують мідь протягом 4 хв, після чого швидко зливають екстракт у кювету спектрофотометра з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм і вимірюють оптичну густину отриманого розчину при довжині хвилі 430 нм відносно чотирьохлористого вуглецю. Паралельно проводять контрольний дослід. Від величини абсорбції проби віднімають отримане значення абсорбції контрольного дослід.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У хімічні склянки ємністю 250 мл приливають по 50 мл розчину хлориду натрію, вводять 2,0; 5,0; 8,0; 14,0 та 20,0 мл розчину міді-3, розбавляють приблизно до 100 мл бідистильованою водою. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість міді (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст міді у розчині проби, мкг.

Вміст міді в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст міді в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.5.5. Полярграфічне визначення

Метод заснований на розчиненні кухонної солі у воді, руйнуванні органічних сполук, екстракції міді розчином дитизону в хлороформі, реекстракції соляною кислотою й визначенні міді полярграфічним методом у режимі змінного струму. Межа виявлення міді становить 0,2 мг/кг.

Реактиви

Гідроксид натрію, х.ч., 100 г/л.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Кислота соляна, ос.ч., розчин 0,2 моль/л.

Мідь, розчин-3, що містить 1,0 мкг міді в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.5.1.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлорид амонію, х.ч., розчин концентрації 250 г/л.

Цитрат натрію, розчин 500 г/л.

Феноловий червоний, 1% спиртовий розчин.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою 5 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці в 100 мл бідистильованої води, приливають 1 мл розчину сірчаної кислоти й вносять близько 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ячать розчин 30 хв. Остудивши, фільтрують його через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою у мірну колбу ємністю 100 мл, змивають колбу й фільтр бідистильованою водою та доводять об'єм розчину в колбі до риски.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Вмикають прилад, прогрівають його протягом 30 хвилин. Налаштовують відповідно до інструкції з експлуатації на зміннострумовий режим із прямокутною формою імпульсу. Регулюють ртутний електрод, що капає, таким чином, щоб період крапання був 3,2 с; встановлюють швидкість зміни потенціалу рівною 1 мВ/с.

Приливають 25 мл розчину, що аналізується, в електролізер ємністю 30 мл. Пропускають аргон зі швидкістю 10 мл/хв протягом 10 хв або впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с, після чого записують полярограму при зміні потенціалу від -0,4 до -0,8 В відносно донної ртуті.

Далі в електролізер вносять добавку – стандартний розчин міді в такій кількості, щоб висота піка на полярограмі приблизно подвоїлася. Добавку варто вносити в малому об'ємі (не більше 0,5 мл, щоб запобігти зміні концентрації фонового електроліту).

Масову частку міді (мг/кг) обчислюють за формулою:

$$X = \left[\frac{m_1 \cdot V_0 \cdot H_1}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - m_k \right] : m, \quad (6.5)$$

де m – маса наважки солі в перерахунку на суху речовину, г;

m_k – маса міді в контрольному розчині, мкг;

m_1 – маса міді, що додається перед другим полярографуванням, мкг;

V_0 – об'єм мірної колби, мл;

V_1 – об'єм розчину солі, що аналізується, мл;

H_1 – висота піка міді, отриманого при першому полярографуванні, мм;

H_2 – висота піка міді, отриманого при другому полярографуванні, по висоті піків, мм.

H_1 та H_2 вимірюються на полярограмі за допомогою лінійки з точністю до 1 мм.

6.6. Визначення цинку

Вміст цинку в кухонній солі варіюється від 0,1 до 9,0 мг/кг, у розсолах може досягати 20,0 мг/кг [38].

Цинк відноситься до біоактивних елементів, його вміст у харчовій кухонній солі не повинен перевищувати, згідно з СанПін 42-123- 40-89-86, 3,0 мг/кг [4].

При визначенні цинку в кухонній солі й розсолах застосовуються спектрофотометричні, полярографічні й атомно-абсорбційні методи, що мають різну чутливість і використовуються у зв'язку із цим для рішення різних завдань [64, 183, 184]. Запропоновано для визначення цинку в розсолах використовувати фотометричний метод, заснований на екстракції цинку розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці. Чутливість методу 10^{-6} % [5].

Частина інформації з визначення цинку у зв'язку з поелементним характером викладу матеріалу наведена нами в розд. 6.2, 6.4 і 6.5.

У Центральній лабораторії соляної промисловості для визначення цинку в кухонній солі й розсолах використовують метод змінно-струмової полярографії без попереднього концентрування й атомно-абсорбційний з екстракційним концентруванням у вигляді діетилдитіокарбамінату в бутилацетат. Межі виявлення цинку по даних методиках становлять 0,5 і 0,1 мг/кг відповідно.

Для зниження меж визначення цинку атомно-абсорбційним методом використовують екстракцію у вигляді діетилдитіокарбамінату в чотирихлористий вуглець або комбіноване концентрування співосадження на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію-карбонат кальцію з ультразвуковою інтенсифікацією концентрування співосадженням з наступною екстракцією цинку у вигляді діетилдитіокарбамінату в бутилацетат або метилізобутилкетон, а також електротермічний варіант методу з концентруванням співосадженням на гідроксиді магнію [64].

Межі виявлення цинку відповідно дорівнюють 0,2; 0,03 за $3,2 \cdot 10^{-3}$ мг/кг.

6.6.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування

Метод заснований на попередньому концентруванні цинку з наступним його визначенням в отриманому концентраті полум'яним атомно-абсорбційним методом. Метод призначений для визначення цинку при

його вмісті більше 0,1 мг/кг. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Буферний розчин, рН 9. Для його приготування 3 частини розчину цитрату амонію з концентрацією 250 г/л змішують із двома частинами гідроксиду натрію, 3N.

Бутилацетат, х.ч.

Діетилдитіокарбамінат натрію, 3% розчин.

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Кислота соляна, ос. ч., розчин (1:1).

Кислота сірчана густиною 1,84 г/см³.

Метилізобутилкетон, а.

Персульфат амонію, х.ч.

Вуглець чотирихлористий, х.ч.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 200 г/л.

Цинк, розчин-1, що містить 0,1 мг цинку в 1 мл. Для його приготування 0,100 г металевого цинку розчиняють в 20 мл соляної кислоти 1:1 і розбавляють бідистильованою водою до 1000 мл.

Цинк, розчин-2, що містить 10 мкг цинку в 1 мл. Для приготування відбирають 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм бідистильованою водою до риски.

Цинк, розчин-3, що містить 1,0 мкг цинку в 1 мл. Для приготування відбирають 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Цитрат амонію, 250 г/л.

При вмісті цинку менше ніж 0,1 мг/кг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 10 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл бідистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у ділильну лій-

ку ємністю 500 мл, змивають склянку й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину приблизно до 400 мл. Приливають 20 мл буферного розчину. Розчин перемішують і приливають 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію та 5 мл чотирихлористого вуглецю. Екстрагують цинк протягом 10 хв, після чого екстракт зливають у пробірку із притертим корком. До водної фази знову приливають 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію та 5 мл чотирихлористого вуглецю й повторюють екстракцію. До екстрактів у пробірці приливають 5 мл соляної кислоти та реекстрагують цинк протягом 2 хв. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 213,9 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчину проби відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім приливають 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл розчину-3. Далі вводять по 1 г персульфату амонію, приливають бідистильовану воду до об'єму приблизно 100 мл і по 1 мл сірчаної кислоти, приєднують зворотній холодильник, кип'ятять отриманий розчин протягом 30 хв. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість міді (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину цинку.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст цинку у розчині проби, мкг.

Вміст цинку в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4), де m – вміст цинку в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг.

Вміст цинку в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

При вмісті цинку більше ніж 0,1 мг

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 5 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці з 50,0 мл бідистильованої води, приливають 1 мл розчину сірчаної кислоти та вносять приблизно 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять розчин 30 хв. Остудивши, фільтрують його через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою і бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 100 мл, змивають колбу і фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину бідистильованою водою приблизно до 50 мл.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розчин перемішують і приливають 10 мл буферного розчину, 1 мл розчину діетилдитіокарбамінату натрію й 10 мл метилізобутилкетону або бутилацетату. Екстрагують цинк протягом 10 хв, після чого дають 20 хвилинну витримку для більш повного поділу фаз.

У колбу обережно приливають бідистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 213,9 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчину проби відносно розчину контрольного досліду-1. Після кожного розпилення проби розпорошують етиловий спирт у кількості 1-2 мл. По закінченні роботи варто промити розпилювач не менше ніж 50 мл етилового спирту. Це необхідно для запобігання розчинення капіляра в бутилацетаті (метилізобутилкетоні).

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім приливають 4,0 і 8,0 мл розчину-3, а в наступні колби – 1,0 і 2,0 мл розчину-2. Далі вводять по 1 г персульфату амонію, приливають бідистильовану воду до об'єму приблизно 100 мл і по 1 мл сірчаної кислоти, приєднують зворотній

холодильник, кип'ятять отриманий розчин протягом 30 хв. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості міді (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину цинку.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст цинку у розчині проби, мкг.

Вміст цинку в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4), а у пробі розсолу (мкг/л) – за формулою (6.2).

6.6.2. Неполум'яне атомно-абсорбційне визначення з використанням концентрування співосадженням

Метод заснований на руйнуванні органічних сполук, концентруванні цинку співосадженням на двокомпонентному колекторі гідроксид магнію - карбонат кальцію й неполум'яному атомно-абсорбційному визначенні цинку в отриманому концентраті.

Реактиви:

Кислота азотна, х.ч., розчин (1:1).

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Цинк, розчин-3, що містить 1,0 мкг міді в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.6.1.

Сульфат магнію, 1 M розчин.

Хлорид кальцію, 1 M розчин.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 150 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, приливають 600 мл бідистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв. При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування орга-

нічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин приблизно до об'єму 1000 мл і приливають 1 мл розчину сульфату магнію й 5 мл розчину хлориду кальцію. Нагрівають розчин до 80-90 °С, приливають 10 мл розчину гідроксиду натрію й 5 мл розчину карбонату натрію (при вмісті магнію в кухонній солі більше 0,016% і кальцію більше 0,13% додавання розчину сульфату магнію та розчину хлориду кальцію зайве). Збовтують суміш протягом 10 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектору може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве.

Осаду дають осісти і відокремлюють від розчину сифонуванням та центрифугуванням. Осад розчиняють у нагрітій до 60-70°C азотній кислоті (1:1), доливаючи її по краплях (витрачається приблизно 6-15 мл азотної кислоти залежно від кількості використовуваного колектору). Отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 25 мл і доводять бідистильованою водою до риски. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 213,9 нм відповідно до інструкції з експлуатації. Вводять 20 мкл розчину контрольного дослід-1 і встановлюють «нуль» приладу. Попередньо проводять дослідницьку роботу для підбору температурно-часової програми. При використанні атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) з електротермічним атомізатором ЕА-3 рекомендується використовувати таку програму (табл. 6.1).

Далі вводять 20 мкл розчину проби та вимірюють абсорбцію проби. На стадії атомізації використовують режим «Газ-стоп». Як захисний газ використовують аргон або гелій х. ч.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл вводять по 150 г хлориду натрію. У них приливають 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 і 10,0 мл розчину-3.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного досліджуваного-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість цинку (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину цинку.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст цинку у розчині проби, мкг.

Вміст цинку в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4). Вміст цинку в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.2).

6.6.3. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування у вигляді піролідиндитіокарбамінату

Метод призначений для визначення цинку при його вмісті від 0,1 до 5,0 мг/кг. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 2 N розчин.

Кислота соляна, ос. ч., розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Метилізобутилкетон, х.ч.

Персульфат амонію, х.ч.

Піролідиндитіокарбамінат амонію; 1% розчин в етанолі; термін придатності не більше 2,5 годин, при зберіганні в холодильнику – до 8 годин.

Хлорид натрію, х.ч., розчин 200 г/л.

Цинк, розчин-2, що містять 10,0 мкг цинку в 1 мл, приготування описане в розд. 6.6.1.

Цинк, розчин-3, що містить 1,0 мкг цинку в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.6.1.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 25 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 250 мл, приливають 100 мл бідис-

тильованої води, 1 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв. При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять. Приливають бідистильовану воду до об'єму приблизно 100 мл і гідроксид натрію (або соляну кислоту) до рН 4 (встановлюють із використанням рН-метра), розчин переносять у мірну колбу ємністю 200 мл. Приливають 2 мл розчину піролідиндитіокарбамінату амонію і 10 мл метилізобутилкетону. Екстрагують цинк протягом 5 хв, після чого дають 20-хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно приливають бідистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 213,9 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчинів проб щодо розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 250 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію. Потім приливають 6,0 і 8,0 мл розчину-3, а в наступні колби – 1,0 і 2,5 мл розчину-2. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробування», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість цинку (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується так само, як розчини проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини, готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину цинку.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст цинку у розчині проби, мкг.

Вміст цинку в пробі кухонної солі (мг/кг) визначають за формулою (6.4), а у пробі розсолу (мкг/л) – за формулою (6.2).

6.6.4. Спектрофотометричне визначення

Метод заснований на розчиненні кухонної солі у воді, руйнуванні органічних сполук, екстракції цинку розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці при рН 4,0-5,5 і спектрофотометричному визначенні кадмію при довжині хвилі 535 нм. Метод призначений для визначення цинку від 0,05 до 0,5 мг/кг.

Реактиви:

Амоніак водний, очищений ізопієстичною дистиляцією [64].

Буферний ацетатний розчин з р 4,5. Для його приготування в 250 мл бідистильованої води розчиняють 68 г ацетату натрію. До отриманого розчину приливають рівний об'єм оцтової кислоти (1:7). Буферний розчин очищають струшуванням з розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці до припинення зміни кольору органічного шару.

Дитизон, розчин у чотирихлористому вуглеці 0,05 і 0,005%. Для приготування його розчинів використовують тільки очищений дитизон. Методика очищення дитизону наведена в розд. 6.1.1.

Гідроксид натрію, приблизно 3 N розчин. Для його приготування 120 г гідроксиду натрію, х.ч., розчиняють в 900 мл бідистильованої води, нагрівають до кипіння і додають при перемішуванні 100 мл 1 M розчину сульфату магнію. Отриману суміш збовтують протягом 5 хв. Через 1 год зливають прозору рідину сифоном у ділильну лійку ємністю 1500 мл і екстрагують важкі метали 10 мл 0,05% розчину дитизону в чотирихлористому вуглеці. Екстракцію проводять доти, поки розчин дитизону не перестане змінювати забарвлення. Після цього розчин поміщають у поліетиленову посудину.

Кислота соляна, ос. ч., розчин 6 N і розчин (1:1). Готують із соляної кислоти, очищеної ізопієстичною дистиляцією [64].

Кислота азотна, густиною 1,40 г/см³, двічі перегнана у кварцовому приладі.

Феноловий червоний, 1% спиртовий розчин

Вуглець чотирихлористий, очищений перегонкою, у кварцовому приладі.

Цинк, розчин-3, що містить 1,0 мкг цинку в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.6.1.

Цитрат натрію, 10% розчин, очищений струшуванням з розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 200 г/л. Приготовлений розчин додатково очищають струшуванням з розчином дитизону.

Тіосульфат натрію, 25% розчин, очищений від домішок цинку струшуванням з розчином дитизону в чотирихлористому вуглеці.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 10 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці з 150 мл бідистильованої води, приливають 20 мл розчину азотної кислоти. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять 1 годину. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою і бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 250 мл.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Від приготовленого розчину відбирають у ділильну лійку ємністю 200 мл аліквоту розчину, щоб у ньому містилося від 0,5 до 5,0 мкг цинку (зазвичай 10 мл). До розчину в ділильній лійці приливають соляну кислоту або гідроксид натрію до рН 2,0-3. Далі приливають 5 мл ацетатного буферного розчину, 1 мл розчину тіосульфату натрію і ретельно перемішують. Контролюють рН отриманого розчину за допомогою рН-метра (повинен бути в межах 4,0-5,5). Екстрагують цинк розчином дитизону порціями по 5 мл до припинення зміни кольору, струшуючи в ділильній лійці щоразу по 2 хв. Спочатку використовують розчин дитизону концентрації 0,05%, а потім 0,005%.

Дитизонові екстракти переносять у мірну пробірку і доводять чотирихлористим вуглецем до 15 мл. Оптичну густину отриманого розчину вимірюють при довжині хвилі 535 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм відносно чотирихлористого вуглецю. Паралельно проводять контрольний дослід. Від величини абсорбції проби віднімають отримане значення абсорбції контрольного дослідження.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У хімічні склянки ємністю 250 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію, розбавляють до 150 мл бідистильованою водою, приливають 20 мл розчину азотної кислоти. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять 1 годину. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою і бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 250 мл. Від отриманого розчину відбирають у ділильну лійку ємністю 200 мл і таку ж кількість приготовленого розчину, як у випадку проведення випробування. Потім приливають 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 і 5,0 мл розчину цинку-3,

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. Паралельно проводять контрольний дослід.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості цинку (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення абсорбції, скоректовані відповідно до величини контрольного дослід.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст цинку у розчині проби. Вміст цинку в пробі кухонної солі (%) та в розсолах (мкг/л) визначають за формулами (6.4) і (6.2) відповідно.

6.6.5. Полярографічне визначення

Метод заснований на розчиненні кухонної солі у воді, руйнуванні органічних сполук і визначенні цинку полярографічним методом у режимі змінного струму. Межа виявлення цинку становить 0,2 мг/кг.

Реактиви

Гідроксид натрію, х.ч., 100 г/л.

Кислота соляна, ос. ч., розчин 0,2 моль/л

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлорид амонію, х.ч., розчин 250 г/л.

Цинк, розчин-3, що містить 1,0 мкг цинку в 1 мл. Приготування описане в розд. 6.6.1.

Цитрат натрію, розчин 250 г/л.

Феноловий червоний, 1% спиртовий розчин.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою 5 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці у 100 мл бідистильованої води, приливають 1 мл розчину сірчаної кислоти і вносять приблизно 1 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник, кип'ятять 30 хв. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 100 мл, змивають колбу й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину в колбі до риски.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Вмикають прилад, прогрівають його протягом 30 хвилин. Налаштовують відповідно до інструкції з експлуатації на зміннострумовий режим із прямокутною формою імпульсу. Регулюють ртутний електрод, що капає, таким чином, щоб період крапання був 3,2 с; встановлюють швидкість зміни потенціалу рівною 1 мВ/с.

Приливають 25 мл розчину, що аналізується, в електролізер ємністю 30 мл. Пропускають аргон зі швидкістю 10 мл/хв протягом 10 хв або впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с, після чого записують полярограму при зміні потенціалу від -1,2 до -1,8 В відносно донної ртуті.

Далі в електролізер вносять добавку – стандартний розчин міді в такій кількості, щоб висота піка на полярограмі приблизно подвоїлася. Добавку варто вносити в малому об'ємі (не більше 0,5 мл, щоб запобігти зміні концентрації фонового електроліту).

Масову частку цинку (мг/кг) обчислюють за формулою (6.6), де m_k – маса цинку в контрольному розчині, мкг; m_1 – маса цинку, що додається перед другим полярографуванням, мкг; H_1 – висота піка міді, отриманого при першому полярографуванні, мм; H_2 – висота піка міді, отриманого при другому полярографуванні, по висоті піків, мм.

6.7. Визначення кобальту

Кобальт відноситься до тих домішок важких металів, вміст яких у харчовій кухонній солі не регламентується існуючими державними стандарта-

ми. У той же час вміст кобальту регламентується Кодексним Стандартом Codex Stan 150-2000, а також стандартами ряду держав, зокрема Польщі: PN - 80, C-84081.29. Вміст кобальту в харчовій кухонній солі згідно з різними закордонними стандартами не повинен перевищувати 0,001-0,007 % [38].

У зв'язку з тим, що кобальт належить до біоактивних мікроелементів, вважаємо за необхідне контролювати його вміст в харчовій кухонній солі, так само як і в інших харчових продуктах. Для визначення вмісту кобальту від 0,0005 до 0,05 % пропонується атомно-абсорбційний метод, а від 0,002 до 0,008 % – спектрофотометричний [5, 148, 186].

З огляду на те, що близько 80 % кобальту перебуває в кухонній солі у вигляді органічних сполук, для одержання правильних результатів необхідно проводити їхнє руйнування. Для руйнування органічних сполук кобальту рекомендуємо використовувати ультразвукові коливання. При відсутності ультразвукової установки, руйнування органічних речовин можна проводити кип'ятінням проб розчинів кухонної солі з персульфатом амонію в кислому середовищі протягом 40 хв, але точність аналізу при цьому буде значно нижче. Вищевикладене відноситься до випадків, коли вміст кобальту менше 0,05 %. При вмісті кобальту більше 0,05 % можливе його пряме визначення методом полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії. При цьому вплив органічних речовин виключається [4].

6.7.1. Атомно-абсорбційне визначення з використанням екстракційного концентрування

Метод призначений для визначення кобальту при його вмісті від 0,0005 до 0,05 %. Рекомендується використовувати полум'я ацетилен-повітря.

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 2 N розчин.

Кислота сірчана, х.ч., 5 N розчин.

Кобальт, розчин-1, що містить 1 мг кобальту в 1 мл. Для його приготування 1,000 г металевого кобальту розчиняють в 50 мл 6 M азотної кислоти, переносять розчин у мірну колбу ємністю 1000 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Кобальт, розчин-2, що містить 0,01 мг кобальту в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 1000 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин, 200 г/л.

Піролідиндитіокарбамінат амонію, 1% розчин в етанолі; термін придатності не більше 2,5 годин, при зберіганні в холодильнику – до 8 годин.

Персульфат амонію, х.ч.

Метилізобутилкетон, ч.д.а.

Проведення визначення для вмісту кобальту в межах 0,005-0,250 %**Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка**

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл доливають по 10 мл розчину хлориду натрію. Потім приливають 5,0; 10,0; 20,0; 35,0 і 50,0 мл розчину-2, доводять уміст у колбах бідистильованою водою до риски. Отримані розчини ретельно перемішують. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 240,7 нм відповідно до інструкції для експлуатації й вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів щодо розчину контрольного дослідження. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кобальту (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл, переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють дистильованою водою до риски. Далі роблять так, як описано у розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину абсорбції аналізованого розчину вимірюють відносно бідистильованої води.

Приготування контрольного розчину

Контрольний розчин слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

Вміст кобальту в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 500 \cdot 100}{n \cdot Y \cdot 1000}, \quad (6.6)$$

де m – вміст кобальту в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г;

Y – об'єм розчину А, відібраний для аналізу, мл.

При визначенні кобальту з окремо взятої наважки розрахунок ведуть за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{n \cdot 1000}, \quad \%. \quad (6.7)$$

При аналізі розсолів вміст кобальту (мг/л) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (6.8)$$

де V – об'єм проби розсолу, взятий для аналізу, мл.

**Проведення визначення для вмісту кобальту
в межах 0,00005-0,0025 %**

**Приготування калібрувальних розчинів і побудова
градувального графіка**

Для приготування калібрувальних розчинів у хімічні склянки ємністю 200 мл наливають по 50 мл розчину хлориду натрію, потім доливають 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 і 5,0 мл розчину-2, по 10 мл 5 N розчину сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію, бідистильованої води приблизно до об'єму 150 мл і кип'ятять отриманий розчин протягом 40 хв. Доливають бідистильованої води приблизно до об'єму 100 мл і гідроксид натрію до рН 2,5 (встановлюють із використанням рН-метра). Розчин переносять у мірну колбу ємністю 250 мл, доливають 2 мл розчину піролідіндитіокарбамінату амонію та 10 мл метилізобутилкетону. Екстрагують кобальт протягом 10 хв. Після чого дають 20-хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно доливають бідистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 240,7 нм відповідно до інструкції з експлуатації та вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів щодо розчину контрольного дослід-1.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кобальту (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 10 г, зважену з точністю до 0,001 г, переносять у хімічну склянку ємністю 200 мл, доливають 100 мл дистильованої води, 10 мл сірчаної кислоти, вносять 1 г персульфату амонію й кип'ятять отриманий розчин протягом 40 хвилин.

При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять. Далі роблять так само, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину абсорбції аналізованого розчину вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кобальту у розчині проби, мг.

Вміст кобальту в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (6.6), (6.7). Вміст кобальту в розсолах (мг/л) визначають за формулою (6.8).

6.7.2. Спектрофотометричне визначення

Метод заснований на утворенні комплексної сполуки кобальту з нітро-*R*-сіллю та вимірі абсорбції отриманої сполуки при довжині хвилі 415 нм.

Реактиви:

Ацетат натрію, х.ч., 1 % розчин.

Кобальт, розчин-2, що містить 10 мкг кобальту в 1 мл. Приготування описане у розділі 6.7.1.

Кислота фосфорна, ч.д.а., густиною 1,74 г/см³.

Кислота соляна, ос.ч., розчин (1:1) і розчин 1 N.

Кислота сірчана, ч.д.а., густиною 1,84 г/см³.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, розчин 100 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у склянки ємністю 100 мл наливають по 10 мл розчину хлориду натрію, по 2 мл сірчані кислоти. Потім у колби наливають 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 і 3,5 мл розчину-2 і доливають бідистильованої води приблизно до об'єму 50 мл, вносять 1 г персульфату амонію й кип'ятять отриманий розчин протягом 40 хвилин. При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів

сірчаною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Далі вміст у колбах при необхідності розбавляють бідистильованою водою до 50 мл, доливають 2 мл 1 N розчину соляної кислоти, 3 мл розчину нітритно-R-солі й 1 мл розчину ацетату натрію. Нагрівають розчини до кипіння й витримують їх у стані легкого кипіння приблизно 1 хв. Розчини прохолоджують, переносять у мірні колби ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину в кожній колбі до риски, перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів на спектрофотометрі при довжині хвилі 415 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм щодо розчину контрольного досліджу-1. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості кобальту (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин (див. розд. 2.3), відбирають 50 мл і переносять у мірну колбу ємністю 100 мл. Далі роблять так само, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину оптичної густини аналізованого розчину вимірюють щодо розчину контрольного досліджу-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину А.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст кобальту у розчині проби (мг).

Вміст кобальту в пробі кухонної солі (%) розраховують за формулами (6.6), (6.7). Вміст кобальту в розсолах (мг/л) – за формулою (6.8).

6.8. Визначення стронцію

Вміст стронцію в кухонній солі коливається в межах 0,00001 - 0,05 % [7-9]. У деяких природних розсолах вміст стронцію може досягати десятих часток відсотка. Для визначення стронцію в кухонній солі у Центральній лабораторії соляної промисловості використовується полум'яний атомно-

абсорбційний метод з концентруванням співосадженням на гідроксиді заліза (III). Межа виявлення стронцію становить $6,7 \cdot 10^{-5} \%$ [63].

6.8.1. Атомно-абсорбційне визначення

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 2 N розчин.

Кислота азотна, ч.д.а., 1 % розчин.

Кислота сірчана, ч.д.а., густиною $1,84 \text{ г/см}^3$.

Кислота соляна, ос.ч., розчин (1:1).

Стронцій, розчин-1, що містить 1 мг стронцію в 1 мл. Для його приготування 2,4150 г нітрату стронцію розчиняють в 1 % азотній кислоті та розбавляють тією же кислотою до об'єму 1000 мл.

Стронцій, розчин-2, що містить 0,01 мг стронцію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл і доведення об'єму розчину в колбі 1 % азотною кислотою до риски.

Стронцій, розчин-3, що містить 1 мкг стронцію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі 1 % азотною кислотою до риски.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлорид заліза (III), ч.д.а., 0,15 M розчин.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 90 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, приливають 600 мл бідистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотний холодильник і кип'ятять отриманий розчин 40 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю $10-14 \text{ Вт/см}^2$ протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Отриманий розчин розбавляють приблизно до об'єму 1000 мл і доливають 1,5 мл розчину хлориду заліза, нагрівають до кипіння й осаджують гідроксид заліза, доливаючи розчин гідроксиду натрію до рН 9,5-10.

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектору може бути зменшена в 5 разів, тобто

доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве.

Дають осаду осісти, зливають прозорий розчин сифоном, частину, що залишилася, розчину відокремлюють від осаду центрифугуванням. Осад розчиняють у нагрітій до 60-70 °С соляній кислоті, (1:1), доливаючи її по краплях (витрачається приблизно 4-9 мл соляної кислоти, залежно від кількості використовуваного колектору). Отриманий розчин переносять у мірну пробірку й розбавляють соляною кислотою до 10 мл. Паралельно проводять контрольний дослід.

Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 460,7 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції калібрувальних розчинів щодо розчину контрольного дослід. Процес проводять у відновному полум'ї «ацетилен-повітря».

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл уводять по 90,00 г хлориду натрію. Потім доливають 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 і 3,0 мл розчину-3. Далі роблять за методикою, описаною в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчинів стронцію.

Обробка результатів

Вміст стронцію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{n \cdot 1000000}, \quad (6.9)$$

де m – вміст стронцію в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

При аналізі розсолів, вміст стронцію (мг/л) визначають за формулою (6.8).

6.9. Визначення талію

Талій належить до високотоксичних мікроелементів. У зв'язку з тим, що він міститься тільки в деяких природних розсолах в украї незначних кількостях, не більше 10^{-6} %, його вміст існуючими державними стандартами в харчовій кухонній солі не регламентується.

У Центральній лабораторії соляної промисловості талій визначається методом інверсійної вольтамперометрії за методикою, розробленою в Об'єднаному інституті ядерних досліджень [5]. Методика забезпечує визначення талію з межею виявлення 0,02 мг/л, відносне стандартне відхилення, при довірчій імовірності 0,95 і кількості визначень 6, не перевищує 0,15.

6.9.1. Визначення інверсійно-вольтамперометричним методом

Реактиви й апаратура:

Полярограф ПУ-1 з реєстратором ЛДП-4-002.

Електроди: робочий – імпрегирований графітовий; порівняння – хлорсрібний ЕВЛ – 1М4.

Електрохімічний осередок ємністю 40 м. Перед аналізом у пробу додається 0,5 мл 0,001 М розчину нітрату ртуті (II).

Розчинений у пробі кисень віддаляється продувкою азотом протягом 10 хв.

Талій, розчин-1, що містить 100 мкг талію в 1 мл. Для його приготування розчиняють 0,0608 г сульфату талію (I) в бідистильованій воді в мірній колбі ємністю 500 мл і розбавляють об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Талій, розчин-2, що містить 1 мкг талію в 1 мл. Для його приготування 5 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 500 мл і доводять об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Хід визначення

Близько 80 мл розсолу зважують із точністю до 0,001 г, поміщають у кварцову колбу й впливають на нього ультрафіолетовим випромінюванням від ртутної лампи потужністю 250 Вт протягом 1 год при безперервному перемішуванні. При цьому відбувається кількісне руйнування органічних сполук. Потім пробу розсолу переносять у порцелянову чашечку, яку поміщають у термостат. Випарюють розсіл до 60 мл при температурі 90 °С.

Пересичення знімається інтенсивним перемішуванням при швидкому охолодженні розчину до кімнатної температури. Осад хлориду натрію відфільтровують від маточного розчину через фільтр «біла стрічка», попередньо промитий соляною кислотою (1:1). Кількісно він містить кадмій

і свинець, а талій при цьому залишається в розчині. Маточний розчин переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і розбавляють бідистильованою водою до риски. 40 мл отриманого розчину переносять в електрохімічний осередок.

Вмикають прилад, прогрівають протягом 30 хв. Налаштовують у відповідності з інструкцією для експлуатації на інверсійно-вольтамперометричний режим. Графітовий електрод перед визначенням талію поляризується у розчині протягом 5 хв (при перемішуванні) при потенціалі $E = -1$ В. Через 20 с. після закінчення накопичення талію реєструється вольтамперна крива в інтервалі від -1 В до $-0,2$ В при швидкості розгорнення потенціалу 100 мВ/с. Після кожного виміру електрод очищається електрохімічно при потенціалі $+ 0,2$ В протягом 60 с. Потенціал анодного розчинення талію – $0,72$ В. Потім в електролізер вносять добавку – стандартний розчин талію в такій кількості, щоб висота піка на полярограмі приблизно подвоїлася. Паралельно проводять контрольний дослід.

Обробка результатів

Масову частку талію (мг/кг) обчислюють за формулою (6.6), де m_k – маса талію в контрольному розчині, мкг; m_1 – маса талію, що додається перед другим полярографуванням, мкг; H_1 – висота піка талію, отриманого при першому полярографуванні, мм; H_2 – висота піка талію, отриманого при другому полярографуванні, по висоті піків, мм.

6.10. Визначення алюмінію

Вміст алюмінію у кухонній солі та розсолах не нормується існуючими державними стандартами. Його визначення в кухонній солі виконують винятково на вимогу замовника. Для визначення алюмінію атомно-абсорбційним методом необхідно використовувати гаряче полум'я закис азоту-ацетилен, що приводить до більшого поширення спектрофотометричних методів. Для визначення алюмінію в кухонній солі використовується спектрофотометричний метод алюміноном. Межа виявлення – 2 мг/кг. Використовується також спектрофотометричний метод з екстракцією гідроксидноляту алюмінію. Межа виявлення – 3,0 мг/кг.

6.10.1. Спектрофотометричне визначення з алюміноном

Реактиви:

Ацетат натрію, ч.д.а., 2 М розчин.

Аскорбінова кислота, 1 % свіжоприготовлений розчин.

Алюмінон, 0,1 % розчин, приготовлений не менше, ніж за 1 год до визначення.

Алюміній, розчин-1, що містить 1 мг алюмінію в 1 мл. Для його приготування 1,000 г металевого алюмінію розчиняють в 25 мл соляної кислоти густиною 1,19 г/см³, що містить 0,1 мл азотної кислоти густиною 1,40 г/см³, і розбавляють бідистильованою водою до 1000 мл.

Алюміній, розчин-2, що містить 100 мкг алюмінію в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл, доливають 5 мл соляної кислоти густиною 1,19 г/см³ і доводять об'єм розчину бідистильованою водою до риски.

Желатин, 1 % свіжоприготовлений розчин.

Кислота оцтова, х.ч., 3,5 М розчин.

Кислота соляна, ос.ч., густиною 1,19 г/см³.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³.

Хід визначення

Наважку кухонної солі масою 20 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці в 100 мл бідистильованої води, доливають 1 мл розчину сірчаної кислоти, вносять близько 1 г персульфату амонію та кип'ятять 30 хв. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою й бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 100 мл, змивають колбу й фільтр бідистильованою водою й доводять об'єм розчину в колбі до риски.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Від отриманого розчину відбирають 10 мл, переносять у мірну колбу ємністю 50 мл, доливають 0,5 мл розчину аскорбінової кислоти, 10 мл розчину ацетату натрію та 10 мл бідистильованої води. Вміст у колбі ретельно перемішують і залишають на 5 хв. Потім доливають 1 мл розчину оцтової кислоти, 2 мл розчину желатину, 4 мл розчину алюмінію, перемішують і гріють на водяній бані протягом 10 хв. Після охолодження розчину доводять його бідистильованою водою до риски й перемішують. Оптичну густину отриманого розчину вимірюють при довжині хвилі 540 нм у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У хімічні склянки вводять по 20,00 г хлориду натрію, розчиняють його в 100 мл бідистильованої води. Доливають 1,0; 2,0 і 4,0 мл розчину-2. Далі роблять відповідно до методики розділу «Проведення випробувань», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослідю-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст алюмінію у розчині проби, мкг.

Вміст алюмінію в пробі кухонної солі (%) розраховують за формулою (6.10), де m – вміст алюмінію в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг.

При аналізі розсолів, вміст алюмінію (мкг/л) визначають за формулою (6.9).

6.10.2. Спектрофотометричне визначення з екстракцією гідроксихіноляту алюмінію

Реактиви:

Ацетатний буферний розчин, рН = 4,5. Для його приготування змішують 102 мл 1 М розчину оцтової кислоти з 98 мл 1 М розчину ацетату натрію й розбавляють бідистильованою водою до 1000 мл.

Алюміній, розчин-2, що містить 100 мкг алюмінію в 1 мл. Приготування описане вище, розділ 6.10.1.

8-гідроксихінолін, 2 % розчин у хлороформі.

Гідроксид натрію, х.ч., 1 N розчин.

Кислота соляна, ос.ч., 1 N розчин.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлороформ, х.ч.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою 20 г зважують із точністю до 0,001 г, розчиняють у склянці в 100 мл бідистильованої води, доливають 1 мл розчину сірчаної кислоти, вносять близько 1 г персульфату амонію та кип'ятять 30 хв. Охолоджений розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», попередньо промитий соляною кислотою та бідистильованою водою, у мірну колбу ємністю 100 мл. Змивають колбу й фільтр бідистильованою водою та доводять об'єм розчину в колбі до риски.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі та калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-виварної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Від отриманого розчину відбирають 30 мл, переносять у ділильну лійку ємністю 250 мл і нейтралізують розчин соляною кислотою або гідроксидом натрію. Потім доливають 0,5 мл соляної кислоти (при цьому рН розчину повинен бути 1,70-1,95) і 2 мл розчину 8-гідроксихіноліну в хлороформі й струшують протягом 4 хв. Екстракцію повторюють до одержання безбарвного екстракту. До очищеного водяного розчину доливають 3 мл розчину 8-гідроксихіноліну, 10 мл ацетатного буферного розчину і, енергійно струшуючи, витягують оксихінолят алюмінію. Через 1-2 хв нижній, пофарбований у жовто-зелений колір, органічний шар зливають у кювету з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм і вимірюють оптичну густину розчину при довжині хвилі 387 нм відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У хімічні склянки вводять по 20 г хлориду натрію, розчиняють його в 100 мл бідистильованої води. Доливають 0,5; 2,0 і 4,0 мл розчину-2.

Далі роблять так само, як рекомендовано в розділі «Проведення випробувань», але величину оптичної густини калібрувальних розчинів вимірюють відносно розчину контрольного дослід-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст алюмінію у розчині проби, мкг.

Вміст алюмінію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9). Вміст алюмінію в розсолах (мкг/л) обчислюють за формулою (6.8).

6.11. Визначення ванадію

Вміст ванадію в харчовій кухонній солі діючими державними стандартами не регламентується. Однак вміст цього елемента в кухонній солі, що призначена для виготовлення розсолу, який застосовується для одержання хлору й каустичної соди, не повинен перевищувати 10 % [38].

У роботі [187] запропонована методика визначення 0,1-0,8 мг/л ванадію в розсолах, що містять 300 г/л хлориду натрію. Робота проводилася на приладі «Сатурн-1» (довжина хвилі 318,4 нм, атомізатор графітова кювета з підставним електродом). Для відділення від основи застосовано екстракційне концентрування розчином оксихіноліну в хлороформі з наступною реекстракцією ванадію при рН 9,4. Безпосереднє визначення ванадію в екстракті з даним типом атомізатора ускладнено, тому що органічні розчинники мають низький поверхневий натяг і змочують графіт. Крапля, що нанесена на торець електрода, розтікається по всій його поверхні.

6.11.1. Атомно-абсорбційне визначення з екстракцією розчином оксихіноліну в хлороформі [187]

Реактиви й апаратура:

Атомно-абсорбційний спектрофотометр «Сатурн-1» з атомізатором графітова кювета з підставним електродом.

Бензол, х.ч.

Буферний ацетатний розчин, рН 9,4. Для його приготування змішують 2 об'єми 4 М розчину амоніаку з одним об'ємом 4 М азотної кислоти.

Ванадій, розчин-1, що містить 1 мг ванадію в 1 мл. Для його приготування 2,2963 г ванадату амонію розчиняють в 800 мл бідистильованої води, доливають 10 мл концентрованої азотної кислоти й доводять об'єм розчину бідистильованою водою до 1000 мл.

Ванадій, розчин-2, що містить 10 мкг ванадію в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 1000 мл і доводять об'єм розчину бідистильованою водою до риски.

Ванадій, розчин-3, що містить 1 мкг ванадію в 1 мл. Для його приготування 10 мл розчину-2 відбирають у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину бідистильованою водою до риски.

Гідроксид натрію, х.ч., 1 N розчин.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³ і розчин (1:1).

Оксихінолін, 0,1 M розчин у хлороформі.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу, насичений розчин.

Хлороформ, х.ч.

Проведення випробувань

Наважку розсолу масою 50 г зважують із точністю до 0,01 г, переносять у склянку, розбавляють до 150 мл бідистильованою водою, доливають 20 мл азотної кислоти густиною 1,40 г/см³. Приєднують зворотній холодильник і упарюють розчин до об'єму приблизно 50 мл.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою й персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Доливають азотної кислоти або гідроксиду натрію до рН = 4-5, 10 мл ацетатного буферного розчину. Розчин перемішують після додавання кожного реактиву й екстрагують ванадій 5 мл розчину оксихіноліну в хлороформі протягом 3 хв. Екстракцію повторюють ще два рази. Зливають екстракти в ділильну лійку й реекстрагують ванадій 10 мл буферного розчину із рН 9,4. Реекстракт промивають 10 мл хлороформу й зливають у бюкс. Мікрошприцом відбирають 3 мкл отриманого реекстракту і наносять на торець електроду, попередньо обпаленого й просоченого 0,1 % розчином полістиролу в бензолі, вимірюють величину атомного поглинання відносно розчину контрольного досліду. Вимір повторюють п'ять разів, за аналітичний сигнал приймають середню величину висоти піків атомного поглинання для кожного розчину, виражену в розподілах самопису або в мм. Умови виміру атомного поглинання: оптична схема – двопроменева, струм лампи ЛСП-1 30 мА; аналітична лінія – 318,4 нм; щілина монохроматора – 0,2 мм; розширення шкали – 5; режим посилення – логарифмічний; постійна часу – 0,2 с; температура кювети 2700 °С; напруга на електроді – 13 В; час випалу електроду – 3 с.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У конічні колби ємністю 250 мл вносять по 50,00 г насиченого розчину хлориду натрію, уводять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 і 4,0 мл розчину ванадію-3, розбавляють приблизно до 150 мл бідистильованою водою і далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань». За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості ванадію (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Обробка результатів

Вміст ванадію в аналізованому розчині кухонної солі (мкг) визначають за градувальним графіком.

Вміст ванадію в пробі кухонної солі (%) розраховують за формулою (6.9), де m – вміст ванадію в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг.

При аналізі розсолів вміст ванадію (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

6.12. Визначення фероціаніду калію

Фероціанід калію $K_4[Fe(CN)_6]$ (технічна назва – жовта кров'яна сіль) вводиться в харчові сорти солі в концентрації 0,001 % для зниження її злежуваності відповідно до ДСТУ 3483 «Сіль кухонна. Загальні технічні умови». Для визначення фероціаніду калію найбільше поширення одержали методи, засновані на руйнуванні комплексного аніона фероціаніду кип'ятінням із сірчаною кислотою й установленні вмісту заліза спектрофотометричним методом. У деяких видах кухонної солі, зокрема в кухонній солі Мозирського солевиварувального комбінату, вміст заліза може перевищувати вміст заліза, отриманого в результаті руйнування комплексного аніона фероціаніду. У такому випадку рекомендуємо осадити залізо у вигляді гідроксиду додатком розчину амоніаку до рН 7-10 або відокремити залізо, пропускаючи аналізований розчин через стовпчик, заповнений катіонітом. Стандартами ряду країн, зокрема Польщі – PN-80, С-84081.40, передбачене пряме фотоколориметричне визначення фероціанід-іона при його вмісті від 0,0002 до 0,001 % в кухонній солі по утворенню забарвлення «берлінської» лазурі при взаємодії з іонами заліза (III) і вимірі оптичної густини розчину при довжині хвилі 710 нм. При вмісті фероціанід-іона від 0,0005 до 0,0008 % запропоновано застосування методу трьох добавок з наступним утворенням залізної лазурі впливом суміші іонів заліза (II) і (III) і фотометруванням пофарбованих комплексів при довжині хвилі 710 нм [5].

6.12.1. Спектрофотометричне визначення з використанням методу добавок [5]

Реактиви:

Гідроксид калію, 0,05 N розчин.

Залізоокисний-закисний розчин. Для його приготування 20 г солі Морю $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 2,5 г залізоамонійних галунів $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 50 мл бідистильованої води, що містить 10 мл розчину сірчаної кислоти. Отриманий розчин розбавляють бідистильованою водою до об'єму 100 мл, ретельно перемішують і фільтрують через фільтр «біла стрічка» у склянку з темного скла.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³.

Кислота сірчана, х.ч., 1 N розчин.

Фероціанід калію, розчин-1. Для його приготування 1,00 г фероціаніду калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у бідистильованій воді, доливають 5 мл гідроксиду калію й розбавляють розчин бідистильованою водою до об'єму 1000 мл.

Фероціанід калію, розчин-2. Для його приготування 50 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 1000 мл, доливають 5 мл гідроксиду калію й доводять об'єм розчину бідистильованою водою до риски. 1 мл приготовленого розчину містить 0,00005 г фероціаніду калію. Розчин готують у день використання.

Хід визначення

Наважку солі масою близько 10 г зважують із точністю до 0,01 г і переносять у склянку ємністю 600 мл, доливають 350 мл дистильованої води, нагрівають до температури, близької до температури кипіння, й витримують при цій температурі при безперервному перемішуванні протягом 10 хв. Потім доливають 2-3 краплі азотної кислоти й перемішують. Після охолодження до кімнатної температури вміст склянки переносять у мірну колбу ємністю 500 мл, доводять до риски бідистильованою водою й перемішують. У три мірні колби ємністю по 100 мл відбирають по 50 мл підготовленого таким чином розчину, по 10 мл гідроксиду калію, а також 5 мл залізо-закисного розчину. Далі у колби доливають 1,0; 2,0 і 3 мл розчину-2, що відповідає 0,0005; 0,001 і 0,015 % фероціаніду калію. Розчини в колбах доводять до риски бідистильованою водою й перемішують. Розчини залишають на 15 хв. Після закінчення цього часу розчини повторно перемішують і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 710 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм відносно бідистильованої води. На підставі отриманих даних вичерчують пряму, відкладаючи по осі абсцис кількість доданого фероціаніду калію, а по осі

ординат – оптичну густину розчинів. Точка перетину прямої з віссю абсцис відповідає вмісту фероціаніду калію (%).

6.12.2. Спектрофотометричне визначення [5]

Реактиви:

Гідроксид калію, х.ч., 0,1 N розчин.

Кислота сірчана, х.ч., 0,5 N розчин.

Фосфат калію. Розчин приготовлений у такий спосіб: 70 г фосфату калію розчиняють у бідистильованій воді, доливають 50 мл сірчаної кислоти густиною 1,84 г/см³ і розбавляють бідистильованою водою до 1000 мл.

Фероціанід калію, розчин-1, що містить 2 мг фероціаніду калію в 1 мл розчину. Для його приготування 2,294 г фероціаніду калію $K_4[Fe(CN_6)] \cdot 3H_2O$ розчиняють у бідистильованій воді, доливають 5 мл гідроксиду калію й розбавляють розчин бідистильованою водою до об'єму 1000 мл.

Фероціанід калію, розчин-2, що містить 0,02 мг фероціаніду калію в 1 мл розчину. Для його приготування 10 мл розчину-1 відбирають у мірну колбу ємністю 1000 мл, доливають 5 мл гідроксиду калію й доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски.

Хлорид натрію, х.ч. для спектрального аналізу.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 100 мл вводять по 10 г хлориду натрію, по 40 мл бідистильованої води. Перемішують вміст до повного розчинення хлориду натрію. Далі у колби доливають 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 і 15,0 мл розчину-2, по 10 мл розчину сірчаної кислоти, 5 мл залізоокисного-закисного розчину. Отримані розчини ретельно перемішують і залишають стояти на 2 хв. У кожену колбу доливають по 35 мл розчину фосфату калію, перемішують, розбавляють бідистильованою водою до риски і вимірюють оптичну густину отриманого розчину при довжині хвилі 710 нм у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм відносно розчину контрольного дослід-1.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості фероціаніду калію (мг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

Наважку випробуваної солі масою 50 г розчиняють в бідистильованій воді в мірній колбі ємністю 250 мл, доводять об'єм розчину до риски й перемішують. Відбирають 50 мл отриманого розчину в мірну колбу

ємністю 100 мл, доливають 10 мл розчину сірчаної кислоти й далі роблять так, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуювального графіка», але величину абсорбції аналізованого розчину вимірюють відносно розчину контрольного досліджу-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Обробка результатів

За градуювальним графіком визначають вміст фероціаніду калію в розчині проби, мг.

Вміст фероціаніду калію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 250 \cdot 100}{n \cdot V \cdot 1000}, \quad (6.10)$$

де V – об'єм проби розсолу, узятий для аналізу, мл;

m – вміст фероціаніду калію в розчині проби, згідно з градуювальним графіком, мкг;

n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

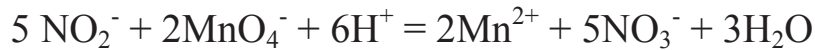
6.13. Визначення нітрит-іонів

Нітрит-іони вводяться в спеціальні сорти солі, призначені для виробництва деяких видів ковбас. Їхній вміст може досягати 0,4-0,5 % (Кодексний стандарт Codex Stan 150-2000). Нітрита відносяться до токсичних речовин [38], причому їх токсична дія здійснюється за двома механізмами: нітрита, вступаючи в реакцію з пігментом крові, утворюють метагемоглобін, який перешкоджає переносу кисню, також нітрита зв'язуються у шлунку з амінами й амідами, з утворенням канцерогенних речовин нітросоамінів. Припустимий вміст нітритів у готових ковбасах не повинен перевищувати 0,5 мг/кг [4].

Майже всі використовувані в соляній промисловості методи засновані на реакціях окиснювання нітритів до нітратів.

6.13.1. Титрометричне визначення нітрит-іонів

Метод заснований на окиснюванні нітритів до нітратів розчином перманганату калію:



Реактиви:

Перманганат калію, ч.д.а., 0,1 N розчин.

Кислота сірчана, ч.д.а., густиною 1,84 г/см³.

Хід визначення

Наважку солі масою близько 25 г зважують із точністю до 0,01 г, розчиняють в 200 мл дистильованої води в мірній колбі ємністю 250 мл і доводять об'єм розчину в колбі до риски. Розчин фільтрують через сухий фільтр. У порцелянову чашку доливають 40 мл дистильованої води, 5,0 мл розчину перманганату калію й 10,0 мл сірчаної кислоти. Отриманий розчин перемішують і підігрівають приблизно до 40 °С, титрують іпробуваним розчином з бюретки ємністю 50 мл. При цьому кінчик бюретки повинен бути занурений у розчин, що титрується, який варто перемішувати скляною паличкою. Титрування проводять до повного знебарвлення розчину.

Вміст нітриту натрію (%) визначають за формулою:

$$X = \frac{m \cdot V \cdot E \cdot 250 \cdot 100}{U \cdot n \cdot 1000}, \quad (6.11)$$

де n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г;

N – нормальна концентрація перманганату калію;

V – об'єм розчину перманганату калію, що приливається, мл;

E – мольна маса еквівалента нітриту натрію, $E = 0,5 \cdot M = 34,5$;

U – об'єм розчину, що аналізується, витрачений на титрування, мл.

6.14. Визначення бору

Бор міститься в кухонній солі в основному у вигляді нерозчинних у воді боратових мінералів і у вигляді розчинних у воді сполук, переважно солей лужних металів (бура, керит і т.д.). Вміст бору в кухонній солі становить 0,0002-0,0024 %. Максимальна кількість бору є в кухонній солі й розсолі оз. Індер. Для визначення значних вмістів бору використовується об'ємний метод, заснований на здатності борної кислоти утворювати з манітом або інвертним цукром більш сильну комплексну кислоту, що титрують лугом у присутності фенолфталеїну або фенолового червоного

[5, 188]. При вмісті бору 0,01-0,10 % можливо використання спектрографічного методу по лінії 2496,78 А°. Цей метод характеризується недостатньою точністю, відносне стандартне відхилення перевищує 0,15 [5].

Найбільше поширення одержали спектрофотометричні методи, засновані на взаємодії борної кислоти з хіналізарином або карміном в концентрованої сірчаній кислоті. Розчин карміну в концентрованої сірчаній кислоті пофарбований у червоний колір, а хінолізарину в бузковий. У присутності борної кислоти відбувається зміна забарвлення розчинів у синій колір внаслідок утворення складних внутрішньокмплесних ефірів борної кислоти. Максимум забарвлення розчинів досягається у випадку хіналізарину через три години, у випадку карміну через п'ять годин після змішання розчинів. Межа виявлення спектрофотометричного методу при використанні карміну – 0,0005 %, а при використанні хіналізарину – 0,00005 %. Відносне стандартне відхилення не перевищує 0,06 [5]. При аналізі озерної і басейнової кухонної солі, а також природних розсолів, бор може міститися у вигляді міцних органічних сполук. У зв'язку із чим необхідно в процесі пробопідготовки руйнувати органічні сполуки. Для руйнування органічних сполук бору в Центральній лабораторії соляної промисловості використовуються три способи: перший спосіб полягає в нагріванні кухонної солі до температури 500 °С протягом 1 год; за другим способом калібрувальні розчини й розчини проб розбавляють дистильованою водою приблизно до об'єму 30 мл і впливають ультразвуковими коливаннями частотою 22 кГц, інтенсивністю 12 Вт/см² протягом 1 хв. Потім розчини випарюють і доливають до них розчин карміну; за третім способом калібрувальні розчини й розчини проб розбавляють дистильованою водою приблизно до об'єму 30 мл, доливають 1 мл сірчаної кислоти й 0,1 г персульфату амонію, розчин кип'ятять, потім випарюють до припинення виділення білих пар. Найбільш точні результати можуть бути отримані з використанням другого способу, за першим способом можуть бути втрати бору, за третім – забруднення аналізованих проб домішками з реактивів.

6.14.1. Спектрофотометричне визначення з використанням карміну

Реактиви:

Бор, розчин-1, що містить 100 мкг бору в 1 мл. Для його приготування 0,286 г двічі перекристалізованої борної кислоти розчиняють у дистильованій воді й розбавляють тією же водою до об'єму 500 мл.

Бор, розчин-2, що містить 10 мкг бор в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 100 мл і розведення об'єму розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Гідроксид натрію, х.ч., 10 % розчин.

Кармін, 0,025 і 0,005 % розчини в концентрованій сірчаній кислоті. Для його приготування 0,250 г карміну поміщають у маленьку склянку і заливають невеликими порціями концентрованої сірчаної кислоти, розтирають скляною паличкою до повного розчинення карміну. Отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 1000 мл, доводять концентрованою сірчаною кислотою до риски й ретельно перемішують. Для одержання 0,005% розчину карміну 0,025 % розчин карміну розбавляють концентрованою сірчаною кислотою в 5 разів. Розчини зберігають у склянці з безборного скла в темному місці. Термін придатності розчинів при зберіганні в темному місці при кімнатній температурі – 4 міс, при зберіганні в холодильнику – 1,0 рік.

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 50 мл доливають по 1мл розчину хлориду натрію й 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; і 10,0 мл розчину-2. Розчини випарюють на водяній бані досуха. До остиглих залишків доливають по 15 мл 0,005 % розчину карміну. Реакція протікає бурхливо з виділенням хлористого водню (працювати під тягою!). Розчини ретельно перемішують скляною паличкою до повного розчинення сухого залишку й залишають стояти на 24 години. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 590 нм відповідно до інструкції з експлуатації і вимірюють оптичну густину калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного дослід у кюветах з товщиною поглинаючого світло шару 30 мм. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості бору (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

У конічну колбу ємністю 50 мл поміщають 0,10 г випробуваної кухонної солі, доливають 15 мл 0,005 % розчину карміну. Далі роблять так само, як описано в розділі «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину оптичної густини аналізованого розчину вимірюють відносно 0,005 % розчину карміну.

Приготування контрольного розчину

Контрольний розчин слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Руйнування органічних сполук

Для руйнування органічних сполук бору треба використовувати один із трьох способів, описаних на початку розділу. Один і той же спосіб варто одночасно застосовувати при приготуванні калібрувальних розчинів і при приготуванні розчинів проб. Руйнування органічних сполук варто проводити при аналізі озерної басейнової кухонної солі і природних розсолів.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст бору в розчині проб, мкг.

Вміст бору в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9), де m – вміст бору в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг.

При визначенні бору з використанням аліквоти розчину А розрахунок ведуть за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 500 \cdot 100}{n \cdot Y \cdot 1000000}, \quad (6.12)$$

де Y – кількість розчину А, що відібрана для аналізу, мл.

Вміст бору в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

6.14.2. Спектрофотометричне визначення з використанням кристалічного фіолетового

Метод заснований на здатності бору утворювати із фторидом при нагріванні фторидний аніонний комплекс, що реагує з барвником кристалічним фіолетовим і утворює фтороборат кристалічного фіолетового, який екстрагується бензолом у вигляді сполуки синього кольору. Межа виявлення бору складає 0,001 %.

Реактиви:

Бензол, х.ч.

Бор, розчин-2, що містить 10 мкг бору в 1 мл. Приготування описано у розділі 6.14.1.

Гідроксид натрію, ч.д.а., 10 % розчин.

Кислота сірчана, ч.д.а., розчин (1:8) і 4 N.

Кристалічний фіолетовий, 0,5 % розчин.

Калій-Натрій вуглекислий, ч.д.а.

Фторид натрію, х.ч.

Хлорид натрію, х.ч., розчин 100 г/л.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 200 мл доливають по 5 мл розчину хлориду натрію та 2,0; 6,0; 10,0; 14,0

і 20,0 мл розчину-2. Потім доливають по 4,5 мл сірчаної кислоти (1:8), розбавляють розчини дистильованою водою до об'єму приблизно 100 мл, вносять 1 г фториду натрію й кип'ячать протягом 5 хв. Остиглий розчин переносять у мірні колби ємністю 250 мл і розбавляють дистильованою водою до риски. Приготовлені розчини переносять у поліетиленові склянки й впливають ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1-2 хв. Це необхідно для руйнування органічних сполук. Потім відбирають 10 мл розчину в ділильну лійку, у яку попередньо наливають 25 мл бензолу, витриманого у водяному термостаті при 20 °С протягом 15 хв. Відразу ж додають 2 мл розчину кристалічного фіолетового і екстрагують його протягом 30 с. Екстрагувати треба відразу ж, тому що малорозчинний фтороборат кристалічного фіолетового поступово випадає в осад, що знижує точність аналізу. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 584 нм у відповідності з інструкцією для експлуатації та вимірюють оптичну густину калібрувальних розчинів відносно розчину контрольного дослідження-1 у кюветах з товщиною поглинаючого світлошару 30 мм. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість бору (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Проведення випробувань

У конічну колбу ємністю 200 мл наливають 25 мл розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, 4,5 мл сірчаної кислоти (1:8) і далі діють за методикою розділу «Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка», але величину оптичної густини аналізованого розчину вимірюють щодо розчину контрольного дослідження-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовують для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розчину А.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст бору в розчині проб, мкг.

Вміст бору в пробі кухонної солі (%) визначають за формулами (6.9) і (6.12). Вміст бору в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

6.14.3. Титриметричне визначення з використанням маніту [5]

Метод заснований на здатності борної кислоти утворювати з манітом або інвертним цукром порівняно сильну й значно більше дисоційовану комплексну кислоту, що може бути кількісно відтитрована лугом у присутності індикатору фенолового червоного або фенолфталеїну. Метод рекомендується для визначення значних кількостей бору (більше 0,1 %). Така кількість може міститися в розсолах.

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 0,005 N розчин.

Кислота соляна, ос.ч., 0,1 N розчин.

Маніт, ч.д.а.

Метилловий червоний, 0,1 % спиртовий розчин.

Фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

Хід визначення

Наважку розсолу 50-100 г, зважену з точністю до 0,001 г, поміщають у конічну колбу, доливають 3-5 краплі метилового червоного й підкислюють соляною кислотою до чітко кислої реакції. Розчин кип'ятять зі зворотним холодильником 5-10 хв для видалення вуглекислого газу. Після охолодження надлишок соляної кислоти відтитровують розчином гідроксиду натрію до нейтральної реакції. Об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений на це титрування, не враховують при розрахунку вмісту бору. До розчину, що аналізується, додають 0,5 г маніту, три краплі індикатору фенолфталеїну й титрують розчином гідроксиду натрію до переходу забарвлення в рожевий колір. Додають нову порцію маніту й титрують знову до того ж переходу. Якщо при додаванні нової порції маніту колір розчину не змінюється, то титрування закінчене.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Вміст борат-іона, виражений умовно в B_2O_3 (%), визначають за формулою

$$X = \frac{(V - Y) \cdot T \cdot 1000}{V}, \quad (6.13)$$

де V – об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування проби, мл;

Y – об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування в контрольному досліді, мл;

T – титр розчину гідроксиду натрію, виражений в B_2O_3 .

6.15. Визначення солей амонію в перерахунку на NH_4^+ [5]

Солі амонію звичайно потрібно визначати в розсолах. Для цього їх виділяють у вигляді аміаку дистиляцією й поглинають амоніак, що виділився, соляною кислотою. Метод заснований на реакції іона амонію з комплексною сіллю $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – реактивом Неслера. При малих кількостях іона амонію розчин фарбується в оранжево-жовтий колір, а при більших – випадає червоно-бурий осад йодиду оксодімеркурамонію.

Реактиви й апаратура:

Апарат для перегонки складається із круглодонної колби ємністю 100 мл, холодильника, до нижнього кінця якого приєднана відвідна трубка з відтягнутим кінцем і мірним циліндром ємністю 50 мл, який використовується в якості приймача.

Кислота соляна, ос.ч., 0,05 N розчин.

Гідроксид натрію, х.ч., 40 % розчин.

Реактив Неслера. Для його приготування розчиняють 2,5 г йодиду калію в 5 мл бідистильованої води, додають 3,5 г йодиду ртуті (II), перемішують до повного розчинення, доводять розчин водою до 30 мл, додають 70 мл 10 % розчину гідроксиду натрію й відстоюють протягом 2-3 діб. Прозорий розчин відокремлюють декантацією. Отриманий розчин зберігають у темному місці.

Амоній, розчин-1, що містить в 1 мл 1 мг амонію. Для його приготування 2,965 г хлориду амонію кваліфікації х.ч., попередньо висушеного до постійної маси при 100-105 °С, розчиняють у бідистильованій воді й розбавляють цією ж водою до 1000 мл.

Амоній, розчин-2, що містить в 1 мл 0,1 мг амонію. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Проведення випробувань

Перегінну колбу наполовину заповнюють водою, нагрівають до кипіння й відганяють приблизно 2/3 води. Спорожняють колбу й приймач і повторюють операцію по очищенню апарату. У приймач поміщають 10 мл соляної кислоти та підставляють його під відвідну трубку холодильника (кінець відвідної трубки повинен перебувати нижче рівня рідини). В перегінну колбу переносять піпеткою 5-10 мл аналізованого розсолу, додають 30-35 мл води, 5 мл розчину гідроксиду натрію, швидко закривають колбу пробкою й відганяють приблизно 2/3 рідини в приймач. Розчин із приймача переносять у мірну колбу ємністю 50 мл. Паралельно проводять контрольний дослід. У мірні колби з досліджуваним розчином і з розчином, отриманим у результаті контрольного досліду, доливають при ретельному пере-

мішуванні 0,5 мл розчину гідроксиду натрію та 1 мл реактиву Неслера, доводять об'єм розчину в кожній колбі до риски, ретельно перемішують. Через 20 хв вимірюють оптичну густину отриманого розчину при довжині хвилі 400 нм у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 40 мм відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У мірні колби ємністю 50 мл вводять із мікробюретки 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 і 1,0 мл розчину амонію-2. У кожну колбу доливають по 25 мл бідистильованої води й при ретельному перемішуванні вливають із мікробюретки по 0,5 мл розчину гідроксиду натрію й по 1 мл реактиву Неслера й далі роблять так, як описано у розділі «Проведення випробувань», але оптичну густину калібрувальних розчинів і розчину контрольного дослід-2 вимірюють відносно води, а потім від оптичної густини кожного з калібрувальних розчинів віднімають оптичну густину розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис вміст амонію в калібрувальних розчинах (мг), а по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини, скоректовані з урахуванням значення контрольного дослід-2.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розсолу.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст амонію у розчині проби (мг).

Вміст амонію в пробі розсолу (%) визначають за формулою (6.7), де m – вміст амонію в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг; n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

6.16. Визначення марганцю

Марганець відноситься до біоактивних елементів. Його вміст у харчовій кухонній солі не регламентується діючими державними стандартами.

Для визначення марганцю в кухонній солі в Центральній лабораторії соляної промисловості використовуються спектрофотометричні методи, засновані на окиснюванні марганцю персульфатом амонію в присутності каталізатора – нітрату срібла – до іона MnO_4^- . У зв'язку з незначним вмістом марганцю в кухонній солі і значним матричним впливом використовується попереднє концентрування – співосадженням з гідроксидом цирконію при рН 8,5-9,5 з наступним відділенням осаду від розчину центрифугуванням і видаленням цирконію осаждением у вигляді фосфату [5]. Також застосовується концентрування співосадженням з гідроксидом магнію при рН 9-10 з наступним відділенням осаду від розчину центрифугуванням. Другий спосіб, на нашу думку, краще, тому що осад фосфату цирконію не дозволяє робити фотометрування, що призводить до необхідності проведення додаткової операції – видалення цирконію, що ускладнює аналіз; крім того, магній є основною домішкою кухонної солі, що дозволяє використовувати його для утворення колектору, виключивши введення солей магнію, а отже, зменшити ризик забруднення проби домішками з реактивів. Чутливість визначення марганцю по першому варіанту методу становить 0,05 мг/кг, по другому – 0,03 мг/кг; відносне стандартне відхилення не перевищує відповідно 0,06 і 0,03. Середня тривалість аналізу однієї проби становить близько 3 год. по першому варіанту й близько 2 год по другому. Перспективним для визначення домішок марганцю є атомно-абсорбційний метод як у полум'яному, так і в неполум'яному варіанті по резонансній лінії 279,5 нм.

6.16.1. Спектрофотометричне визначення з використанням концентрування співосадженням на гідроксиді цирконію

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 10 % розчин.

Кислота сірчана, х.ч., (1:1).

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³.

Кислота соляна, ос.ч., густиною 1,19 г/см³.

Кислота ортофосфорна, ч.д.а., густиною 1,86 г/см³.

Нітрат срібла, ч.д.а., 1 % розчин.

Перманганат калію, 0,1 N розчин. Готують із фіксоналу.

Персульфат амонію, х.ч.

Марганець, розчин-1, що містить в 1 мл 10 мкг марганцю. Для його приготування в мірну колбу ємністю 1 л наливають, користуючись бюреткою, 9,1 мл 0,1 N розчину перманганату калію і доводять об'єм розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Хлорид натрію, розчин 200 г/л. Готують із препарату кваліфікації х.ч. для спектрального аналізу. Цирконілітрат, ч.д.а., розчин з концентрацією цирконію 5 мг/мл.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 50 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 500 мл, доливають 300 мл бідистильованої води, 20 мл соляної кислоти, приєднують зворотній холодильник і кип'ячать отриманий розчин 15 хв. Фільтрують і потім доливають до фільтрату 5 мл розчину цирконілітрату. Отриманий розчин нейтралізують розчином гідроксиду натрію до рН 8,5-9,0. Отриманий осад гідроксиду цирконію залишають під розчином протягом 30 хв, потім відокремлюють осад від розчину центрифугуванням при 3000 об/хв. Отриманий осад розчиняють в 10 мл сірчаної кислоти. Далі розчин нагрівають до рясного виділення білого диму, розбавляють бідистильованою водою до 70-80 мл і доливають 2 мл фосфорної кислоти та 5 мл розчину нітрату срібла. Отриманий розчин нейтралізують розчином гідроксиду натрію до рН 2,0. Розчин кип'ячать, отриманий осад фосфату цирконію видаляють центрифугуванням, після чого осад двічі промивають дистильованою водою. Фільтрат і промивні води поєднують, додають 0,3 г персульфату амонію, 2 мл розчину нітрату срібла, кип'ячать 5 хв. Після охолодження розчину переносять його в мірну колбу ємністю 100 мл, розбавляють дистильованою водою до риски й перемішують. Оптичну густину отриманого розчину вимірюють при довжині хвилі 550 нм у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм відносно розчину контрольного дослід-1. Паралельно проводять контрольний дослід.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 500 мл приливають по 250 мл розчину хлориду натрію, по 50 мл дистильованої води. Потім доливають 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 і 7,5 мл розчину марганцю-1. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють відносно розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості марганцю (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину марганцю.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст марганцю в розчині проби, мкг.

Вміст марганцю в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.90), де m – вміст марганцю в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг; n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

Вміст марганцю в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

6.16.2. Спектрофотометричне визначення з використанням концентрування співосадженням на гідроксиді магнію

Реактиви:

Гідроксид натрію, х.ч., 3 N розчин.

Кислота азотна, ч.д.а., густиною 1,40 г/см³.

Кислота ортофосфорна, ч.д.а., 20 % розчин.

Марганець, розчин, що містить в 1 мл 10 мкг марганцю. Приготування описано у розділі 6.16.1.

Нітрат срібла, ч.д.а., 1 % розчин.

Перманганат калію, ч.д.а., 0,1 N розчин. Готують із фіксоналу.

Персульфат амонію, х.ч.

Хлорид натрію, розчин 200 г/л.

Сульфат магнію, ч.д.а., 1 M розчин.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 60 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 500 мл, доливають 200 мл дистильованої води, 20 мл азотної кислоти й кип'ятять отриманий розчин 15 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі й калібрувальних розчинів сірчаною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин до об'єму приблизно 300 мл, доливають 8 мл розчину сульфату магнію, нагрівають розчин до кипіння та

доливають 20 мл розчину гідроксиду натрію (при вмісті магнію в кухонній солі більше 0,016 % додавання розчину сульфату магнію зайве). Збовтують суміш протягом 10 хв. При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектору може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18 -24 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве. Дають осаду осісти, зливають прозорий розчин сифоном. Залишок розчину відокремлюють від осаду центрифугуванням. В центрифужній пробірці осад не менше трьох разів промивають дистильованою водою й розчиняють в 10 мл ортофосфорної кислоти. Отриманий розчин розбавляють приблизно до 40 мл дистильованою водою, доливають 5 мл розчину нітрату срібла й перемішують. При цьому не повинне спостерігатися помутніння розчину. При помутнінні розчину варто більш ретельно промивати осад гідроксиду магнію дистильованою водою. Далі вводять 0,2 г персульфату амонію й кип'ятять 5 хв.

Після охолодження розчину переносять його в мірну колбу ємністю 100 мл, розбавляють дистильованою водою до риски й перемішують. Оптичну густину отриманого розчину вимірюють при довжині хвилі 550 нм у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм відносно розчину контрольного дослід-1. Паралельно проводять контрольний дослід.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 500 мл наливають по 300 мл розчину хлориду натрію. Потім доливають 0,5; 2,5; 5,0; 7,5 і 10,0 мл розчину марганцю-1. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості марганцю (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовують для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину марганцю.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст марганцю в розчині проби (мкг). Вміст марганцю в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9), вміст марганцю в розсолах (мкг/л) – за формулою (6.8).

6.17. Визначення молібдену

Вміст молібдену у кухонній солі становить $(0,5-7,5) \cdot 10^{-5} \%$, у розсолах $0,5-8,0$ мкг/л [189]. Вміст молібдену у харчовій кухонній солі не регламентується діючими державними стандартами. Молібден у кухонній солі визначають винятково на вимогу замовника. Для визначення молібдену в кухонній солі в Центральній лабораторії соляної промисловості використовується спектрофотометричний метод заснований на утворенні оранжево-червоного комплексу п'ятивалентного молібдену з роданідом. Відновлення молібдену (VI) до молібдену (V) проводиться хлоридом олова (II), що потім екстрагується в шар органічного розчинника, в якості якого використовують бутилацетат або ізоаміловий спирт. У зв'язку з незначним вмістом молібдену в кухонній солі використовують попереднє концентрування – співосадження на гідроксиді марганцю при рН 2. При аналізі розсолів зі вмістом молібдену більше 2,5 мкг/л можливо визначення його без попереднього концентрування. Чутливість визначення молібдену в кухонній солі становить $1,3 \cdot 10^{-6} \%$, у розсолах без попереднього концентрування – 2,5 мкг/л, з попереднім концентруванням – 0,5 мкг/л, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,09 при використанні попереднього концентрування й 0,05 – без використання попереднього концентрування [189, 190].

6.17.1. Спектрофотометричне визначення

Реактиви:

Бутилацетат, х.ч.

Галуни залізоамонійні, ч.д.а., 1 % розчин.

Кислота сірчана, ч.д.а., розчин (1:1).

Молібден, розчин-1, що містить 100 мкг молібдену в 1 мл. Для його приготування 0,184 г молібдату амонію розчиняють в 200 мл гарячої дистильованої води, охолоджують до кімнатної температури, переносять у мірну колбу ємністю 1000 мл і доводять об'єм розчину дистильованою водою до риски.

Молібден, розчин-2, що містить 1,0 мкг молібдену в 1 мл. Для його приготування 5 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 500 мл і доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Перманганат калію, ч.д.а., 3 % розчин.

Роданід калію, ч.д.а., 30 % розчин.

Сегнетова сіль, х.ч., 30 % розчин.

Хлорид натрію, х.ч., розчин 300 г/л.

Хлорид олова (II), ч.д.а., 20 % розчин.

Проведення випробувань

У ділильну лійку ємністю 250 мл наливають 100 мл досліджуваного розсолу, 10 мл розчину сірчаної кислоти, 1 краплю розчину перманганату калію, 2 мл бутилацетату. Отриману суміш струшують протягом 30 с і після поділу шарів органічний шар відкидають. Цю операцію повторюють ще двічі. Потім в ділильну лійку доливають 2 мл розчину сегнетової солі, 4 мл розчину роданіду калію та 2 мл розчину хлориду олова (II). Після додавання кожного реактиву розчин ретельно перемішують протягом 10-15 с. Якщо після додавання роданіду калію розчин набуде червоного кольору, що не зникає протягом 4-5 хв після додавання розчину хлориду олова (II), то додають ще 1 мл розчину хлориду олова (II). Якщо й після цього забарвлення зберігається, то це значить, що в пробі досліджуваного розсолу міститься більше 8 мкг молібдену й для аналізу варто взяти меншу кількість розсолу.

Ділильну лійку струшують протягом 30-40 с, після поділу шарів органічний розчинник переносять у кювету з товщиною поглинаючого світлошару 10 мм і вимірюють оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі при довжині хвилі 500 нм відносно розчину контрольного досліджу-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У ділильні лійки ємністю 250 мл наливають по 100 мл розчину хлориду натрію, по 10 мл розчину сірчаної кислоти, по 1 краплі розчину перманганату калію, по 2 мл бутилацетату. Отриману суміш струшують протягом 30 с. Після поділу шарів органічний шар відкидають. Цю операцію повторюють ще двічі. Потім у ділильні лійки доливають по 2 мл розчину сегнетової солі, по 4 мл розчину роданіду калію, по 2 мл розчину хлориду олова (II) і 0,5; 1,0; 2,0; 6,0; 8,0 мл розчину молібдену-2. Після додавання кожного реактиву розчин ретельно перемішують. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють відносно розчину контрольного досліджу-2.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості молібдену (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розсолу.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину молібдену.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст молібдену в розчині проби, мкг.

Вміст молібдену в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9), де m – вміст молібдену в розчині проби, згідно з градувальним графіком, мкг; n – маса наважки кухонної солі в перерахунку на суху речовину, г.

Вміст молібдену в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

6.17.2. Спектрофотометричне визначення з використанням концентрування співосадженням

Реактиви:

Бутилацетат, ч.д.а.

Галуни залізоамонійні, ч.д.а., 1 % розчин.

Кислота сірчана, ч.д.а., розчин (1:1).

Кислота соляна ос.ч., (1:1).

Кислота щавлева, ч.д.а., 2 % розчин.

Молібден, розчин-1, що містить 100 мкг молібдену в 1 мл. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Молібден, розчин-2, що містить 1,0 мкг молібдену в 1 мл. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Перманганат калію, ч.д.а., 3 % розчин.

Роданід калію, ч.д.а., 30 % розчин.

Сегнетова сіль, ч.д.а., 30 % розчин.

Хлорид натрію, х.ч.

Хлорид олова (II), ч.д.а., 20 % розчин.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 50 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1000 мл, доливають 500 мл бідистильо-

ваної води, перемішують до повного розчинення кухонної солі. При необхідності розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», доливають 2 мл розчину перманганату калію й 1 мл розчину сірчаної кислоти. Далі отриманий розчин нагрівають до початку утворення осаду. Потім розчин, пофарбований в інтенсивний рожевий колір, залишають стояти 2 год для окиснювання органічних речовин. При цьому забарвлення розчину повинно перейти в червоно-бурий колір, обумовлений появою осаду гідроксиду марганцю. Якщо колір розчину не зміниться, то доливають 2 краплі розчину шавлевої кислоти й перемішують вміст до початку випадіння осаду. Потім додають 3-4 краплі розчину перманганату калію, ретельно перемішують вміст і залишають на 6-8 год, краще – на ніч. Рідину над осадом зливають сифоном. У склянку з осадом і невеликою кількістю розчину доливають 3 краплі розчину перманганату калію й 8 мл розчину сірчаної кислоти. Отриману суміш нагрівають до кипіння. Це необхідно для окиснювання органічних речовин, що залишилися в пробі. Потім вводять розчин шавлевої кислоти, по краплях, до повного розчинення осаду. Отриманий розчин розбавляють дистильованою водою приблизно до об'єму 100 мл і переносять у ділильну лійку ємністю 250 мл. Доливають 5 мл розчину сірчаної кислоти, 1 краплю розчину перманганату калію, 3 мл бутилацетату. Отриману суміш струшують протягом 30 с і після поділу шарів органічний шар відкидають. Цю операцію повторюють ще раз. Потім у ділильну лійку доливають 3 мл розчину сегнетової солі, 4 мл розчину роданіду калію й 2 мл розчину хлориду олова (II). Після додавання кожного реактиву розчин ретельно перемішують протягом 10-15 с. Ділильну лійку струшують протягом 40 с і після поділу шарів органічний розчинник переносять у кювету з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм і вимірюють оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі при довжині хвилі 500 нм відносно розчину контрольного дослід-1.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У конічні колби ємністю 1000 мл вводять по 50,00 г хлориду натрію і приливають 500 мл бідистильованої води, перемішують до повного його розчинення. Потім у колби доливають 0,5; 1,0; 2,0; 6,0; 8,0 мл розчину молібдену-2.

Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють щодо розчину контрольного дослід-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості молібдену (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розсолу.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину молібдену.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст молібдену в розчині проби, мкг.

Вміст молібдену в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9), вміст молібдену в розсолах (мкг/л) – за формулою (6.8).

6.18. Визначення хрому

Вміст хрому в кухонній солі знаходиться на рівні $(0,3 - 2,5) \cdot 10^{-5} \%$, у розсолах вміст хрому досягає 8,5 мкг/л [38].

Хром у кухонній солі та розсолах може бути в III і VI-валентному станах. Хром відноситься до токсичних елементів [5]. Однак вміст хрому в харчовій кухонній солі не регламентується діючими державними стандартами. Вміст хрому (III) у питній воді не повинен перевищувати 0,5 мг/л, а хрому (VI) – 0,1 мг/л. Хром у кухонній солі визначають винятково на вимогу замовника. Причому слід зазначити, що через різну токсичність потрібно часто визначати як вміст загального хрому, так і хрому (III), і хрому (VI). Для визначення хрому в кухонній солі в Центральній лабораторії соляної промисловості використовується спектрофотометричний і атомно-абсорбційний методи. Спектрофотометричний метод запропонований авторами роботи [5]. Заснований на співосажденні хрому (III) з гідроксидом магнію, розчиненні осаду в кислоті, окиснюванні хрому (III) до хрому (VI) і визначенні хрому (VI) з діфенілкарбазідом. Хром (VI), що залишився, відновлюється до хрому (III) і визначається аналогічно вищевикладеному. Чутливість визначення хрому становить $2,5 \cdot 10^{-6} \%$, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,15. Атомно-абсорбційний метод заснований на екстрагуванні хрому (III) ацетилацетоном з розчину 1-3 N по HCl, причому попередньо для утворення ацетилацетонату хрому розчин протягом 1 години кип'ятять із ацетилацетоном при рН 6. Для визначення хрому (VI) його попередньо відновлюють до хрому (III). Визначення хрому проводять у відновному полум'ї ацетилен-повітря при довжині хвилі 357,9 нм. Чутливість визначення хрому становить $3,8 \cdot 10^{-6} \%$, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,11 [191].

6.18.1. Спектрофотометричне визначення

Реактиви:

Сульфат магнію, ч.д.а., 2 М розчин.

Гідроксид натрію, х.ч., 10 %.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³.

Кислота соляна, ос.ч., густиною 1,19 г/см³.

Кислота сірчана, ч.д.а., густиною 1,84 г/см і розчин (1:5).

Нітрат срібла, ч.д.а., 0,5 % розчин.

Нітрат марганцю, ч.д.а., розчин, що містить 0,1 мг/мл марганець.

Сульфат заліза (II), ч.д.а., 0,05 М розчин.

Персульфат амонію, х.ч., 25 % свіжоприготовлений розчин.

Діфенілкарбазид, 0,1 % водно-спиртовий розчин. Для його приготування 0,1 г діфенілкарбазиду розчиняють у мінімальному об'ємі етилового спирту й доводять до 100 мл дистильованою водою.

Хром (VI), розчин-1, що містить в 1 мл 1 мг хрому. Для його приготування 2,8280 г біхромату калію розчиняють в дистильованій воді й розбавляють об'єм отриманого розчину до 1000 мл.

Хром (VI), розчин-2, що містить в 1 мл 10 мкг хрому. Для приготування відбирають 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл і доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Хром (VI), розчин-3, що містить в 1 мл 1,0 мкг хрому. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Хром (III), розчин-4, що містить в 1 мл 1 мг хрому. Для його приготування 7,6960 г хрому (III) азотнокислого дев'ятиводного розчиняють у дистильованій воді й розбавляють об'єм отриманого розчину до 1000 мл.

Хром (III), розчин-5, що містить в 1 мл 10 мкг хрому. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-4 у мірну колбу ємністю 1000 мл і доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Хром (III), розчин-6, що містить в 1 мл 1,0 мкг хром. Для його приготування відбирають 10 мл розчину-5 у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Хлорид натрію, розчин 100 г/л. Готують із препарату кваліфікації х.ч. для спектрального аналізу.

Визначення хрому (III)

Проведення випробувань

У конічну колбу ємністю 1500 мл доливають 200 мл досліджуваного розсолу, 200 мл дистильованої води, 2 мл соляної кислоти густиною

1,19 г/см³, 3 мл розчину сульфату магнію (якщо вміст магнію в розсолі більше 6 мілімоль, то сульфат магнію можна не додавати) і кип'ятять протягом 10 хв. Це необхідно для видалення вуглекислоти. До гарячого розчину доливають 30 мл розчину гідроксиду натрію. Закривають колбу корком і протягом 5 хв інтенсивно струшують. Дають осаду гідроксидів осісти. Прозорий розчин сифонують, потім до розчину, що залишився, доливають 200 мл дистильованої води, суміш інтенсивно збовтують, дають осаду знову осісти й зливають прозорий розчин сифоном. Цю операцію повторюють ще три рази. Залишок розчину відокремлюють від осаду центрифугуванням. Осад гідроксиду магнію в центрифужній пробірці промивають дистильованою водою тричі по 20 мл, причому суміш після кожного додавання води інтенсивно збовтують і центрифугують. Потім осад розчиняють в 2 мл розчину сірчаної кислоти й переносять у склянку ємністю 100 мл. Пробірку та колбу ополіскують 2 мл розчину сірчаної кислоти, а потім дистильованою водою, всі промивні води приєднують до розчину в склянці. Вміст склянки упарюють до малого об'єму, доливають 1 мл азотної кислоти і знову упарюють до виділення густого білого пару SO₃ протягом 2 хв. Вміст склянки охолоджують, знову доливають азотну кислоту, небагато води й повторюють розпарювання. Солі, що випали в осад, розчиняють в 6 мл гарячої дистильованої води і відокремлюють кремнієву кислоту фільтруванням. Фільтрат збирають в конічній колбі ємністю 100 мл, доливають 0,2 мл розчину нітрату марганцю та 1 мл розчину нітрату срібла, нагрівають до кипіння, окислюють хром і марганець, доливаючи 0,2 мл розчину персульфату амонію. Пробу кип'ятять до повного руйнування надлишку персульфату амонію (зазвичай близько 5 хв). Після охолодження до кімнатної температури отриманий розчин переносять у мірну колбу ємністю 50 мл, доливають 5 мл розчину діфенілкарбазиду, доводять водою до риски, перемішують і через 2 хв вимірюють оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі при довжині хвилі 535 нм у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм відносно розчину контрольного дослід-1.

При аналізі кухонної солі наважку проби масою близько 50 г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють в 400 мл дистильованої води й далі роблять так само, як і при аналізі розсолів.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У конічні колби ємністю 1500 мл наливають 200 мл розчину хлориду натрію, додають по 200 мл дистильованої води, по 2 мл соляної кислоти густиною 1,19 г/см³, по 3 мл розчину сульфату магнію і 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 мл розчину-6 хрому (III). Далі роблять відповідно до опису в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимі-

рюють щодо розчину контрольного досліджуваного-2. За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількість хрому (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розсолу.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину хрому.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст хрому в розчині проби, мкг. Вміст хрому в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9).

Вміст хрому в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

Визначення хрому (VI)

Проведення випробувань

Розчин, що залишився після відділення хрому (III) співосадженням з гідроксидом магнію, підкислюють сірчаною кислотою до рН 2 для відновлення хрому (VI) до хрому (III). Доливають 0,2 мл розчину сульфату заліза (II), 3 мл розчину сульфату марганцю й далі роблять так само, як і при визначенні хрому (III).

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У конічні колби ємністю 1500 мл приливають 200 мл розчину хлориду натрію, по 200 мл дистильованої води, по 2 мл соляної кислоти густиною 1,19 г/см³, по 3 мл розчину сульфату магнію та 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 розчину-3 хрому (VI). Далі роблять так, як при визначенні хрому (III).

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст хрому в розчині проби, мкг.

Вміст хрому в пробі кухонної солі (%) обчислюють за формулою (6.9). Вміст хрому в розсолах (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

6.18.2. Атомно-абсорбційне визначення

Реактиви:

Ацетилацетон, х.ч.

Гідроксид натрію, х.ч., 10 %.

Кислота азотна, х.ч., густиною 1,40 г/см³.

Кислота соляна, ос.ч., розчин (1:1).

Кислота сірчана, х.ч., густиною 1,84 г/см³.

Персульфат амонію, ч.д.а., 25 % свіжоприготовлений розчин.

Хром (VI), розчин-1, що містить в 1 мл 1 мг хрому. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Хром (VI), розчин-2, що містить в 1 мл 10 мкг хрому. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Хром (VI), розчин-3, що містить в 1 мл 1,0 мкг хрому. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Хром (III), розчин-4, що містить в 1 мл 1 мг хрому. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Хром (III), розчин-5, що містить в 1 мл 10 мкг хрому. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Хром (III), розчин-6, що містить в 1 мл 1,0 мкг хрому. Приготування описано у розділі 6.18.1.

Хлорид натрію, х.ч., розчин 300 г/л.

Хлороформ, х.ч.

Визначення хрому (III)

Проведення випробувань

У ділильну лійку ємністю 100 мл приливають 20 мл досліджуваного розсолу, 0,5 мл соляної кислоти, 20 мл дистильованої води та 40 мл суміші ацетону із хлороформом (1:1). Струшують отриману суміш протягом 1 хв. Після поділу шарів органічний шар відкидають, доливають гідроксид натрію до рН 6 і 20 мл ацетилацетону. Потім отриману суміш переносять у конічну колбу, оснащену зворотнім холодильником, і кип'ятять протягом 1 год. Це необхідно для утворення ацетилацетонату хрому. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і доливають 0,5 мл сірчаної кислоти, перемішують, доливають 10 мл ацетилацетону. Екстрагують хром протягом 1 хв, після чого дають 2-хвилинну витримку для більш повного поділу фаз. У колбу обережно доливають дистильовану воду в такій кількості, щоб органічний шар піднявся майже до верхнього зрізу горлечка колби. Паралельно проводять контрольний дослід. Вмикають прилад, налаштовують його на аналітичну лінію 357,9 нм відповідно до інструкції з експлуатації й вимірюють величину абсорбції розчину

проби відносно розчину контрольного дослід-1. Полум'я – відновне ацетилен-повітря. Після кожного розпилення проби розпорошують етиловий спирт в кількості 1-2 мл. По закінченні роботи варто промити розпилювач не менше ніж 30 мл етилового спирту, що необхідно для запобігання розчинення капіляра в ацетилацетоні. При аналізі кухонної солі наважку продукту масою близько 6 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у ділильну лійку ємністю 100 мл, розчиняють в 40 мл дистильованої води й далі роблять так само, як і при аналізі розсолу.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У ділильні лійки ємністю 100 мл доливають по 20 мл розчину хлориду натрію, по 0,5 мл соляної кислоти, по 20 мл дистильованої води, по 40 мл суміші ацетону із хлороформом (1:1) і 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 14,0 мл розчину хрому-6. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють відносно розчину контрольного дослід-2.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості хрому (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб. Готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення розсолу.

Контрольний розчин-2 слугує для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину хрому.

Обробка результатів

По градувальному графіку визначають вміст хрому в розчині проби, мкг. Вміст хрому в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9), у розсолах (мкг/л) – за формулою (6.8).

Визначення хрому (VI і III)

Проведення випробувань

У конічну колбу ємністю 100 мл приливають 20 мл досліджуваного розсолу, доливають 3 мл сірчаної кислоти, 20 мл дистильованої води і кип'ятять розчин протягом 5 хв для відновлення хрому (VI) до хрому (III). Доливають гідроксид натрію до рН 6 і далі роблять так, як і при визначенні хрому (III).

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

У конічні колби ємністю 100 мл приливають по 20 мл розчину хлориду натрію, по 3 мл сірчаної кислоти, по 20 мл дистильованої води й 2,0; 6,0; 8,0; 10,0; 14,0 мл розчину хрому-6. Далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють відносно розчину контрольного досліду-2.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості хрому (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Обробка результатів

За градувальним графіком визначають вміст хрому в розчині проби, мкг.

Вміст загального хрому в пробі кухонної солі (%) розраховують за формулою (6.9). Вміст загального хрому в розсолах (мкг/л) визначають за формулою (6.8). При необхідності визначення тільки хрому (VI) треба від вмісту загального хрому відняти вміст хрому (III).

6.19. Визначення германію

Для визначення германію в кухонній солі в Центральній лабораторії соляної промисловості знайшов застосування спектрофотометричний метод, запропонований ВНДІ хімічних реактивів і особливо чистих речовин [5] для аналізу хлориду натрію. Метод був удосконалений авторами, що дозволило використовувати його для аналізу кухонної солі. У зв'язку з тим, що близько 70 % германію у кухонній солі є у формі розчинених органічних речовин, що унеможлиблює його кількісне концентрування співосадженням, необхідно передбачити в процесі пробопідготовки стадію руйнування органічних речовин. Руйнування органічних сполук германію здійснюється впливом ультразвукових коливань. Ультразвук використаний також і для інтенсифікації концентрування співосадженням, що дозволило зменшити кількість колектору в 5 разів. Межа виявлення германію становить $1,0 \cdot 10^{-6}$ %.

6.19.1. Спектрофотометричне визначення

Реактиви:

Амоніак водний, х.ч.

Гідроксид натрію, х.ч., 1,0 і 0,1 N розчини.

Германій, розчин-1, що містить 1 мг германію в 1 мл. Для його приготування 0,1441 г оксиду германію (II) розчиняють у суміші 10 мл бідистильованої води й 5 мл 1 N розчину гідроксиду натрію. Додають 2 краплі фенолфталеїну, нейтралізують 1 N розчином соляної кислоти і додають надлишок її в кількості 1-2 крапель. Розчин переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, розбавляють бідистильованою водою до риски й перемішують.

Германій, розчин-2, що містить 0,01 мг германію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-1 у мірну колбу ємністю 1000 мл і доведення об'єму розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Германій, розчин-3, що містить 1,0 мкг германію в 1 мл. Готують шляхом відбору 10 мл розчину-2 у мірну колбу ємністю 100 мл і доведення об'єму розчину в колбі бідистильованою водою до риски.

Кислота соляна, ос.ч., 9 N розчин. Перед використанням очищують у такий спосіб. У ділительну лійку ємністю 1 л поміщають 500 мл соляної кислоти й струшують із 50 мл чотирихлористого вуглецю протягом 5 хв. Після поділу шарів органічну фазу відкидають.

Кислота соляна, 1 % розчин.

Кислота сірчана, ч.д.а., густиною 1,84 г/см³.

Персульфат амонію, х.ч.

Перекис водню, х.ч.

Хлорид амонію, х.ч., 1 % розчин.

Хлорид заліза (III), 5 % розчин.

Вуглець чотирихлористий, ч.д.а.

Фенілфлуорон, 0,1 % розчин у суміші чотирихлористого вуглецю і етилового спирту. Розчиняють 50 мг фенілфлуорону в 35 мл чотирихлористого вуглецю й доводять до об'єму 50 мл етиловим спиртом. Розчин фільтрують через фільтр «червона стрічка».

Фенолфталеїн, 1 % спиртовий розчин.

Етиловий спирт – ректифікат.

Проведення випробувань

Наважку кухонної солі масою в 150 г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у конічну колбу ємністю 1500 мл, доливають 600 мл бідистильованої води, 2 мл сірчаної кислоти, вносять 3 г персульфату амонію. Приєднують зворотній холодильник і кип'ятять отриманий розчин 30 хв. При наявності ультразвукової установки рекомендується руйнування органічних сполук у розчинах кухонної солі проводити впливом ультразвуку. Для цього в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і діють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-14 Вт/см² протягом 1 хв. У цьому випадку обробку розчину солі, калібрувальних розчинів сірча-

ною кислотою та персульфатом амонію не проводять. При аналізі вакуум-вivarної й чреної солі руйнування органічних сполук не проводять.

Розбавляють отриманий розчин приблизно до об'єму 1000 мл і доливають 10,0 мл розчину хлориду заліза (III) і стільки ж перекису водню. Потім осаджують гідроксид заліза (III), доливаючи амоніак до стійкого запаху. Розчин нагривають до кипіння й кип'ятять протягом 5 хв.

При наявності ультразвукової установки рекомендується проводити концентрування співосадженням при впливі ультразвукових коливань. У цьому випадку кількість колектору може бути зменшена в 5 разів, тобто доливати до розчину солі треба тільки 1 мл розчину сульфату магнію. Далі в розчин кухонної солі опускають ультразвуковий випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 1,4-3,5 Вт/см² протягом 20-25 с. У цьому випадку кип'ятіння розчину зайве.

Дають осаду осісти, зливають прозорий розчин сифоном. Залишок розчину відокремлюють від осаду центрифугуванням. Осад розчиняють у нагрітій до 60-70 °С соляній кислоті, охолоджують до кімнатної температури й розбавляють тією ж кислотою до 50 мл. Отриманий розчин переносять у ділильну лійку й екстрагують германій двома порціями чотирьохлористого вуглецю протягом 5 хв. Органічний шар зливають у ділильну лійку, промивають двома порціями соляної кислоти по 5 мл, вносять 0,3 мл фенілфлуорону і 1 мл метилового спирту. Перемішують і залишають на 5 хв. Потім вносять 2 мл суміші диметилформамід - вода (4:1) і енергійно струшують. Після поділу шарів органічну фазу зливають у центрифужну пробірку, обполіскують лійку 5-7 мл бідистильованої води, після чого зливають її в ту ж пробірку. Розчин центрифугують при 6000 об/хв. Рідину над осадом обережно декантують, а осад розчиняють в 2,5 мл диметилформаміду і перемішують. Розбавляють розчин 2,5 мл бідистильованої води й додають ще 1 мл диметилформаміду. Отриману суміш центрифугують протягом 15-20 хв при 6000 об/хв. Рідину над осадом обережно декантують, по можливості якомога більш повно видаляючи її залишки. Осад розчиняють у суміші 6 мл розчину гідроксиду натрію і 2 мл диметилформаміду. Оптичну густину отриманого розчину вимірюють при довжині хвилі 500 нм у кюветі з товщиною поглинаючого світлошару 20 мм відносно розчину контрольного досліду-1.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градувального графіка

Для приготування калібрувальних розчинів у конічні колби ємністю 1500 мл уводять по 150,00 г хлорид натрію. Потім в колби доливають по 600 мл бідистильованої води, перемішують вміст до повного розчинення

хлориду натрію і вводять 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 мл розчину-4. Далі роблять відповідно до описаного в розділі «Проведення випробувань», але абсорбцію калібрувальних розчинів вимірюють відносно розчину контрольного дослідю-2. За отриманими даними будують градууювальний графік, відкладаючи по осі абсцис кількості германію (мкг) у калібрувальних розчинах, а по осі ординат – відповідні їм значення величини абсорбції.

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, готується аналогічно приготуванню розчинів проб, але без введення кухонної солі.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини. Готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину германію.

Обробка результатів

За градууювальним графіком визначають вміст германію в розчині проби, мкг.

Вміст германію в пробі кухонної солі (%) визначають за формулою (6.9).

Вміст германію в пробі розсолу (мкг/л) визначають за формулою (6.8).

7. УЛЬТРАЗВУК В АНАЛІЗІ КУХОННОЇ СОЛІ, ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД І РОЗСОЛІВ

7.1. Сонолюмінесценція і розрахунки енергетичних виходів продуктів звукохімічних реакцій у вивченні механізму ультразвукового руйнування органічних домішок у високомінералізованих водах і розчинах кухонної солі

Близько 60 % мікроелементів знаходиться в розсолах і в кухонній солі озерного і басейнового способів виробництва у вигляді комплексів з гуміновими і фульвокислотами, що робить неможливою їх кількісне концентрування екстракцією і співосадженням [1]. У зв'язку з цим використовують попереднє руйнування органічних сполук кип'ятінням персульфатом амонію в кислому середовищі протягом 30-40 хв [75]. Проте цей метод тривалий і призводить до забруднення аналізованих проб домішками з реагентів.

Запропоновано використовувати дію УЗ для руйнування органічних сполук свинцю, міді, кадмію, ртуті, миш'яку, бору, молібдену, цинку і кобальту в розсолах і розчинах кухонної солі [1, 6, 7].

Кількісне визначення мікроелементів свинцю, міді і кадмію без руйнування органічних сполук не представляється можливим, у зв'язку із значним заниженням результатів аналізу, на 30-100% [1, 64-67].

Щоб вести процес цілеспрямовано, необхідно з'ясувати механізм УЗ руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі. Виникнення в УЗ полі бульбашок кавітацій, їх зростання, пульсація і схлопування є ефективним механізмом локальної концентрації енергії, що призводить до утворення безлічі радикалів ($10^4 - 10^6$ пар при розриві кожної кавітаційної бульбашки), які мають високу реакційну здатність [1, 103], що може сприяти окисненню органічних сполук [118]. Дані про реакції радикалів усередині кавітаційної бульбашки можна отримати на підставі аналізу спектрів сонолюмінесценції – світіння, що виникає при дії УЗ на водні розчини [6]. Крім того, інформація про механізми звукохімічних перетворень витікає з розрахунків енергетичних виходів продуктів звукохімічних реакцій [7, 192, 193].

При вивченні спектрів сонолюмінесценції розчинів хлориду натрію і кухонної солі виявлений максимум в області 270-290 нм (рис. 7.1). При цьому умови експерименту були підібрані так, щоб спектри елементів, випромінюючих поблизу лежачих довжинах хвиль, не були видні. Згідно з [8] цей максимум відповідає протіканню наступної реакції:

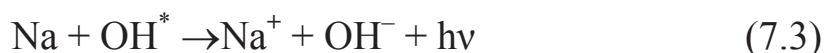


Отже, експериментально показано, що при дії УЗ на розчини кухонної солі і хлориду натрію відбувається збудження й іонізація молекул води. Також слід зазначити, що в ультрафіолетовій області спектра води є максимум при 300 нм, що відповідає дезактивації збудженого стану радикалу OH^* (рис. 7.1) [9]



Проте в спектрі розчинів кухонної солі даний максимум був відсутній (рис. 7.2). Такий максимум був відсутній і в спектрі розчину сульфату рубідію, у зв'язку з тим, що рубідій гасить смугу збудженого радикала $\text{O}^{\text{H}*}$ в спектрі солюмінесценції [118].

При цьому авторами роботи [103] було висловлено припущення, що аналогічні процеси повинні спостерігатися для всіх лужних металів. Смуга радикала OH^* була відсутня і в розчинах хлоридів калію, літію і цезію. У зв'язку з чим ймовірно, що натрій, як і інші лужні метали, гасить смугу радикала OH^* в спектрі солюмінесценції:



Очевидно, протіканням цих реакцій можна пояснити факт аномально високої солюмінесценції лужних елементів, в порівнянні з лужноземельними елементами [1, 117].

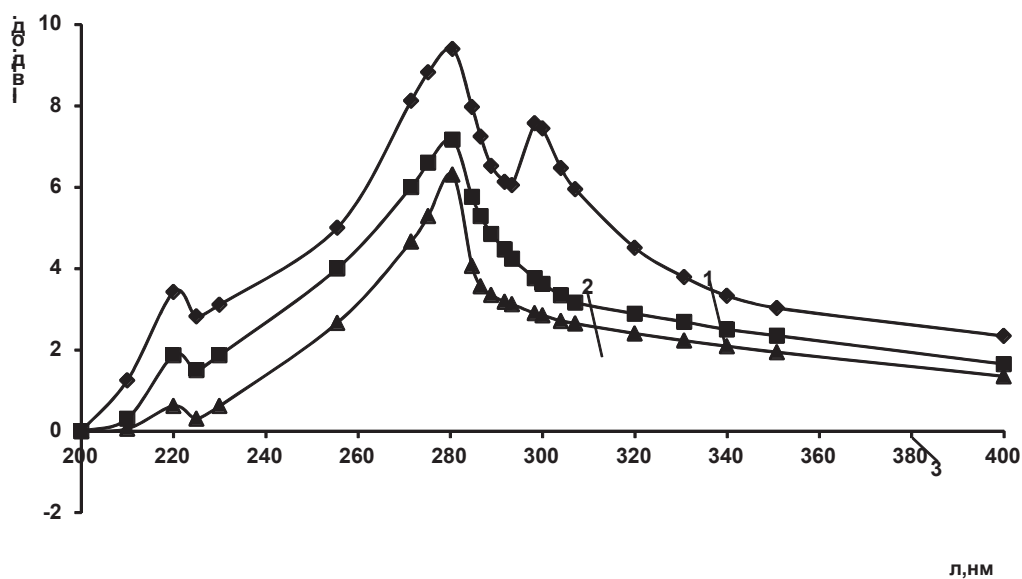
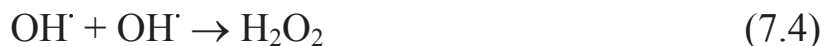


Рис. 7.1. Спектри солюмінесценції дистильованої води (1), розчину хлориду натрію (2) і розчину кухонної солі (3)
Примітка. Концентрації розчинів хлориду натрію і кухонної солі виробництва ГПО «Артемсіль» 50 г/дм³. Частота ультразвуку 22 кГц, інтенсивність 5 Вт/см²

В результаті дослідів встановлено, що при дії УЗ на розчини кухонної солі і хлориду натрію відбувається утворення в атмосфері інертних газів, водню і пероксиду водню, а в атмосфері кисню – пероксиду водню (табл. 7.1, рис. 7.1).

Пероксид водню і водень є продуктами рекомбінації радикалів $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ і $\text{HO}_2\cdot$, що утворюються при УЗ руйнуванні молекул води [108, 192]:



Радикали $\text{H}\cdot$ і $\text{OH}\cdot$ утворюються при насиченні проби інертними газами, а $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ і $\text{HO}_2\cdot$ – при насиченні проб киснем [9, 194]. Отже, експериментально встановлений факт утворення радикалів $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ і $\text{HO}_2\cdot$ в розчинах кухонної солі і розсолах на підставі визначення продуктів їх рекомбінації H_2 і H_2O_2 [118].

Таблиця 7.1

Утворення водню і пероксиду водню при впливі ультразвуку на воду, розчини хлориду натрію і кухонної солі

Проба	Введено ФК, мг/л	Знайдено, моль/л							
		Водень				Пероксид водню			
		60 хв	120 хв	180 хв	240 хв	60 хв	120 хв	180 хв	240 хв
Вода*	-	0,55	1,16	1,79	2,40	2,80	5,73	8,64	11,62
	14,0	0,52	1,17	1,75	2,35	-	-	0,52	3,45
NaCl, 50г/л	-	0,48	1,10	1,62	2,15	2,21	4,32	6,54	8,71
	14,0	0,48	1,11	1,63	2,12	-	-	0,41	2,62
NaCl, 100г/л	-	0,40	0,85	1,43	1,84	1,81	3,34	5,02	6,83
	14,0	0,42	0,84	1,45	1,82	-	-	0,23	1,12
** Сіль	-	0,40	0,84	1,44	1,84	-	-	0,20	1,08
*** Сіль	-	0,41	0,83	1,43	1,83	-	0,52	2,21	3,42
	7,1	0,42	0,83	1,45	1,84	-	-	0,20	1,02

У таблиці представлено усереднені результати 6 дослідів.

* Дистильована вода.

** Розчин басейнової кухонної солі 100 г/л зі вмістом фульвокислот (ФК) 14 мг/л.

*** Розчин кам'яної кухонної солі 100 г/л зі вмістом ФК 6,9 мг/л.

Концентрації знайденого над розчином водню та пероксиду водню в розчині залежали від виду газу, яким насичували пробу, від концентрації хлориду натрію в розчині і від параметрів УЗ: частоти та інтенсивності (табл. 7.1, рис. 7.2).

При переході в розчин радикальні продукти руйнування води можуть реагувати з пероксидом водню за реакціями:



Однак швидкості реакцій (7.7) і (7.8) у край малі, у зв'язку з чим пероксид водню накопичувався в розчині (табл. 7.1, рис. 7.2).

Процес накопичення пероксиду водню в розсолах і розчинах кухонної солі значною мірою залежав від концентрації в них розчинених органічних речовин, зокрема фульвокислот (ФК) (табл. 7.1).

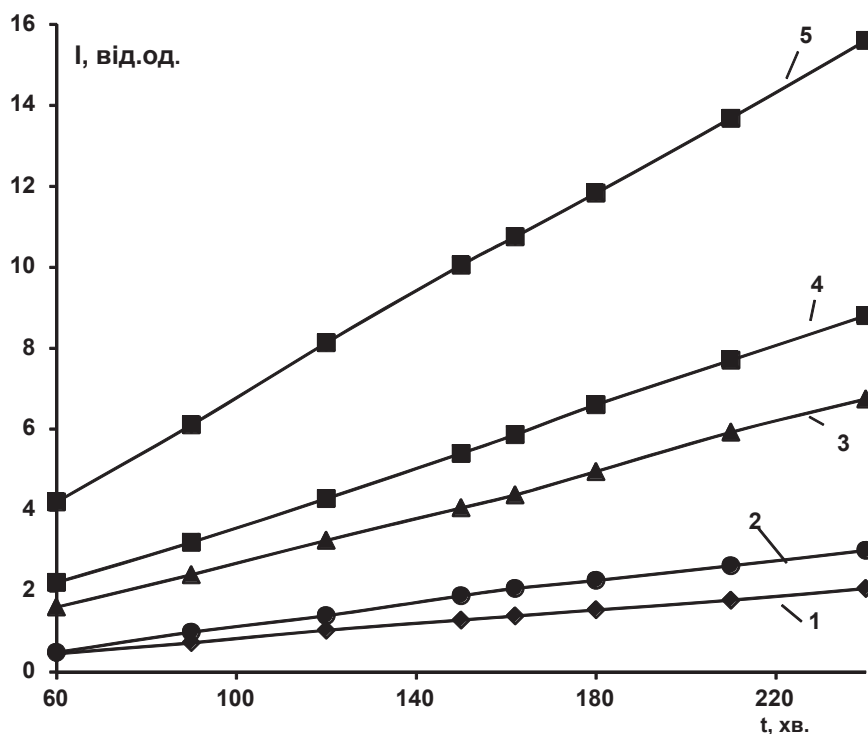


Рис. 7.2. Вплив природи розчиненого газу на утворення водню і пероксиду водню при дії ультразвуку на розчини хлориду натрію (50 г/дм³):
 1 – утворення водню при насиченні проби гелієм; 2 – утворення водню при насиченні проби аргоном; 3 – утворення пероксиду водню при насиченні проби гелієм; 4 – утворення пероксиду водню при насиченні проби аргоном; 5 – утворення пероксиду водню при насиченні проби киснем.
 Частота ультразвуку 22 кГц, інтенсивність 5 Вт/см²

При введенні ФК у воду, розчини хлориду натрію і кухонної солі кам'яного засобу виробництва до рівня їхнього вмісту в розчинах кухонної солі басейнового засобу виробництва, процес накопичення пероксиду водню був таким же, як і в розчині басейнової солі (табл. 7.1). Отже, пероксид водню бере участь у руйнуванні органічних речовин у розчинах кухонної солі і розсолах під дією УЗ. Слід також зазначити, що введення

пероксиду водню в розчині кухонної солі і розсоли без дії УЗ не викликало руйнування органічних речовин. У той же час, попереднє введення навіть невеликих кількостей пероксиду водню в розчині кухонної солі дозволяло зруйнувати органічні речовини при впливі УЗ інтенсивністю $\geq 2 \text{ Вт/см}^2$, незалежно від виду газу, яким насичували пробу. Очевидно, що пероксид водню є ініціатором утворення радикалів, що руйнують органічні сполуки.

Розраховані за формулою Маргуліса результати хіміко-акустичних виходів пероксиду водню, отриманого внаслідок дії УЗ на розчини хлориду натрію, на розчини хлориду натрію з уведеною відомою кількістю ФК і на розчини кухонної солі, також підтверджують факт участі пероксиду водню в процесах руйнування ФК (табл. 7.2).

Вища швидкість накопичення пероксиду водню при насиченні проби киснем пояснюється протіканням реакції (7.7), а вища швидкість його накопичення при насиченні проби аргоном в порівнянні з гелієм пояснюється нижчим потенціалом іонізації аргону [118]. Швидкість протікання реакції (7.8) в атмосфері кисню укрій мала [194], і, очевидно, цим можна пояснити складність виявлення водню після обробки розчину хлориду натрію УЗ. При збільшенні концентрації хлориду натрію більше 50 г/дм^3 швидкість накопичення пероксиду водню зменшувалася (табл. 7.1). Зміна частоти УЗ від 15 до 47 кГц до зміни швидкості накопичення пероксиду водню не призводила. Збільшення інтенсивності УЗ призводило до зростання швидкості накопичення пероксиду водню, що досягала максимального значення при насиченні проби гелієм при 10 Вт/см^2 , аргоном – 8 Вт/см^2 , повітрям – 6 Вт/см^2 , киснем – 3 Вт/см^2 .

Для оцінки ефективності дії УЗ Розенберг [195] ввів поняття хіміко-акустичного коефіцієнта корисної дії (к.к.д. η_{xa}) як відношення величини енергії, витраченої на утворення вільних радикалів (хіміко-акустичній енергії E_{xa}), до всієї поглиненої енергії (E):

$$\eta_{xa} = E_{xa} / E \quad (7.9)$$

Як встановлено [103], хіміко-акустичний к.к.д. залежить тільки від природи і концентрації газу та вмісту в розчині речовин з високою пружністю пари. З формули (7.9), знаючи поглинену енергію E і хіміко-акустичний к.к.д. η_{xa} , легко знайти, що в атмосфері аргону $E_{xa} = 0,038$.

Хіміко-акустичний вихід продуктів звукохімічної реакції визначається кількістю молекул речовини, що утворилася або зникла [194].

Хіміко-акустичні виходи пероксиду водню $F(\text{H}_2\text{O}_2)$ і водню $F(\text{H}_2)$, отримані при дії УЗ на воду і водні розчини хлориду натрію і кухонної солі, визначали за формулою [195]:

$$F(Y) = \frac{100 \cdot \omega \cdot V \cdot N_A}{1000 \cdot 6,24 \cdot 10^{18} \cdot E}, \quad (7.10)$$

де ω – швидкість утворення речовини Y, моль/дм³·хв;

N_A – число Авогадро,

E – потужність УЗ, Вт, поглинена в V, см³ об'єму розчину.

Розраховані результати хіміко-акустичних виходів пероксиду водню, що утворюється при дії УЗ на розчини хлориду натрію, на розчини хлориду натрію з введеною відомою кількістю ФК і на розчини кухонної солі також підтверджують факт участі пероксиду водню в процесах руйнування ФК (табл. 7.2).

Отже, експериментально встановлено, що при дії УЗ відбувається збудження й іонізація молекул води і розчинених газів з подальшим утворенням радикалів H \cdot , OH \cdot і HO $_2\cdot$, а також продуктів їх рекомбінації: водню і пероксиду водню.

Вищевикладені експериментально отримані дані, а також дані, що наведені в роботах Маргуліса [103, 118], підтверджують правильність висловленого нами раніше [6] припущення про трьохстадійний механізм руйнування органічних речовин в розчинах кухонної солі.

Таблиця 7.2

Хіміко-акустичні виходи пероксиду водню, що утворився внаслідок дії УЗ на воду, розчини хлориду натрію і кухонної солі

Концентрація NaCl	Хіміко-акустичний вихід, кількість молекул на 100 еВ		
	Хлорид натрію	Хлорид натрію **	Кухонна сіль
50,0	1,38	1,03	1,01
100,0	1,21	0,82	0,80
150,0	1,09	0,65	0,61
200,0	1,03	0,49	0,45
250,0	1,03	-	-
300,0	1,02	-	-

У таблиці представлено усереднені результати 6 дослідів. Використовували вплив УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 10 Вт/см² при насиченні проби аргоном. Вміст ФК у кухонній солі 4,5 мг/кг. ** У розчин вводили таку ж кількість ФК, яка міститься у кухонній солі.

7.2. Ультразвукове руйнування органічних домішок в розчинах кухонної солі в присутності речовин-ініціаторів утворення радикалів

Використовуваний для руйнування органічних речовин УЗ інтенсивністю більше 10 Вт/см^2 має негативну дію на організм людини [1]. Крім того, застосування УЗ високої інтенсивності вимагає значних енергетичних витрат. Це призводить в умовах високої вартості енергоносіїв до дорожчання аналізу.

Для зниження інтенсивності УЗ при руйнуванні органічних сполук в кухонній солі нами вивчено використання як ініціаторів утворення радикалів перекису водню, азотної кислоти, суміші азотної і соляної кислот, які використовують для ініціації утворення радикалів при мікрохвильовому й ультрафіолетовому руйнуванні органічних речовин [8-11]. Методика проведення експериментів була наступною. Проводили руйнування органічних сполук розчинів кухонної солі з 100 г/л УЗ згідно з [103]. Здійснювали обробку розчинів кухонної солі УЗ частотою від 18 до 44 кГц , рекомендованою в роботах [105-109], і інтенсивністю від 1 до 15 Вт/см^2 протягом 1 хв . Одні й ті ж проби кухонної солі аналізували: без УЗ обробки, з УЗ обробкою в присутності перекису водню, азотної кислоти, суміші азотної і соляної кислот, азотної кислоти і перекису водню. Вибір речовин-ініціаторів утворення радикалів здійснювали на підставі даних роботи [109], враховуючи спільність механізмів дії фізичних полів різної природи на речовину [105]. Крім того, використовували ультразвукову обробку розчинів кухонної солі, насиченої чотирихлористим вуглецем. Вибір даної системи здійснювали на тій підставі, що насичений розчин чотирихлористого вуглецю у воді вельми легко розпадається з утворенням радикалів і є хімічною тест-системою за визначенням акустичної потужності в УЗ експериментах [103].

Досліди проводили в пробірках місткістю 30 мл . Для цього в пробірку підливали 20 мл розчину кухонної солі з відомою кількістю свинцю, міді і кадмію (свинцю – $1,5 \text{ мг/кг}$, кадмію – $0,2 \text{ мг/кг}$ і міді – $2,0 \text{ мг/кг}$). Суміш перекису водню з азотною кислотою використовували у співвідношенні (1:1), суміш азотної кислоти з соляною брали у співвідношенні (1:3), згідно з рекомендаціями робіт [107-109]. Обробку УЗ розчинів проводили в трубчастих магніострикційних випромінювачах. Визначення свинцю, міді і кадмію проводили неполу́м'яним методом атомної абсорбції після концентрації співосадженням за методикою, що викладена в роботі [109].

Як критерій повноти руйнування органічних сполук використовували поняття ступеня руйнування (X) [109], визначуваного як відношення величини аналітичного сигналу (n), отриманого при даних параметрах УЗ, до

величини максимально можливого аналітичного сигналу (m), зокрема визначуваною і після руйнування органічних речовин альтернативними методами:

$$X = \frac{n}{m} \cdot 100, \% \quad (7.11)$$

Як видно з результатів дослідів, позитивний ефект дає введення всіх речовин-ініціаторів утворення радикалів. Проте найкращі результати давало введення перекису водню (табл. 7.3).

Таблиця 7.3

Вплив речовин-ініціаторів утворення радикалів на ступінь руйнування органічних сполук свинцю, міді та кадмію в розчинах кухонної солі

Інтенсивність УЗ, Вт/см ²	Ступінь руйнування органічних сполук, %																	
	1			2			3			4			5			6		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
1	-	-	-	87	86	85	56	43	57	80	76	83	92	90	93	88	90	87
2	-	-	-	98	99	99	65	76	71	97	94	98	98	99	99	97	98	96
3	47	56	49	98	99	98	90	88	98	98	97	99	99	98	99	98	97	98
4	69	70	79	99	98	98	98	99	98	98	97	97	98	99	98	99	98	99
5	90	76	76	99	98	98	97	98	98	99	98	98	99	98	97	98	99	97
6	93	77	97	99	99	98	98	97	97	97	98	98	98	99	99	98	99	99
7	95	78	99	98	98	99	99	98	98	99	99	99	97	98	98	97	98	98
8	98	89	98	99	97	98	98	98	99	98	99	98	99	97	99	99	97	97
9	99	94	98	98	99	99	98	99	98	97	97	97	97	98	97	98	98	99
10	98	98	99	99	98	98	99	99	99	99	98	99	98	98	98	99	99	97

Примітка. 1 – без добавки речовин-ініціаторів утворення радикалів, 2 – з добавкою перекису водню, 3 – з добавкою азотної кислоти, 4 – з добавкою суміші азотної і соляної кислот, 5 – з добавкою суміші азотної кислоти і перекису водню, 6 – при насиченні розчину чотирьохлористим вуглецем.

Слід зазначити, що добавки речовин-ініціаторів утворення радикалів використовуються при руйнуванні органічних речовин у водах під впливом ультрафіолетового опромінення [109, 117], в цьому випадку кількість окиснювачів, що вводяться в систему, приблизно в 10 разів більше, в порівнянні з кількістю окиснювачів, що вводяться при використанні УЗ. Лише декілька менших кількостей окиснювачів потрібно для руйнування органічних речовин, що містяться в природних водах в мікрохвильовому полі [103].

У табл. 7.4 наведено результати дослідів, що показують, що для ініціації утворення радикалів і, як результат – забезпечення повного руйнування органічних речовин (ступінь руйнування більше 90 %), що містяться

в кухонній солі, достатньо введення 0,05 мл розчину 90% перекису водню на 20 мл розчину кухонної солі.

Таблиця 7.4

Вплив кількості введеного перекису водню на ступінь руйнування органічних сполук свинцю, міді і кадмію у розчинах кухонної солі

Введено перекису водню, мл	Ступінь руйнування органічних сполук, %		
	свинцю	міді	кадмію
0	—	—	—
0,02	72	65	81
0,05	95	92	96
0,10	98	98	98
0,50	99	99	97
1,00	98	98	98
2,00	99	99	99
2,00 *	—	—	—

Використана дія ультразвуку частотою 20 кГц і інтенсивністю 2,0 Вт/см² протягом 1 хв. *Визначення проводили в умовах насичення проби СО₂.

Таблиця 7.5

Результати визначення свинцю, міді та кадмію у кухонній солі

Найменування підприємства	Введено Pb, Cu Cd по мг/кг	Знайдено мікроелементів, мг/кг / Відносне стандартне відхилення (n=6)		
		Свинець	Мідь	Кадмій
Руйнування органічних сполук дією УЗ інтенсивністю 10 Вт/см ²				
ДВО «Артемсіль» копальня № 3	0	0,172/0,079	0,349/0,074	0,036/0,085
	0,060	0,238/0,075	0,412/0,075	0,099/0,088
Геройське солепідприємство	0	0,129/0,080	0,229/0,076	0,032/0,087
	0,060	0,189/0,077	0,295/0,077	0,091/0,086
Руйнування органічних сполук дією УЗ інтенсивністю 2 Вт/см ² у присутності Н ₂ О ₂				
ДВО «Артемсіль» копальня № 3	0	0,173/0,070	0,348/0,066	0,035/0,077
	0,060	0,235/0,068	0,415/0,068	0,096/0,075
Геройське солепідприємство	0	0,131/0,063	0,231/0,069	0,031/0,078
	0,060	0,193/0,065	0,291/0,067	0,095/0,076

З табл. 7.4. також видно, що визначальним чинником інтенсифікуючої дії УЗ на процес руйнування органічних сполук є протікання звукохіміч-

них реакцій, при проведенні дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій (при насиченні проби вуглекислим газом) [1], позитивний ефект відсутній.

У табл. 7.5 наведено результати аналізу кухонної солі з використанням руйнування органічних сполук УЗ великої інтенсивності і УЗ малої інтенсивності у присутності перекису водню. Як видно з табл. 7.5, при використанні УЗ малої інтенсивності в присутності перекису водню відтворюваність результатів аналізу краща, ніж при використанні руйнування УЗ інтенсивністю більше 10 Вт/см^2 .

7.3. Використання ультразвуку середніх і високих частот для руйнування органічних домішок у водах, кухонній солі і розсолах

Раніше [4] нами було вивчено використання для руйнування органічних домішок в кухонній солі і розсолах УЗ низьких частот від 18 до 47 кГц.

Застосування УЗ середніх і високих частот для руйнування органічних сполук в даних об'єктах не вивчене і в літературі не знайдене.

Для вивчення можливості використання УЗ середніх і високих частот використовували апаратуру та обладнання, що описано у [5].

На рис. 7.3 представлена сіль басейнового способу виробництва (Генічеський солезавод) від частоти УЗ при максимально можливій інтенсивності для сучасних п'єзокерамічних випромінювачів – 12 Вт/см^2 . З експериментальних даних, представлених на рис. 7.3, видно, що з підвищенням частоти УЗ ступінь руйнування всіх вивчених мікроелементів значно знижується, причому найбільше зменшення ступеня руйнування органічних сполук спостерігається для ртуті. Зменшення ступеня руйнування органічних сполук пояснюється, очевидно, тим, що із зростанням частоти УЗ для підтримки відповідного рівня активності кавітації необхідне і підвищення інтенсивності УЗ [103]. Значна залежність ступеня руйнування органічних сполук ртуті від частоти УЗ пояснюється вищою міцністю ртутьорганічних сполук [10]. Слід також відзначити, що для розсолів і морської води були отримані аналогічні залежності ступеня руйнування органічних сполук від частоти УЗ (табл. 7.6). Проте, у міру зменшення вмісту органічних речовин (гумінових і фульвокислот) в пробах розсолів, розчині кухонної солі і морської води, залежність від частоти носила менш виражений характер (табл. 7.6); останнє, очевидно, можна пояснити тим, що при меншому вмісті органічних речовин для їх руйнування потрібний і менший рівень активності кавітації, яка залежить від частоти УЗ [1].

Таблиця 7.6

Вплив частоти ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі, розсолах і водах

Частота УЗ, кГц	Ступінь руйнування, %														
	Кухонна сіль Геройського солезаводу*			Розсіл Сло-в'янського солезаводу			Розсіл оз. Баскун-чак (Росія)			Розсіл оз. Барса-Кельмес (Казахстан)			Морська вода, пгт Ялта		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
66	94	98	93	97	99	98	95	98	93	94	97	93	97	99	98
80	94	98	93	97	99	98	95	98	93	94	96	92	97	99	98
90	94	97	92	96	99	97	94	96	92	93	96	91	97	99	98
100	94	97	91	96	98	96	94	96	91	93	95	91	97	99	98
150	94	96	90	95	97	94	93	95	90	92	94	90	96	98	96
200	93	95	89	95	97	93	93	95	89	92	94	88	96	98	96
250	93	94	88	94	96	92	92	94	88	91	92	86	95	97	95
300	92	93	87	94	96	90	91	94	88	90	90	85	95	97	94
350	91	93	86	93	96	89	91	94	87	89	90	84	95	97	93
400	92	92	86	93	95	88	90	93	87	89	87	83	94	95	91
440	90	91	85	92	94	88	89	92	86	88	87	82	93	94	91
500	90	90	84	91	94	87	88	91	85	88	86	80	93	94	90
550	89	90	83	91	93	86	88	90	84	87	86	80	92	94	89
600	88	89	83	90	92	86	87	90	84	86	85	80	92	92	89
650	87	88	81	90	91	85	87	90	82	87	85	78	91	91	89
700	85	87	80	89	89	83	86	89	81	85	84	75	91	90	87
750	83	86	79	85	88	82	84	88	80	83	84	71	90	90	86
800	81	83	76	84	86	79	82	87	77	81	81	70	88	89	85
880	78	80	73	81	83	76	80	82	75	77	78	73	87	87	83
900	78	78	71	80	81	75	79	80	72	77	74	71	83	86	81
950	75	69	69	77	75	73	78	69	70	73	65	67	84	80	76
1000	65	68	63	69	73	68	72	70	69	60	62	64	74	78	69
1200	25	40	48	30	52	52	26	40	50	25	42	52	49	68	63
2000	15	25	20	19	31	23	17	25	22	14	29	25	32	45	45
2500	12	20	17	18	25	20	15	20	18	9	17	11	23	30	37

Представлено усереднені результати 6 дослідів. Інтенсивність УЗ 12 Вт/см², час дії 2 хв. * Концентрація розчину 200 г/л.

На рис. 7.4 представлено залежність ступеня руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі басейнового способу виробництва від інтенсивності УЗ при частоті УЗ 400 кГц і часу дії 2 хв. Як видно з рис. 7.4, із зростанням інтенсивності УЗ ступінь руйнування органічних сполук підвищується.

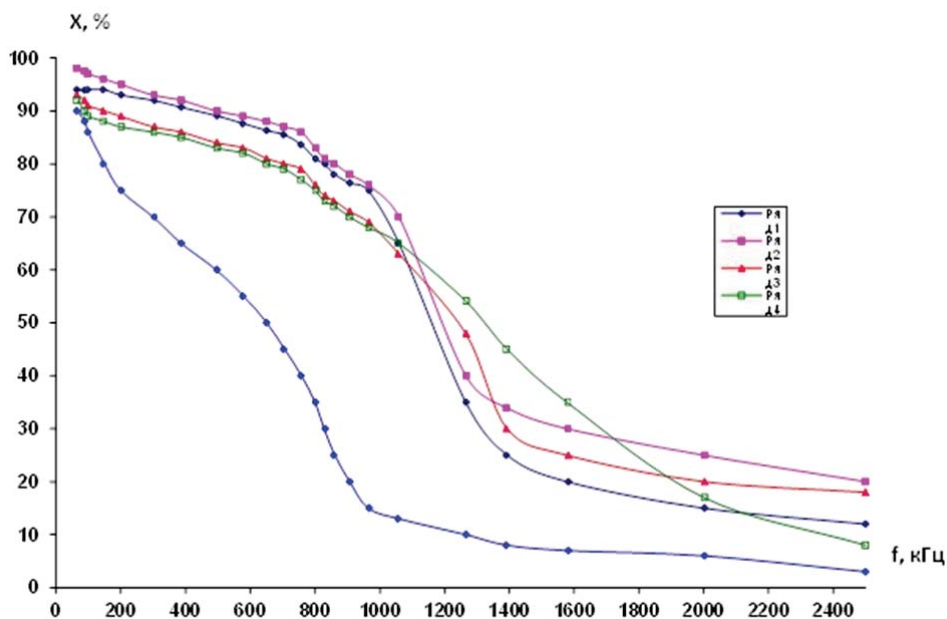


Рис. 7.3. Вплив частоти (f) ультразвуку на ступінь руйнування (X) органічних речовин в розчинах кухонної солі: 1 – свинець; 2 – мідь; 3 – кадмій; 4 – миш'як; 5 – ртуть. Використаний розчин кухонної солі Генічеського солезаводу концентрацією 200 г/л. Інтенсивність УЗ 12 Вт/см², час дії 2 хв

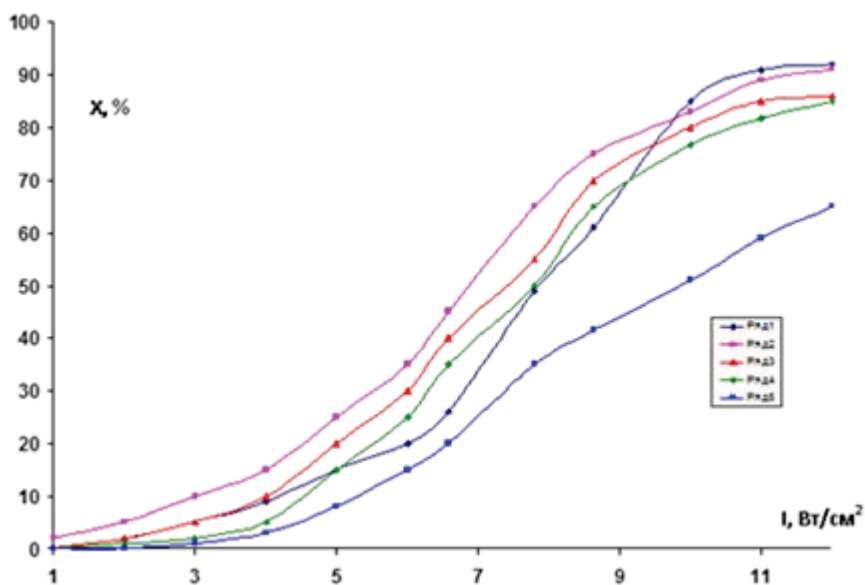


Рис. 7.4. Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі: 1 – свинець; 2 – мідь; 3 – кадмій; 4 – миш'як; 5 – ртуть. Використаний розчин кухонної солі Генічеського солезаводу концентрацією 200 г/л. Частота УЗ 400 кГц, час дії 2 хв

Таблиця 7.7

**Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь руйнування
в розчинах кухонної солі, розсолах і водах**

Інтенсивність УЗ, Вт/см ²	Ступінь руйнування, %														
	Кухонна сіль Геройського солезаводу*			Розсіл Сло-в'янського солезаводу			Розсіл оз. Баскунчак (Росія)			Розсіл оз. Барса-Кельмес (Казахстан)			Морська вода, пгт Ялта		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
1	-	2	-	4	5	1	-	1	-	-	-	-	3	4	2
2	2	5	2	8	9	6	1	4	1	-	1	-	9	10	8
3	5	10	5	12	14	9	4	9	3	3	6	2	13	14	11
4	9	15	10	17	19	14	8	12	7	5	10	6	17	22	16
5	15	25	20	20	29	27	14	21	18	8	18	16	19	31	28
6	20	30	30	28	38	38	17	29	27	12	25	25	27	38	39
7	26	45	40	34	50	49	20	46	38	14	41	32	34	54	50
8	49	65	55	56	71	63	47	68	57	42	65	55	57	73	64
9	61	75	70	75	84	76	60	74	64	63	71	65	76	86	76
10	85	83	80	89	90	82	84	83	75	81	80	74	90	91	83
11	91	89	85	93	93	87	89	87	81	88	82	81	94	94	90
12	92	92	86	93	95	88	90	93	87	88	86	82	94	95	91

Представлено усереднені результати 6 дослідів. Частота УЗ 400 кГц, час дії 2 хв.

У табл. 7.7 представлено результати дослідів з вивчення впливу інтенсивності УЗ на ступінь руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі, розсолах і морській воді. При збільшенні вмісту органічних речовин, зокрема гумінових і фульвокислот, залежність ступеня руйнування від вмісту органічних речовин носить більш виражений характер.

У табл. 7.8 наведено вплив часу дії УЗ на ступінь руйнування органічних сполук при різних частотах УЗ, при цьому інтенсивність УЗ була максимально можливою – 12 Вт/см². Як видно з результатів дослідів, наведених в табл.7.8, для досягнення ступеня руйнування органічних сполук $\geq 90\%$ час дії УЗ повинен бути тим більше, чим вище частота УЗ, оскільки зі зростанням частоти УЗ для підтримки відповідного рівня активності кавітації необхідно й підвищення інтенсивності УЗ, яка обмежується механічною міцністю п'єзоелектричних випромінювачів, що не дозволяє підвищувати інтенсивність УЗ більше 12 Вт/см². З результатів дослідів, наведених в табл. 7.8, впливає можливість використання для руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі, розсолах і морській воді дії УЗ частотою до 200, 250 і 600 кГц відповідно при збільшенні часу дії УЗ до 10 хв.

Таблиця 7.8

**Вплив часу дії ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук
в розчинах кухонної солі, розсолах і водах**

Час УЗ, хв.	Ступінь руйнування, %														
	Кухонна сіль Геройського солезаводу*			Розсіл Сло- в'янського солезаводу			Розсіл оз. Баскун- чак (Росія)			Розсіл оз. Барса- Кельмес (Казахстан)			Морська вода, пгт Ялта		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
Частота УЗ 80 кГц															
1	81	82	78	87	89	84	80	81	77	79	81	75	88	89	84
2	94	98	93	97	99	98	95	98	93	94	96	92	97	99	98
4	94	98	94	98	99	99	95	98	94	94	96	93	98	99	99
6	94	98	95	98	99	99	96	98	95	94	96	93	98	99	99
8	95	99	95	98	99	99	96	99	96	95	96	94	99	99	99
10	95	99	95	98	99	99	96	99	96	95	96	94	99	99	99
Частота УЗ 100 кГц															
1	80	80	75	85	88	82	77	78	75	77	79	75	88	89	84
2	94	97	91	96	98	96	94	96	91	93	95	91	97	99	98
4	94	97	92	96	98	96	94	96	91	93	95	91	97	99	98
6	94	97	92	96	98	96	94	96	91	93	95	91	97	99	99
8	94	98	93	97	98	97	95	97	92	93	96	91	98	99	99
10	95	98	93	97	99	97	95	97	92	94	96	92	98	99	99
Частота УЗ 150 кГц															
1	79	78	73	84	86	81	77	75	72	73	74	70	88	89	84
2	94	96	90	95	97	94	93	95	90	92	94	90	96	98	96
4	94	96	91	95	97	94	93	95	90	92	94	90	97	98	97
6	94	96	91	96	97	95	93	95	90	92	94	90	97	98	97
8	94	97	92	96	98	96	94	96	91	93	95	90	97	99	98
10	94	97	92	96	98	96	94	96	91	93	95	90	97	99	98
Частота УЗ 200 кГц															
1	76	75	71	81	82	77	75	74	70	70	72	67	84	87	80
2	93	95	89	95	97	93	93	95	89	92	94	88	95	97	95
4	93	95	91	95	97	93	93	95	89	93	95	88	95	97	95
6	93	95	91	95	97	93	93	95	89	93	95	88	95	97	95
8	94	96	92	96	97	93	93	95	90	93	95	89	96	97	96
10	94	96	92	96	97	93	93	95	90	93	95	89	96	97	96
Частота УЗ 250 кГц															
1	74	73	67	80	81	74	73	72	66	65	67	62	83	86	79
2	93	94	88	94	96	92	92	94	88	91	92	86	95	97	95
4	93	94	88	94	96	92	92	95	88	92	92	86	95	97	95
6	93	94	88	94	96	92	92	95	88	92	92	86	95	97	95

Продовження табл. 7.8

8	93	95	89	95	97	93	93	95	89	92	93	87	95	97	96
10	93	95	89	95	97	93	93	95	89	92	93	87	95	97	96
Частота УЗ 300 кГц															
1	72	71	64	78	80	72	70	68	62	62	63	60	82	85	77
2	92	93	87	94	96	90	91	94	88	90	90	85	95	96	94
4	92	93	87	94	96	91	91	94	88	90	91	86	95	96	95
6	92	93	87	94	96	91	91	95	88	90	91	86	95	96	95
8	93	94	88	94	96	91	92	95	88	90	91	87	95	97	95
10	93	94	88	94	96	91	92	95	88	90	91	87	95	97	95
Частота УЗ 400 кГц															
1	70	67	61	74	75	70	64	62	57	56	57	59	81	84	75
2	92	92	86	93	95	88	90	93	87	88	86	82	94	95	91
4	92	93	86	93	95	88	90	93	87	88	86	82	94	95	91
6	92	93	86	93	95	88	90	93	87	88	86	82	94	95	91
8	92	93	87	94	95	87	91	94	87	88	87	83	94	95	92
10	92	93	87	94	95	87	91	94	87	88	87	83	94	95	92
Частота УЗ 440 кГц															
1	68	65	61	71	72	67	61	59	53	54	52	54	79	82	76
2	90	91	85	92	94	88	89	92	86	87	85	82	93	94	90
4	90	91	85	92	94	88	89	92	86	87	85	82	93	94	90
6	90	91	85	93	94	88	90	92	86	87	85	82	94	94	90
8	91	92	86	93	94	88	90	93	86	88	85	82	94	95	90
10	91	92	86	93	94	88	90	93	86	88	85	82	94	95	90
Частота УЗ 500 кГц															
1	65	62	57	67	64	63	60	57	50	51	47	49	72	75	65
2	89	90	83	91	93	86	88	90	84	87	86	80	92	93	89
4	89	91	83	91	94	86	88	90	84	87	86	80	92	94	90
6	89	91	83	91	94	86	88	91	84	87	86	80	93	94	90
8	90	91	84	92	94	87	89	91	85	87	86	81	93	94	90
10	90	91	84	92	94	87	89	91	85	88	86	81	93	94	90
Частота УЗ 600 кГц															
1	62	60	54	65	61	60	57	52	45	45	41	42	65	67	64
2	88	89	83	90	92	86	87	90	83	86	85	79	91	92	88
4	88	89	83	90	92	86	88	90	83	86	85	79	91	92	88
6	88	90	83	90	92	86	88	90	84	86	85	79	92	92	89
8	89	90	83	91	93	86	88	90	84	87	85	80	92	92	90
10	89	90	83	91	93	86	88	90	84	87	85	80	92	93	90

Інтенсивність ультразвуку 12 Вт/см². Представлено усереднені результати 6 дослідів.

Проте при збільшенні часу дії УЗ метрологічні характеристики результатів визначення свинцю, міді та кадмію погіршувалися у всіх про-

бах (табл. 7.9). Причому, оскільки при зростанні частоти УЗ для руйнування органічних сполук була потрібна велика інтенсивність або більший час дії УЗ, то в аналізованих пробах, що характеризуються, великим вмістом органічних речовин при збільшенні частоти УЗ спостерігалось значне погіршення метрологічних характеристик отриманих результатів (табл. 7.9). У зв'язку з цим задовільні метрологічні характеристики результатів визначення свинцю, міді та кадмію в розсолах і розчинах кухонної солі були тільки при використанні УЗ частотою до 100 кГц включно при аналізі розсолів і розчинів кухонної солі, а при аналізі морської води – до 200 кГц. При цьому в порівнянні з використанням раніше вивченого [4] низькочастотного діапазону УЗ, результати аналізу, що отримуються із застосуванням УЗ середніх частот, мали кращу відтворюваність (табл. 7.9). Останнє пояснюється більш високим рівнем стабільності роботи п'єзоелектричних випромінювачів у порівнянні з магнітострикційними [6].

Таким чином, для руйнування органічних речовин в розчинах кухонної солі і розсолах можуть бути використані УЗ в діапазоні частот від 18 до 100 кГц, а в морській воді – від 18 до 200 кГц; при цьому кращі результати можуть бути отримані в діапазоні частот 80–100 кГц і 80–200 кГц відповідно.

7.4. Використання дії ультразвуку високих і низьких частот для руйнування органічних домішок у водах, розчинах кухонної солі та розсолах

Раніше [6] нами було показано, що руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі відбувається внаслідок протікання звукохімічних реакцій за участю радикалів.

У полі кавітації утворюються бульбашки двох типів: великі деформовані бульбашки (ВДБ), які обумовлюють фізико-хімічні ефекти: очищення поверхні, масообмін, ерозію і т.д., і дрібні сферичні бульбашки (ДСБ), при розщеплюванні яких виникають звукохімічні реакції та сонолюмінесценція [193-198]. У розд. 3.5 нами було показано, що при використанні спільної дії УЗ високої (1 МГц) і низької частот (18-47 кГц) сумарна маса ДСБ переважає над сумарною масою ВДБ. У зв'язку з цим було вивчено використання спільного УЗ високої і низької частот для руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі і розсолах.

Зміна частоти низькочастотного УЗ від 18 до 47 кГц на величину ступеня руйнування органічних сполук свинцю, міді та кадмію в розчинах кухонної солі, розсолах і водах впливу не надавало. Порівняння результатів, отриманих з використанням високочастотного УЗ частотою 1 або 2 МГц, показало, що кращі результати були отримані в першому випадку (табл. 7.10).

Таблиця 7.9

Результати визначення свинцю, міді та кадмію

Час УЗ, хв	Знайшло, мг/л / Відносне стандартне відхилення (σ=6)															
	Кухонна сіль Геміксового соєливоду					Морська вода, пгт Ялта					Розсіл оз. Барса-Кельмее (Кавказстан)					
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
Стандартним методом (Частота УЗ 47 кДц, інтенсивність 10 В/см ²) [6]																
0,5	0,108-0,068	0,201-0,067	0,025-0,077	0,012-0,078	0,019-0,067	0,011-0,079	0,096-0,071	0,181-0,066	0,035-0,077							
Частота УЗ 80 кДц, інтенсивність 12 В/см ²																
2,0	0,099-0,067	0,193-0,066	0,027-0,069	0,012-0,068	0,019-0,069	0,010-0,065	0,093-0,065	0,178-0,069	0,032-0,070							
4,0	0,107-0,060	0,203-0,060	0,024-0,065	0,013-0,070	0,018-0,061	0,012-0,070	0,095-0,065	0,180-0,062	0,034-0,068							
6,0	0,106-0,062	0,193-0,061	0,025-0,066	0,012-0,072	0,019-0,062	0,010-0,071	0,095-0,064	0,181-0,063	0,033-0,065							
8,0	0,109-0,079	0,202-0,073	0,028-0,083	0,011-0,085	0,022-0,072	0,012-0,075	0,096-0,081	0,185-0,074	0,034-0,079							
10,0	0,111-0,083	0,205-0,080	0,027-0,089	0,013-0,095	0,019-0,081	0,010-0,085	0,095-0,085	0,181-0,086	0,030-0,083							
Частота УЗ 100 кДц, інтенсивність 12 В/см ²																
2,0	0,098-0,068	0,185-0,067	0,022-0,069	0,011-0,070	0,018-0,062	0,010-0,070	0,092-0,071	0,179-0,071	0,030-0,071							
4,0	0,105-0,062	0,201-0,061	0,024-0,065	0,013-0,071	0,017-0,063	0,011-0,072	0,095-0,066	0,181-0,063	0,036-0,069							
6,0	0,107-0,064	0,198-0,063	0,024-0,067	0,012-0,074	0,020-0,064	0,012-0,074	0,096-0,068	0,181-0,065	0,035-0,068							
8,0	0,108-0,080	0,200-0,069	0,025-0,084	0,013-0,086	0,016-0,075	0,012-0,080	0,097-0,083	0,183-0,076	0,036-0,080							
10,0	0,110-0,084	0,205-0,083	0,026-0,089	0,014-0,097	0,019-0,084	0,012-0,090	0,094-0,086	0,185-0,089	0,037-0,084							
Частота УЗ 150 кДц, інтенсивність 12 В/см ²																
2,0	0,100-0,070	0,186-0,069	0,020-0,073	0,012-0,071	0,019-0,063	0,010-0,071	0,090-0,075	0,175-0,080	0,029-0,082							
4,0	0,107-0,064	0,195-0,065	0,026-0,069	0,012-0,072	0,018-0,065	0,011-0,075	0,094-0,074	0,178-0,071	0,032-0,075							
6,0	0,104-0,067	0,198-0,067	0,025-0,071	0,012-0,074	0,020-0,066	0,012-0,080	0,100-0,078	0,179-0,074	0,033-0,084							
8,0	0,105-0,082	0,200-0,075	0,025-0,078	0,013-0,088	0,020-0,077	0,011-0,084	0,093-0,090	0,178-0,079	0,033-0,088							
10,0	0,107-0,087	0,205-0,086	0,026-0,085	0,012-0,090	0,021-0,090	0,011-0,092	0,097-0,094	0,183-0,092	0,034-0,100							

Продовження таблиці 7.9

Частота γ 3 200 кДл, інтенсивність 12 Вт/см ²										
2,0	0,093-0,083	0,180-0,085	0,017-0,088	0,008-0,080	0,015-0,079	0,009-0,088	0,087-0,088	0,174-0,081	0,018-0,099	
4,0	0,105-0,076	0,193-0,075	0,023-0,077	0,010-0,073	0,018-0,070	0,011-0,079	0,094-0,085	0,175-0,073	0,024-0,095	
6,0	0,105-0,078	0,195-0,078	0,024-0,085	0,011-0,076	0,019-0,073	0,011-0,082	0,096-0,089	0,176-0,075	0,025-0,098	
8,0	0,107-0,089	0,203-0,089	0,022-0,094	0,012-0,090	0,019-0,084	0,010-0,090	0,095-0,095	0,177-0,082	0,026-0,102	
10,0	0,105-0,093	0,200-0,099	0,021-0,101	0,012-0,095	0,018-0,091	0,010-0,095	0,093-0,105	0,181-0,096	0,027-0,108	
Частота γ 3 250 кДл, інтенсивність 12 Вт/см ²										
2,0	0,090-0,090	0,178-0,091	0,016-0,093	0,008-0,082	0,014-0,080	0,009-0,088	0,085-0,089	0,172-0,090	0,015-0,101	
4,0	0,100-0,092	0,190-0,092	0,020-0,093	0,010-0,078	0,018-0,072	0,011-0,079	0,092-0,086	0,173-0,085	0,022-0,096	
6,0	0,101-0,094	0,191-0,094	0,021-0,095	0,011-0,074	0,019-0,074	0,011-0,082	0,093-0,090	0,173-0,086	0,024-0,099	
8,0	0,102-0,098	0,195-0,099	0,021-0,097	0,012-0,088	0,018-0,086	0,010-0,090	0,093-0,098	0,174-0,099	0,025-0,108	
10,0	0,103-0,102	0,196-0,101	0,022-0,101	0,011-0,096	0,018-0,095	0,010-0,095	0,094-0,106	0,179-0,102	0,026-0,111	
Частота γ 3 300 кДл, інтенсивність 12 Вт/см ²										
2,0	0,089-0,092	0,174-0,095	0,015-0,095	0,008-0,084	0,015-0,079	0,009-0,090	0,087-0,090	0,168-0,091	0,014-0,102	
4,0	0,100-0,094	0,183-0,095	0,020-0,097	0,011-0,078	0,016-0,070	0,011-0,092	0,094-0,091	0,169-0,087	0,021-0,098	
6,0	0,101-0,096	0,186-0,096	0,020-0,099	0,012-0,079	0,017-0,073	0,011-0,094	0,096-0,094	0,170-0,088	0,022-0,100	
8,0	0,102-0,100	0,188-0,101	0,021-0,101	0,012-0,089	0,018-0,084	0,010-0,098	0,095-0,100	0,172-0,105	0,023-0,109	
10,0	0,101-0,103	0,189-0,102	0,021-0,106	0,011-0,097	0,018-0,089	0,010-0,099	0,093-0,109	0,176-0,108	0,024-0,114	

Таблиця 7.10

**Вплив частоти УЗ на ступінь руйнування
органічних сполук свинцю та кадмію**

Найменування проби	Ступінь руйнування органічних сполук, %					
	1 МГц			2 МГц		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
Кухонна сіль Геройського солезаводу	99	99	98	96	97	96
Розсіл Слов'янського солезаводу	100	99	99	97	99	98
Розсіл оз. Баскунчак (Росія)	98	99	99	96	97	96
Розсіл оз. Барса-Кельмес (Казахстан)	98	99	99	96	97	96
Розсіл Генічеського солезаводу	98	99	97	96	97	97
Морська вода, пгт Ялта	99	100	99	98	99	97
Річкова вода, р. Бахмут	99	99	99	97	99	96

Інтенсивність високочастотного УЗ $4,0 \text{ Вт/см}^2$, низькочастотного – $2,5 \text{ Вт/см}^2$. Частота низькочастотного УЗ – 22 кГц. Час дії УЗ – 3 хв.

Оптимальна інтенсивність високочастотного УЗ і низькочастотного УЗ залежали від їх взаємного співвідношення, виду аналізованого продукту і частоти високочастотного УЗ (табл. 7.11). При цьому під оптимальною інтенсивністю розуміли таку інтенсивність, яка забезпечувала досягнення максимально можливої величини ступеня руйнування органічних сполук. Слід зазначити, що оптимальна інтенсивність при використанні тільки одного низькочастотного УЗ була значно вище і складала від $7,0$ до 10 Вт/см^2 [5].

Час дії двочастотного УЗ повинен бути не менше $0,5$ хв. для морської та річкової води і не менше $1,0$ хв. для розчинів кухонної солі і розсолів родовищ України, а для розсолів оз. Джакси-Клич (Казахстан) – 2 хв., оскільки останнє родовище характеризується аномально високим вмістом органічних речовин (табл. 7.12) [6]. Слід також відзначити, що навіть при збільшенні часу дії УЗ втричі величина ступеня руйнування органічних сполук не змінювалася. Порядок включення УЗ низької та високої частот на отриманні результати впливу не надавав.

Таблиця 7.11

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь руйнування органічних сполук в розчинах кухонної солі

Інтенсивність УЗ, Вт/см ²	Ступінь руйнування органічних сполук (%) при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см ²																	
	1			2			3			4			5			6		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
Куховарська сіль Геройського солезаводу*																		
1	46	52	44	75	85	65	88	80	78	90	94	84	93	96	90	95	99	95
2	95	96	92	98	99	98	98	98	97	99	98	99	99	98	98	99	99	99
3	96	97	93	98	98	96	99	98	98	99	99	99	99	98	99	99	99	99
4	97	98	93	99	99	97	99	98	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99
Розсіл Слов'янського солезаводу																		
1	59	67	65	73	85	65	78	89	75	84	87	84	90	93	90	93	97	95
2	95	98	97	96	98	98	98	99	98	99	99	99	99	98	98	99	99	99
3	97	98	98	97	99	99	99	99	98	99	99	99	99	98	99	99	99	99
4	98	99	98	99	99	99	99	99	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99
Розсіл оз. Джакси-Клич Казахстан																		
1	42	47	46	54	62	57	61	75	65	74	77	74	78	80	79	83	87	85
2	89	92	90	92	97	93	98	99	98	98	99	98	99	98	98	99	99	99
3	93	95	92	97	98	96	99	99	98	99	99	99	99	98	99	99	99	99
4	97	98	97	98	99	97	99	99	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99
Морська вода, пгт Ялта																		
1	61	68	69	78	86	72	89	91	78	90	93	84	93	95	90	95	99	95
2	96	98	97	98	98	98	98	99	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99
3	97	98	98	98	99	99	99	99	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99
4	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
Річкова вода, ріка Бахмут																		
1	56	65	61	75	85	64	88	80	76	90	87	85	93	93	90	95	99	95
2	95	98	96	98	99	99	98	99	98	99	98	99	99	99	98	99	99	99
3	96	98	97	98	99	99	99	99	98	99	99	99	99	99	98	99	99	99
4	98	99	98	99	99	99	99	99	98	99	99	99	99	99	99	99	99	99

Примітка. У табл. представлено результати 6 дослідів. Частота низькочастотного УЗ – 22 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Час дії УЗ – 2 хв.

Таблиця 7.12

**Вплив часу дії ультразвуку на ступінь руйнування
органічних сполук в розчинах кухонної солі**

Найменування проб	Час УЗ, Хв.	Ступінь руйнування органічних сполук, %		
		Pb	Cu	Cd
Кухонна сіль Геройського солезаводу	0,5	89	92	87
	1,0	96	97	95
	2,0	99	98	99
	3,0	99	99	98
	4,0	99	99	99
Розсіл Слов'янського солезаводу	0,5	95	97	94
	1,0	98	99	98
	2,0	99	99	99
	3,0	99	99	99
	4,0	99	99	99
Розсіл оз. Барса-Кельмес (Казахстан)	0,5	81	86	83
	1,0	89	92	87
	2,0	98	99	98
	3,0	98	99	98
	4,0	99	99	99
Морська вода, пгт Ялта	0,5	96	98	95
	1,0	99	99	98
	2,0	99	99	99
	3,0	99	99	99
	4,0	99	99	99
Річкова вода, ріка Бахмут	0,5	96	98	97
	1,0	99	98	98
	2,0	99	98	99
	3,0	99	99	99
	4,0	99	99	99

Частота низькочастотного УЗ – 22 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц.

Інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см², частота високочастотного УЗ – 4 Вт/см².

Запропонований метод забезпечує отримання результатів аналізу з кращими метрологічними характеристиками, ніж стандартний метод, заснований на руйнуванні органічних сполук в розчинах кухонної солі та розсолах, дія УЗ низької частоти (18-44 кГц) інтенсивністю 10 Вт/см² (табл.7.13). Поліпшення метрологічних характеристик пояснюється більшою стабільністю роботи ультразвукових випромінювачів при низьких інтенсивностях ультразвуку [6]. У табл. 7.14 наведено порівняльну харак-

теристику різних ультразвукових методів руйнування органічних сполук в розсолах, розчинах кухонної солі, морській та річковій водах.

Таблиця 7.13

**Результати визначення свинцю, міді і кадмію
звикористанням руйнування органічних сполук одночасною
дією УЗ високої та низької частот**

Найменування проби	Знайдено мікроелементів (мг/кг) / Відносне стандартне відхилення ($n=6$)		
	Свинець	Мідь	Кадмій
Руйнування органічних сполук стандартним методом – УЗ частотою 22 кГц, інтенсивністю 10 Вт/см ² протягом 0,3 хв. [6]			
Кухонна сіль Геройського солезаводу	0,109/0,080	0,201/0,076	0,023/0,087
Розсіл Слов'янського солезаводу	0,038/0,075	0,012/0,078	0,011/0,088
Розсіл оз. Барса-Кельмес (Казахстан)	0,238/0,070	0,412/0,070	0,099/0,078
Морська вода, пгт Ялта	0,013/0,082	0,018/0,080	0,012/0,090
Річкова вода, ріка Бахмут*	0,010/0,087	0,024/0,077	0,009/0,092
Руйнування органічних сполук запропонованим методом – одночасною дією УЗ частотою 22 кГц, інтенсивністю 2 Вт/см ² і УЗ частотою 1 МГц, інтенсивністю 4 Вт/см ² протягом 2 хв			
Кухонна сіль Геройського солезаводу	0,110/0,063	0,201/0,065	0,023/0,068
Розсіл Слов'янського солезаводу	0,038/0,063	0,012/0,067	0,011/0,068
Розсіл оз. Барса-Кельмес (Казахстан)	0,238/0,064	0,412/0,062	0,099/0,064
Морська вода, пгт Ялта	0,013/0,065	0,018/0,064	0,012/0,068
Річкова вода, ріка Бахмут*	0,010/0,066	0,024/0,063	0,009/0,075

Найбільшу експресність має метод, заснований на використанні низько-частотного УЗ високої інтенсивності (10 Вт/см²), і метод, заснований на використанні низькочастотного УЗ з добавкою пероксиду водню, але останній метод ускладнений необхідністю введення додаткових реагентів. Максимально можливий ступінь руйнування органічних сполук забезпечують метод, заснований на використанні середньочастотного УЗ (80–100 кГц), і метод, заснований на застосуванні одночасної дії УЗ високої і низької частот. Перший метод не вимагає складного апаратного оформлення і забезпечує

отримання результатів з кращими метрологічними характеристиками, а другий має більшу експресність і меншу енергоємність (табл. 7.14).

Таблиця 7.14

Порівняльна характеристика методів руйнування органічних сполук в розсолах, розчинах кухонної солі та водах

Найменування показника	Величина показника
Руйнування органічних сполук стандартним методом – УЗ частотою 22 кГц [6]	
Оптимальна інтенсивність УЗ	10 Вт/см ²
Час проведення процесу	0,3–0,5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,070–0,087
Руйнування органічних сполук запропонованим методом – УЗ частотою 100 кГц	
Оптимальна інтенсивність УЗ	12 Вт/см ²
Час проведення процесу	2–4 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,062–0,071
Руйнування органічних сполук запропонованим методом – одночасною дією УЗ частотою 22 кГц і УЗ частотою 1 МГц	
Оптимальна інтенсивність УЗ	2 Вт/см ² і 4 Вт/см ²
Час проведення процесу	4 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,063–0,075
Руйнування органічних сполук запропонованим методом – УЗ частотою 22 кГц з введенням пероксиду водню	
Оптимальна інтенсивність УЗ	2 Вт/см ²
Час проведення процесу	0,3–0,5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,063–0,078

7.5. Ультразвук у дослідженні форм існування важких металів і визначенні органічних сполук у розсолах і розчинах кухонної солі

Проведені дослідження форм існування важких металів і визначення органічних сполук у розсолах і розчинах кухонної солі наведено в [1]. Встановлено, що основну частину органічної речовини вивчених розсолів складають фульвокислоти (ФК) (більш 99 %). Слід відзначити, що вони представлені речовинами з більш низькими молярними масами (молярно-масовий розподіл (ММР) 300-3500 г/моль), ніж річкові ФК (ММР 6000-27000 г/моль) (табл. 7.15). Частина речовин з великою молярною масою (>1500 г/моль) у ФК кухонної солі трохи вище, ніж у ФК розсолів (табл. 7.15). Це пов'язано

з тим, що ФК із більшою молярною масою в першу чергу випадають в осад при збільшенні мінералізації.

Слід також відзначити, що токсичні елементи: Плюмбум, Купрум та Кадмій знаходяться у кухонній солі басейнового способу виробництва та у природних розсолах в основному у формі сполук з ФК (табл. 7.15), а не у вигляді хлоридних комплексів, як це вважалося раніше. Це пов'язано з великою кількістю органічних речовин – насамперед ФК у цих об'єктах (табл. 7.15).

Зі зміною величини рН розчинів, що пропускаються через сефадекси, від 5,5 до 7,5, порядок виходу речовин і величини їх ММР практично не змінювалися [8]. Застосування ж УЗ для інтенсифікації процесів елюювання гумінових речовин і їхніх сполук дозволило підвищити швидкість елюювання в 20 разів. При цьому позитивний ефект спостерігався у всьому вивченому діапазоні частот УЗ 15-47 кГц й істотно залежав від інтенсивності УЗ. Оптимальною величиною інтенсивності УЗ є 0,5-0,6 Вт/см².

При дії на розсоли УЗ інтенсивністю більше 6 Вт/см² відбувалася деструкція ФК. Про деструкцію ФК під дією УЗ судили за зменшенням величини поглинання ФК в області 200–350 нм (рис. 7.5), за зміною гель-хроматограми (рис. 7.6) і ІЧ-спектра високо- і низькомолекулярної частини ФК, виділених з розсолу (рис. 7.7). На гель-хроматограмі вихідних і оброблених УЗ розчинів видно дві смуги (рис. 7.6). Перша (1) – високомолекулярна, яка при розподілі в системі гель-розчин через просторові ускладнення залишилася в міжгелевій рідині і була витиснута елюентом у першу чергу. Друга – низькомолекулярна, вимита елюентом безпосередньо з гелю (рис. 7.6). Вплив УЗ інтенсивністю до 6 Вт/см² призводив до зменшення кількості високомолекулярних фракцій, а кількість низькомолекулярних при цьому зростала (рис. 7.6). При дії УЗ інтенсивністю більше 6 Вт/см² високомолекулярна фракція була відсутня, що говорить про деструкцію ФК під дією УЗ (рис. 7.6). На ІЧ-спектрах високомолекулярної фракції ФК після обробки УЗ видно, що зменшилися смуги коливань С-Н при 2860 см⁻¹, що, очевидно, говорить про зменшення вмісту кінцевих груп СН₂ і СН₃. Це підтверджується і зменшенням поглинання при 1440 см⁻¹. Трохи зменшилася смуга поглинання в області 1610 см⁻¹ і практично зникла смуга поглинання 1510 см⁻¹, що, ймовірно, пов'язано з розривом частини бензольних ядер. Збільшилася смуга поглинання в області 1720 см⁻¹ та 1200 см⁻¹, що пов'язано зі збільшенням вмісту карбоксильних груп. Спектр низькомолекулярної фракції ФК після обробки УЗ значно змінився, так, виріс вміст карбоксильних груп (1720 см⁻¹), метильно-метиленових груп (2920, 1460 см⁻¹), з'явилися амідні групи (смуга поглинання 1640 см⁻¹) внаслідок утворення нових речовин в результаті окислювання обох фракцій (рис. 7.7).

Таблиця 7.15

Результати визначення важких металів, гумінових і фульвокислот після гель-хроматографічного поділу

Проба	Компоненти, що визначаються	Знайдено мікроелементів, гумінових і фульвокислот (%) від початкового в пробі								
		Діапазон молярних мас, г/моль								Метали в неорганічній формі
		>600 0	6000- 3500	3500- 1500	1500- 600	600- 400	400- 300	300- 180	<18 0	
Розсіл оз. Барсакельмес	Pb	1,3	1,9	25,5	9,9	50,9	2,1	1,9	1,1	2,5
	Cu	2,3	3,3	43,5	5,9	35,4	1,2	2,9	2,0	-
	Cd	-	6,3	30,4	8,3	40,1	2,1	2,4	2,3	4,7
	ГК	11,5	77,2	2,4	-	-	-	-	-	-
	ФК	0,8	3,2	34,2	6,4	47,0	1,5	1,1	0,6	-
Розсіл* оз. Барсакельмес	Pb	1,3	2,0	22,4	9,6	54,1	2,1	2,0	1,3	2,6
	Cu	2,4	3,5	42,8	6,1	34,6	1,3	3,0	2,1	-
	Cd	-	6,6	29,7	8,1	38,9	2,3	2,2	2,0	4,7
	ГК	11,8	78,9	2,8	-	-	-	-	-	-
	ФК	0,8	3,4	33,7	6,9	46,3	1,6	1,2	0,7	-
Кухонна сіль басейно-ва Генічеського соле-підприємства	Pb	-	6,9	30,5	25,2	9,1	8,7	7,1	8,1	22,6
	Cu	-	12,3	25,2	24,2	9,1	4,4	9,8	11,2	-
	Cd	-	2,4	24,1	29,2	12,2	2,4	6,3	4,1	14,7
	ГК	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ФК	-	9,8	35,5	25,1	11,5	3,2	5,3	5,8	-

У таблиці представлено усереднені результати 6 дослідів. *Для інтенсифікації елюювання використано УЗ.

Аналіз вищевикладених експериментальних та літературних даних дозволяє зробити припущення, що радикали, які з'являються при впливі УЗ на розсоли, атакують молекулу ФК по лінії подвійних -C=C- зв'язків, що виконують функції містків між циклічними фрагментами молекули. При цьому відбувається розщеплення молекули ФК, що супроводжується ослабленням фарбування, зменшенням її молярної маси.

Таким чином, з використанням спектрофотометрії, ІЧ-спектроскопії і гель-хроматографії показано, що під дією УЗ на розсоли відбувається деструкція ФК та з'єднань ФК з металами до сполук з меншими молярними масами, а не до неорганічних іонів, як це вважалося раніше.

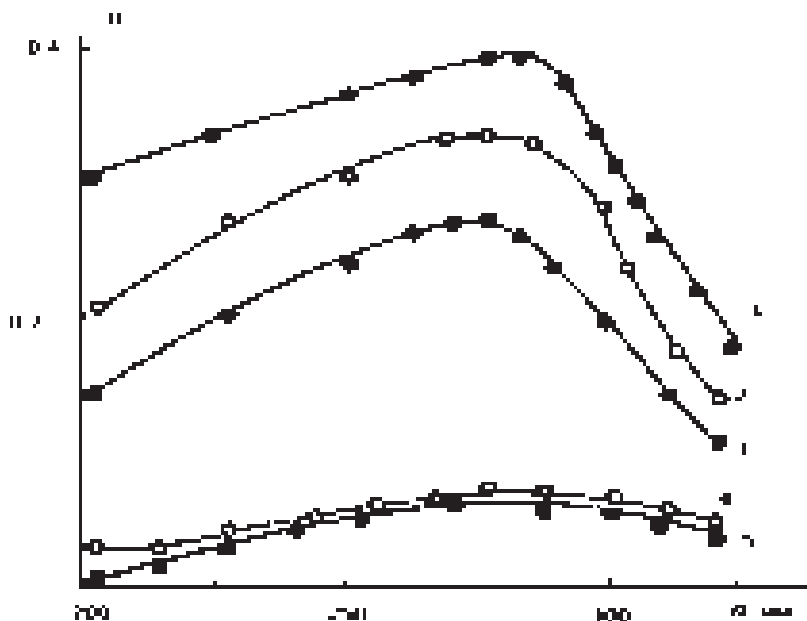


Рис. 7.5. Спектри поглинання розчину фульвокислот при впливі ультразвуку різної інтенсивності:

- 1 – спектр поглинання вихідного розчину фульвокислот (2 мг/л);
- 2 – спектр поглинання розчину фульвокислот (2 мг/л), отриманих з розсолу, обробленого УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см² протягом 1 хв;
- 3 – спектр поглинання розчину фульвокислот (2 мг/л) після впливу УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см² протягом 1 хв;
- 4 – спектр поглинання розчину фульвокислот (2 мг/л), отриманих з розсолу, обробленого УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 6 Вт/см² протягом 1 хв;
- 5 – спектр поглинання розчину фульвокислот (2 мг/л) після впливу УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 6 Вт/см² протягом 1 хв

7.6. Ультразвук в речовому аналізі кухонної солі та розсолів: визначення ртуті та хрому в різних формах існування

Використано УЗ при визначенні токсичних мікроелементів: ртуті та хрому в різних формах існування у водах, розсолах і розчинах кухонної солі [136, 199, 200].

Для диференційованого визначення форм ртуті у водах найбільше поширення одержав метод атомно-абсорбційної спектрометрії у варіанті холодної пари (ААС ХП) з використанням різних селективних відновників, що дозволяють у різних середовищах знаходити загальну, неорганічну й органічні форми ртуті. Знайдені умови УЗ пробопідготовки, при яких здійснюється перехід метильних форм ртуті у форми, відновлювані хлоридом стануму (II) у кислому середовищі, при цьому фенілртуть і сполуки ртуті з гуміновими і фульвокислотами залишаються в розчині.

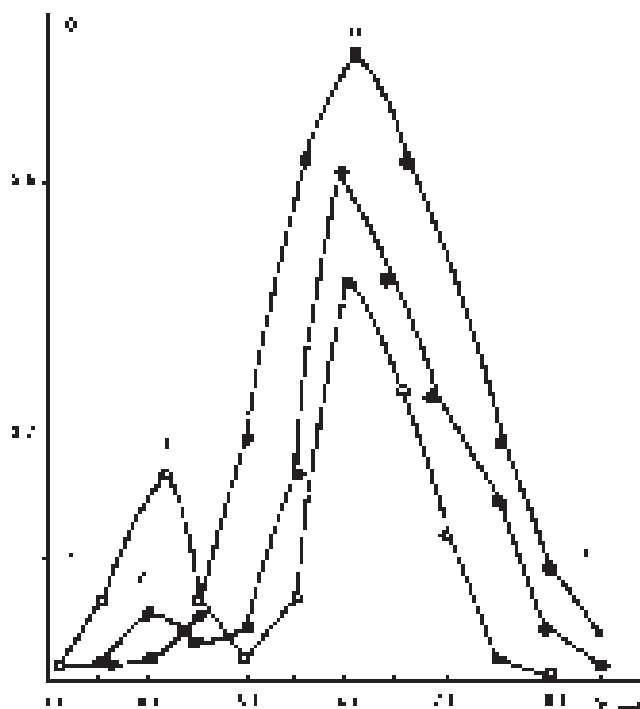


Рис. 7.6. Гель-хроматограми розчинів фульвокислот, що містять високомолекулярні (I) і низькомолекулярні (II) фракції:

1. вихідний розчин фульвокислот;
2. розчин фульвокислот після впливу ультразвуком частотою 44 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см² протягом 1 хв.;
3. розчин фульвокислот після впливу ультразвуком частотою 44 кГц, інтенсивністю 6 Вт/см² протягом 1 хв

Так, попередня обробка аналізованих розчинів УЗ частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 8-10 Вт/см² протягом часу більше 1 хв. сприяє відновленню хлоридом стануму (II) у кислому середовищі тільки метильної і неорганічних форм ртуті. Визначення загальної Ртуті проводили з використанням відновлення Ртуті до атомарного стану хлоридом стануму (II) у лужному середовищі (1 М NaOH) у присутності хлориду купруму (II). Визначення неорганічної ртуті проводили з використанням відновлення ртуті до атомарного стану хлоридом стануму (II) у кислому середовищі (2 М H₂SO₄). Розроблено методики визначення загальної, органічної, неорганічної та метильних форм ртуті в розсолах, розчинах кухонної солі і хлориду натрію.

При визначенні хрому у різних ступенях окиснення використовували такі відомі аналітичні прийоми: концентрування хрому (III) співосадженням на колекторі та екстракцією у вигляді ацетилацетонату, при цьому хром (VI) залишається у розчині. Однак в першому методі ступінь співосадження хрому (III) на колекторах (гідроксидах магнію або титану чи заліза (III)) не перевищувала 92 %, і її не вдалося підвищити збільшенням кількості; другий – дуже тривалий через необхідність кип'ятіння

проби протягом 1 год для утворення ацетилацетонату хрому. Нами для інтенсифікації процесу пробопідготовки при визначенні хрому в кухонній солі було використано УЗ.

Таблиця 7.16

**Результати визначення ртуті в розчинах хлориду натрію,
кухонної солі і розсолах**

Найменування проби	Введено ртуті, мкг/л, у вигляді			Знайдено ртуті (мкг/л) / S_r ($n = 6, p = 0,95$)		
	Hg ²⁺	ММХ	ФМА	Загальна ртуть	Органічні форми ртуті	Метильні форми ртуті
Розсіл родовища Барса-Кельмес (Казахстан)	0	0	0	1,61/0,036	0,45/0,058	0,32/0,078
	1,50	0,50	0,25	3,82/0,035	1,19/0,056	0,56/0,075
Розсіл Слов'янського родовища	0	0	0	0,44/0,045	0,15/0,058	0,07/0,082
	0,20	0,15	0,10	0,88/0,039	0,40/0,057	0,17/0,080
Кухонна сіль Геройського Солепідприємства (Україна)	0	0	0	0,32/0,043	0,12/0,062	—
	0,20	0,15	0,10	0,75/0,036	0,36/0,059	0,10/0,066

ММХ – метилмеркурій хлорид, ФМА – фенілмеркурій ацетат.

Встановлено, що вплив УЗ у момент осадження осаду колектору (гідроксиду магнію) дозволяє підвищити ступінь співосадження хрому (III) з 92 до 98-99%, при цьому кількість колектору може бути зменшена в 6 разів. Очевидно, що інтенсифікуючим фактором впливу УЗ на процес концентрування співосадженням є більш висока ефективність УЗ перемішування в порівнянні з механічним, а також диспергування осаду, що призводить до збільшення його поверхні, так, проведення процесу в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій, тобто при насиченні проби газом розчинним у воді, зокрема N₂O до збільшення ступеня співосадження не приводить (табл. 7.17).

Встановлено, що використання УЗ 15-47 кГц при інтенсивності 1,0-2,5 Вт/см² і тривалості впливу більше 20 с призводить до утворення ацетилацетонату хрому (табл. 7.17). При збільшенні інтенсивності УЗ > 2,5 Вт/см² ступінь вилучення хрому падає, що говорить про руйнування ацетилацетонату хрому (табл. 7.17). Цей факт підтверджується також і наявністю в розчині аніона CH₃COO⁻, який визначали газохроматографічним методом з використанням тетрафенілсилану, нанесеного на цеоліт 545 (95 °С, газ-носій гелій). Обробка УЗ насичених N₂O розчинів хлориду натрію до утворення ацетилацетонату хрому не призводить (табл. 7.17, 7.18).

Це свідчить, що в основі ефекту – утворення ацетилацетонату хрому під дією УЗ – лежить протікання звукохімічних реакцій, тому що в розчинах, насичених газами, розчинними у воді, звукохімічні реакції не проті-

кають (табл. 7.17, 7.18). Порівняння різних засобів утворення ацетилацетонату хрому свідчить, що використання УЗ для цього процесу більш ефективно, ніж кип'ятіння розчину.

Таблиця 7.17

**Вплив параметрів ультразвуку на ступінь співосадження (R)
Хрому (III) з гідроксидом магнію та на ступінь вилучення (R₁)
Хрому (III) екстракцією у вигляді ацетилацетонату в ацетилацетоні**

Іnten. УЗ, Вт/см ²	R, %	Частота УЗ, кГц	R, %	Час, хв	R, %	Іnten. УЗ, Вт/см ²	R ₁ , %	Частота УЗ, кГц	R ₁ , %	Час, хв	R ₁ , %
0,5	86	15	97	5	74	*	—	*	—	*	—
1,2	90	18	98	10	89	0,5	86	15	94	5	74
1,5	98	20	98	15	94	1,0	95	18	98	10	89
2,0*	98	22	98	20	95	1,5	98	22	99	15	95
2,0	99	28	98	25	96	2,0**	3	26	99	20	99
2,5	99	30	99	30	98	2,0	99	30	98	25	99
3,0	98	34	99	35	99	2,5	93	34	98	30	100
3,5	97	38	99	40	99	3,0	90	38	99	35	99
4,0	96	44	99	45	98	3,5	88	44	99	40	99
5,0	94	46	97	50	98	4,0	76	46	98	45	98
5,0*	97	47	96	50	98	5,0	5	47	97	50	98

Примітка. У табл. представлено усереднені результати 6 дослідів. * УЗ обробка розчинів, насичених N₂O.

Таблиця 7.18

**Вплив різних засобів одержання ацетилацетонату хрому
на ефективність відгонки хрому в графітовій кюветі**

Проба	Введено Cr(III), мкг/л	Остаточна кількість хрому після відгонки, мкг/л			Відігнано хрому (III), %		
		1	2	3	1	2	3
Вода	10,00	0,62	0,65	9,77	93,8	93,5	2,3
Розчин NaCl	10,00	0,45	0,48	9,56	95,5	95,2	4,4
Розчин кухонної солі *	5,00	0,32	0,35	6,34	95,2	94,7	4,6

У табл. наведено усереднені результати 6 дослідів. Аналізували 5 % розчини хлориду натрію і кухонної солі.

* Вміст хрому (III) у розчині солі 1,65 мкг/л.

1 – аналізований розчин із введеним ацетилацетоном обробляли УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 2,0 Вт/см² протягом 20 с.

2 – аналізований розчин із введеним ацетилацетоном кип'ятили протягом 1 години.

3 – аналізований розчин із введеним ацетилацетоном насичували N₂O і обробляли УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 2,0 Вт/см² протягом 20 с.

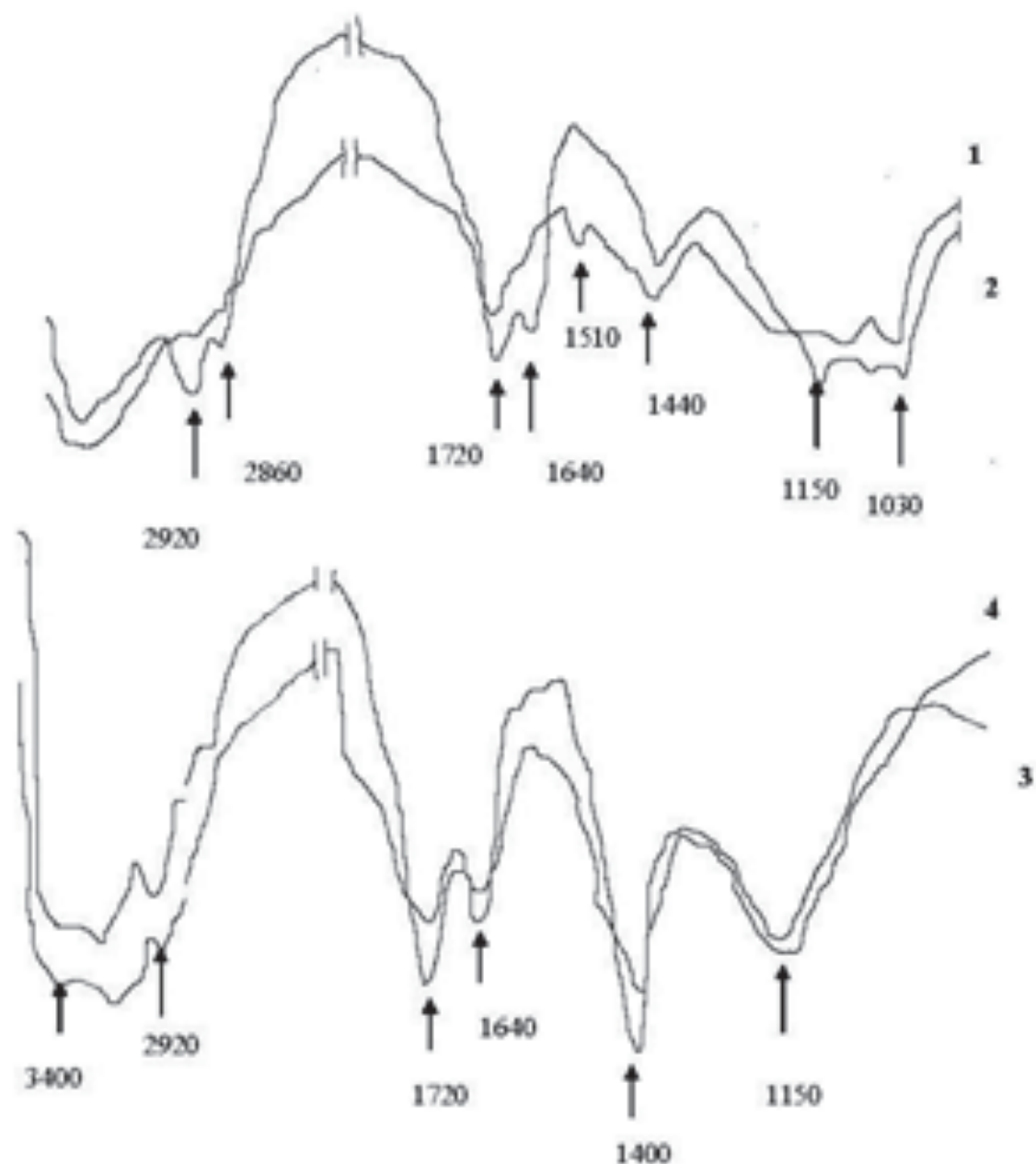


Рис. 7.7. ІЧ-спектри високо- та низькомолекулярної фракції фульвокислот:

- 1 – ІЧ-спектр високомолекулярної фракції фульвокислот без дії УЗ;
- 2 – ІЧ-спектр високомолекулярної фракції фульвокислот після дії УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см² протягом 1 хв;
- 3 – ІЧ-спектр низькомолекулярної фракції фульвокислот після дії УЗ частотою 44 кГц, інтенсивністю 5 Вт/см² протягом 1 хв;
- 4 – ІЧ-спектр низькомолекулярної фракції фульвокислот без дії УЗ

Процес видалення хрому (III) у вигляді ацетилацетонату з розчинів кухонної солі та розсолів під дією УЗ використано при визначенні хрому (III та VI) електротермічним атомно-абсорбційним методом (ЕТ ААС). При цьому у зв'язку з тим, що пряме визначення хрому в розчинах кухонної солі і розсолах не представляється можливим унаслідок впливу

матриці, при визначенні хрому методом ЕТ ААС використовували модифікатори матриці (ММ). Кращим із вивчених різних ММ є суміш $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ і NH_4NO_3 (1:1).

Розроблено методику роздільного визначення хрому (III) і хрому (VI) методом ЕТ ААС. Правильність методики перевіряли методом добавок, а також аналізом тих самих проб альтернативним методом, у якості якого використаний спектрофотометричний метод з дифенілкарбазідом з концентруванням співосадженням.

Таблиця 7.19

Результати визначення хрому

ПРОБА	Введено, мг/мл		Знайдено Cr (мг/кг) / відносне стандартне відхилення ($p = 0,95, n = 6$)			
	Cr (III)	Cr (VI)	Методом, що пропонується		Спектрофотометричним методом	
			Cr (III+ VI)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)
Кухонна сіль	0	0	0,033/0,072	0,005/0,101	0,031/0,105	-----
	0,050	0,030	0,082/0,074	0,033/0,083	0,078/0,100	0,112/0,074
Розсіл	0	0	0,171/0,064	0,048/0,080	0,168/0,090	0,047/0,102
	0,100	0,030	0,281/0,066	0,076/0,085	0,263/0,088	0,073/0,095
Хлорид натрію	0	0	0,003/0,080	-----	-----	-----
	0,050	0,030	0,054/0,072	0,029/0,087	0,048/0,100	0,027/0,109

7.7. Сонолюмінесцентна спектроскопія в аналізі розсолів

При виробництві кухонної солі з розсолів вакуум-вivarним засобом важливою характеристикою, що впливає на ефективність роботи вакуум-випарувальних апаратів, є вміст основної речовини і макродомішок – кальцію і магнію [1].

Для контролю вмісту основної речовини і макродомішок в розсолах у соляній промисловості та галургії використовуються гравіметрія, титриметрія і полум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія [6]. Проте перші два методи мають недостатню експресність, атомно-абсорбційна спектрометрія при визначенні основної речовини вимагає значного розбавлення проби, що знижує точність аналізу [4]. Крім того, використання декількох методів подовжує і ускладнює аналіз, що є небажаним в умовах промислового виробництва [5]. Потенціометрія з іонселективними електродами не може бути використана при аналізі більшості природних розсолів родовищ України через значний вміст органічних речовин, що створюють на мембранах іонселективних електродів плівки, які важко видаляються [1].

Авторами робіт [201-205] вперше були проведені систематичні дослідження сонолюмінесценції як джерела аналітичного сигналу – емісійних спектрів елементів. Показано [1], що спектри сонолюмінесценції можуть бути зареєстровані для елементів, які в металевому стані мають температури кипіння ≤ 2700 °C і енергію іонізації $\leq 7,65$ eV. Розроблено теоретичні основи нового спектроскопічного методу аналізу – *сонолюмінесцентна спектроскопія*. Метод дозволяє проводити прямий аналіз розчинів солей в діапазоні концентрацій від 5-10 г/л до насиченої [1].

Запропонована робота присвячена проблемі аналізу природних розсолів з використанням нового методу аналізу – сонолюмінесцентної спектроскопії [6].

Застосовували сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорбційного спектрометра атомної ААС-3 (Німеччина), описаний в роботі [1]. Ультразвукові коливання ініціювали стандартними п'єзоелектричними випромінювачами з робочими частотами УЗ 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц і 2,5 МГц типу ЦТС–19, підключеними до лампового генератора типу 24–УЗГИ–К–1,2, що дозволяє змінювати частоти УЗ від 50 кГц до 2,5 МГц [6]. Розчини насичували інертним газом аргон сорт вищий. Використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Розчини готували на дистильованій воді.

Методика проведення експерименту. У 500 см³ досліджуваного розчину вводили 15,00 г хлориду цезію та перемішували до повного розчинення. Отриманий розчин вводили в реактор, насичували аргоном протягом 0,5 ч 20 см³/хв і впливали УЗ частотою 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц, 2,5 МГц, інтенсивністю від 1 до 12 Вт/см². Налаштовували сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії цезію, натрію, калію і літію згідно з [1] і визначали вміст кожного елементу. Під час дослідів подачу газу не припиняли, щоб уникнути дегазації розчину. Досліди з вивчення впливу частоти УЗ на інтенсивність сонолюмінесценції проводилися з використанням максимальної можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см², обмеженої можливостями використовуваного устаткування, зокрема – механічною міцністю п'єзокерамічного випромінювача [5].

Інтенсивність сонолюмінесценції одних і тих же елементів під час переходу частоти УЗ від 500 кГц до 2,5 МГц знижувалася, причому значне зменшення інтенсивності сонолюмінесценції спостерігалось при переході від 1,0 до 2,5 МГц (табл. 7.20). Це пояснюється тим, що для досягнення певного рівня активності кавітації, при якій відбувається максимально можлива інтенсивність сонолюмінесценції, необхідна і відповідна величина інтенсивності УЗ, яка зростає зі збільшенням частоти [6]. Слід зазначити також, що аналогічні результати були отримані і для природного розсолу Слов'янського родовища (табл. 7.20).

Максимуми всіх спектрів сонолюмінесценції, що вивчалися, при підвищенні частоти УЗ були дещо зрушені в ІЧ область (табл. 7.20) і приблизно відповідали спектрам, використовуваним в емісійній спектрометрії, що також підтверджує зроблений нами раніше висновок щодо емісійної природи спектрів сонолюмінесценції [1]. Це справедливо як для синтетичних, так і для природних розсолів (табл. 7.20).

Таблиця 7.20

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах хлоридів елементів залежно від частоти ультразвуку і концентрації розчинів

Компонент, що визначається. Концентрація розчину, г/л		Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		500 кГц	1 МГц	2 МГц	2,5 МГц
NaCl	50	3,5	1,5	0,7	0,5
	100	7,1	3,1	1,4	1,0
	200	14,0	6,3	3,1	2,1
	300	18,5	9,2	4,1	3,2
	λ , нм	589,8	590,0	590,1	590,1
NaCl*	210	14,8	6,7	3,4	2,3
	λ , нм	589,7	590,0	590,1	590,1
KCl	50	6,5	2,1	1,2	1,0
	100	12,8	4,0	2,0	1,9
	200	24,0	8,1	4,0	3,9
	λ , нм	766,6	766,8	766,8	766,9
KCl*	18	2,3	-	-	-
	λ , нм	766,5	-	-	-
LiCl	100	5,8	2,1	0,4	0,3
	200	12,0	4,0	0,9	0,6
	300	17,5	6,2	1,2	0,9
	400	22,1	8,1	1,8	1,3
	λ , нм	670,9	671,1	671,2	671,3

Представлено усереднені результати 6 дослідів. Інтенсивність УЗ – 12 Вт/см².
* Природний розсіл Слов'янського родовища.

Інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації хлоридів натрію, калію і літію носили пропорційний характер при використанні УЗ частотою від 500 кГц до 2,5 МГц (табл. 7.20).

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів при підвищенні інтенсивності ультразвуку зростала аж до максимально можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см² (табл. 7.21). Очевидно, що, як і в разі використання УЗ низьких частот (18–47 кГц), повинна спостерігатися оптимальна величина інтенсивності УЗ, що відповідає максимально можливій інтенсивності сонолюмінесценції для даної системи [1].

Розроблено методику експресного аналізу розсолів на вміст основної речовини. Правильність методики перевірено методом «введено–знайдено», аналізом одних і тих же проб методами полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії, титриметрії і потенціометрії з іонселективними електродами (табл. 7.22).

Таблиця 7.21

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах хлоридів елементів залежно від інтенсивності ультразвуку і концентрації розчинів

Компонент, що визначається	Концентрація розчину, г/л	Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		9 Вт/см ²	10 Вт/см ²	11 Вт/см ²	12 Вт/см ²
NaCl	200	3,5	5,0	5,8	6,3
	300	5,1	7,3	8,5	9,2
NaCl*	210	3,7	5,3	6,2	6,7
KCl	100	1,8	2,5	3,2	4,0
	200	3,6	5,0	6,4	8,1
LiCl	300	1,9	3,2	4,2	6,2
	400	2,4	4,1	5,5	8,1

Частота УЗ – 1 МГц. * Природний розсіл Слов'янського родовища.

Найкращими метрологічними характеристиками при визначенні основної речовини в розсолах володіють титриметричний і сонолюмінесцентний методи, проте титриметричний метод поступається сонолюмінесцентному в експресності, у той же час титриметричний метод простіше сонолюмінесцентного в апаратурному оформленні. Методи атомно-абсорбційної спектрометрії, потенціометрії з іонселективними електродами мають гірші метрологічні характеристики, ніж метод сонолюмінесцентної спектрометрії (табл. 7.22). Подальше застосування методу сонолюмінесцентної спектрометрії лежить, на нашу думку, в автоматизації визначення; метод може бути використаний для автоматичного визначення основної речовини в розсолах безпосередньо в свердловинах, що особливо важливо для визначення вмісту основної речовини в глибоких свердловинах, де тиск розсолу вище атмосферного.

Методика визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії в розсолах

У 500 см³ розсолу вводять 15,00 г хлориду цезію і перемішують до повного розчинення. Отриманий розчин вводять в реактор, насичують аргоном протягом 30 хв 20 см³/хв і діють УЗ частотою 2,5 МГц, інтенсивністю 12 Вт/см². Налаштовують сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії цезію, натрію, калію, літію і визначають вміст

кожного елементу. Під час дослідів подачу газу не припиняють, щоб уникнути дегазації розчину.

Таблиця 7.22

Результати визначення основної речовини в розсолах

Проба	Введено, г/л	Знайдено, г/л ($n = 6$)											
		Сонолюмінесцентним методом				Потенціометричним методом		Атомно-абсорбційним методом		Титриметричним методом*			
		500 кГц		1,0 МГц		x	S_r	x	S_r	x	S_r	x	S_r
		x	S_r	x	S_r								
Розсіл Сереговського родовища (Росія)	0	138	0,03	132	0,06	121	0,11	113	0,12	128	0,05		
	20	152	0,03	144	0,05	135	0,11	121	0,12	140	0,05		
Розсіл Слов'янського родовища (Україна)	0	185	0,03	179	0,05	159	0,10	162	0,12	178	0,04		
	20	203	0,02	195	0,05	175	0,12	170	0,11	190	0,03		

* аргентометричним методом [9].

7.8. Сонолюмінесцентна спектроскопія в автоматизованому аналізі розсолів

Виробництво спеціальних видів хлориду натрію вакуум-випарним способом вимагає безперервної інформації про вміст у природних розсолах основної речовини і макродомішки – кальцію [202]. В основному, це пов'язано з аперіодичним циклічним характером зміни складу розсолу в кожній конкретній свердловині. Крім того, після відбору проби розсолу з глибини 300-400 м, унаслідок зміни тиску, відбувається зміна його первинного складу [203].

У вакуум-випарні апарати розсіл потрапляє практично під тим же тиском, під яким він знаходився в природних умовах. Внаслідок цього є невідповідність у складах розсолу в пробі для аналізу і в його технологічному варіанті. У зв'язку з цим знижується ефективність роботи вакуум-випарних апаратів [205].

Застосування для цього гравіметрії, титриметрії, полум'яної спектрометрії атомної абсорбції і навіть стаціонарного варіанта сонолюмінесцентної спектроскопії не відповідають вимогам сучасного виробництва за експресністю і точністю [6].

Потенціометрія з іонселективними електродами для прямого визначення основної речовини в природних розсолах (200 – 400 г/л) не використовується через залипання поверхні мембрани електроду органічними плівками, в усякому разі відомостей про це в літературі нами не знайдено [1].

Нами запропонований автоматизований варіант сонолюмінесцентної спектроскопії, при якій розсіл під дією власного тиску подається безпосередньо зі свердловини в сонолюмінесцентну камеру, при цьому датчик тиску розсолу опускається безпосередньо в розсіл в свердловині, сама сонолюмінесцентна камера знаходиться безпосередньо в свердловині над рівнем розсолу.

Сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) повинен знаходитися від свердловини на відстані не далі 40 м. Останнє обмежене можливістю передачі інформації, що є в даний час, від сонолюмінесцентної камери до основного приладу. Сонолюмінесцентна камера, що використовувалася, і порядок проведення експерименту були майже такими ж, як у [6]. Тільки тривалість циклу вимірювання концентрації основної речовини у розсолі (хлориду натрію) складала 25 хв. і відповідала циклу роботи вакуум-випарного апарату.

Залежність інтенсивності сонолюмінесценції від частоти і інтенсивності УЗ відповідали наведеному [105] (табл.7.20, 7.21).

У табл. 7.23 наведено порівняльний аналіз розсолів з використанням автоматичного сонолюмінесцентного методу і традиційного сонолюмінесцентного методу. Метрологічні характеристики автоматичного сонолюмінесцентного методу поступаються традиційному сонолюмінесцентному методу. Відносне стандартне відхилення результатів визначення вмісту хлориду натрію не перевищувало 0,10, а кальцію – 0,13, що гірше, ніж в стаціонарному варіанті – 0,05 і 0,07 відповідно. На нашу думку, це можна пояснити великим рівнем шуму апаратури в автоматичному методі. Деяке неспівпадіння результатів аналізу в області високих концентрацій розсолу можна пояснити різним тиском розсолу, що поступає у вакуум-випарний апарат, і розсолу, що відбирається традиційним способом для аналізу (при пониженні тиску відбувається зменшення розчинності солей натрію і кальцію і їх випадання в осад).

Подальше вдосконалення автоматичного визначення концентрації основного компонента і макродомішок розсолів полягає, на нашу думку, у вдосконаленні процесу вимірювання і апаратурного оформлення в плані зниження рівня шуму апаратури, передачі аналітичного сигналу від датчика до основного приладу на частотах 400-990 МГц і автоматичного реагування автоматики налаштування параметрів вакуум-випарного апарату на зміни у складі розсолу.

Таблиця 7.23

Результати аналізу розсолів

Компонент, що визначається	Передбачувана концентрація розсолу (по глибині відбору проби)	Знайдено, г/л ($n = 6$)			
		Автоматичним сонолюмінесцентним методом		Традиційним сонолюмінесцентним методом	
		x	S_r	x	S_r
NaCl	200	195	0,08	181	0,05
	300	291	0,08	274	0,05
	400	389	0,09	365*	0,05
CaCl ₂	200	0,58	0,10	0,50	0,05
	300	0,80	0,12	0,74	0,06
	400	1,23	0,12	1,12	0,07

*Результат підтверджений титриметрично (301 г/л, $S_r=0,02$).

7.9. Надвисокочастотний ультразвук у визначенні вмісту основної речовини та макродомішок у розсолах

Розсоли є сировиною для отримання кухонної солі вакуум-випарним способом. Вміст основної речовини – хлориду натрію в розсолах становить 250-400 г/л, а макродомішок – солей кальцію та магнію 0,20-5,00 г/л [2, 5].

Для забезпечення ефективної роботи вакуум-випарних апаратів необхідна інформація про вміст основної речовини – хлориду натрію та макродомішок – солей кальцію та магнію [1].

При цьому метод аналізу, що використовується для аналізу розсолів, повинен відповідати наступним умовам:

1) забезпечувати експресне визначення основної речовини – хлориду натрію та макродомішок – солей кальцію та магнію безпосередньо в свердловині перед подачею у вакуум-випарний апарат з метою його своєчасного регулювання для забезпечення оптимальних теплофізичних характеристик [2, 5];

2) S_r отриманих результатів визначення основної речовини не має перевищувати 0,03, а макродомішок – 0,05 [2, 5].

Для контролю вмісту основної речовини у висококонцентрованих розчинах найбільш ефективним методом вважається сонолюмінесцентна спектроскопія [1, 206, 207]. При використанні ініціювання сонолюмінесценції низькочастотного ультразвуку (20-100 кГц) забезпечуються результати з S_r 0,06-0,12 залежно від концентрації речовини, що визначається [6]. При цьому нижня межа визначених концентрацій склала для кальцію та магнію 5,0 – 6,0 г/л [208].

Це не відповідає вимогам промисловості як за чутливістю визначення (повинна бути щонайменше 0,01 г/л), так і за величиною S_r [2].

Використання комбінації двох різних методів аналізу, зокрема сонолюмінесцентної та атомно-абсорбційної спектроскопії, ускладнює процес аналітичного контролю і робить практично неможливим аналіз безпосередньо в свердловині.

Описано використання сонолюмінесцентної спектроскопії для визначення основної речовини в хлориднонатрієвих підземних розсолах (глибина залягання 300-350 м). Причому при підвищенні частоти ініціюючого сонолюмінесценцію ультразвуку покращувалися метрологічні характеристики результатів аналізу. При цьому було вивчено використання ініціюючого сонолюмінесценцію ультразвуку частотою до 5 МГц, S_r отриманих результатів визначення основної речовини в теплоносіях і підземних розсолах становила 0,056-0,079 [5].

У роботі [12] було показано, що використання одночасного впливу УЗ високої (2-5 МГц) і низької (20-100 кГц) частот призводить до підвищення інтенсивності спалахів сонолюмінесценції та до зміни характеру утворення і схлопування кавітаційних бульбашок, а також до збільшення їх кількості на одиницю об'єму розчину. У роботі [6] було висловлено припущення, що використання одночасного впливу УЗ високої та низької частот для ініціювання утворення сонолюмінесценції призведе до підвищення чутливості визначення мікроелементів методом сонолюмінесцентна спектроскопія.

Авторами робіт [12, 208] було показано, що використання для ініціювання сонолюмінесценції одночасного впливу УЗ високої і низької частот порівняно з УЗ низької частоти дозволяє підвищити чутливість визначення кальцію і магнію в природних розсолах з 5,0 – 6,0 г/л до 1,0 – 3,0 г/л. Слід зазначити, що використання для ініціювання сонолюмінесценції одночасного впливу ультразвуку надвисокої частоти та низької частоти для аналізу розсолів методом сонолюмінесцентної спектроскопії не вивчено і в літературі нами не знайдено.

Описано [209] використання сонолюмінесцентної спектроскопії для визначення основної речовини у висококонцентрованих розчинах – хлоридах цезію і стронцію (400-600 г/л) з використанням надвисокочастотного ультразвуку частотою 5-15 МГц для ініціювання сонолюмінесценції. Показано, що використання надвисокочастотного ультразвуку дозволяє визначити вміст основної речовини у висококонцентрованих розчинах (хлоридах цезію і стронцію) з $S_r = 0,010 - 0,012$. Застосування надвисокочастотного ультразвуку частотою більше 15 МГц для ініціювання сонолюмінесценції та аналізу природних розсолів практично не вивчалось і в літературі нами не знайдено.

Запропонована робота присвячена вивченню можливості застосування сонолюмінесцентної спектроскопії для комплексного аналізу природних розсолів. Причому для визначення основної речовини – хлориду натрію було використано ініціювання сонолюмінесценції надвисокочастотним ультразвуком, а для визначення макродомішок – солей кальцію та магнію – одночасний вплив ультразвуком надвисокої та низької частот.

Застосовували сонолюмінесцентний спектрометр з урахуванням атомно-абсорційного спектрометра атомної ААС-3 (Німеччина), описаний у роботі [5]. Ультразвукові коливання ініціювали стандартними магнітострикційними випромінювачами з робочими частотами УЗ 18, 20, 22 і 24 КГц і п'єзоелектричними випромінювачами з робочими частотами УЗ 10, 15, 18, 22 і 25 МГц, під 2 -К-1, 3 і 24-УЗП-К-1,6 М, що дозволяє змінювати частоти УЗ від 18 кГц до 25 МГц [6].

Застосовували сертифіковані п'єзоелектричні випромінювачі виробництва дослідного машинобудівного заводу Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості (м. Бахмут).

Розчини насичували інертним газом – аргон сорт вищий. Використовували хлорид натрію кваліфікації х.ч. для спектрального аналізу, інші реактиви були кваліфікації ч.д.а. Розчини готували на дистильованій воді.

Методика проведення експерименту. Для аналізу використовували підземні (350-400 м) хлориднонатрієві розсоли Слов'янського родовища, Дрогобицького родовища (Україна), Ходжаїканського родовища (Узбекистан) і родовища Джакси-Клич (Казахстан), що подаються з реактора під тиском 2,0 атм [6]. Також використовували синтетичний розсіл з концентрацією по хлориду натрію – 400 г/л та 600 г/л, по хлориду магнію – 0,10 та 0,20 г/л та по хлориду кальцію – 3,0 та 6,0 г/л, приготований у реакторі під тиском 2,0 атм [205]. Розсоли тримали під тиском, щоб уникнути випадання солей в осад через зменшення розчинності внаслідок підйому розсолів на поверхню [5].

1000 мл розчину, що аналізують, під дією тиску в системі (2,0 атм) подавали в камеру ємністю 1200 мл, насичували аргоном протягом 5 хв, охолоджували до певної температури. Потім у розсіл вводили хлорид цезію до концентрації приблизно 30 г/л. Розчини, що аналізують, насичували аргоном (витрата 20 мл/хв) протягом 0,5 год. Впливали надвисокочастотним ультразвуком або одночасною дією надвисокочастотним та низькочастотним ультразвуком відповідних параметрів. Налаштовували сонолюмінесцентний спектрометр на відповідні аналітичні лінії натрію, кальцію та магнію згідно з [205] і визначали вміст основного компонента та макродомішок.

Під час дослідів подачу аргону не припиняли, щоб уникнути дегазації розчину. Досліди з вивчення впливу частоти УЗ на інтенсивність сонолюмінесценції проводилися з використанням максимально можливої інтен-

сивності УЗ – 20 Вт/см², обмеженої можливостями використовуваного обладнання, у тому числі – механічною міцністю ультразвукового випромінювача [5].

Частота ультразвуку, що використовувалася для ініціювання солюмінесценції, впливала на величину інтенсивності солюмінесценції натрій хлориду (табл. 7.24).

Таблиця 7.24

**Інтенсивність солюмінесценції натрій хлориду
в розсолах залежно від частоти ультразвуку**

Проба розсолу	Інтенсивність солюмінесценції натрій хлориду (від.од.) при частоті ультразвуку					
	10 МГц	15 МГц	18 МГц	20 МГц	22 МГц	25 МГц
Розсіл Слов'янського родовища	9,50	0,49	1,02	2,31	4,25	0,57
Розсіл Дрогобицького родовища	11,03	0,59	1,06	2,43	4,76	0,74
Розсіл Ходжайканського родовища	14,12	0,86	1,22	2,59	5,21	0,82
Розсіл родовища Джакси-Клич	15,17	1,27	1,65	2,99	6,10	1,14
Синтетичний розсіл – 400 г/л	9,54	0,47	0,97	2,34	4,22	0,61
Синтетичний розсіл – 600 г/л	14,27	0,70	1,43	3,49	6,33	0,89

Наведено усереднені результати 6 дослідів. Інтенсивність УЗ – 20 Вт/см². Температура розчину 20,0±0,5 °С.

Інтенсивність солюмінесценції натрій хлориду при переході частоти УЗ від 10 МГц до 25 МГц зазнавала наступних змін: при переході від 10 до 15 МГц знижувалася, потім від 18 до 22 МГц підвищувалася і далі знову знижувалася. Слід також відзначити, що інтенсивність солюмінесценції натрій хлориду розсолів різних родовищ відрізнялася від інтенсивності солюмінесценції синтетичного розсолу. Це можна пояснити як різною концентрацією натрій хлориду в розсолах різних родовищ (400±50 г/л), так і наявністю в розсолах домішок, насамперед органічного характеру, що впливають на інтенсивність солюмінесценції [1]. Також слід зазначити, що інтенсивність солюмінесценції була пропорційною величині концентрації для ультразвуку всіх вивчених частот (табл. 7.25).

Інтенсивність солюмінесценції натрій хлориду при збільшенні інтенсивності УЗ збільшилася до максимально можливої інтенсивності

20 Вт/см², що обмежено механічною міцністю існуючих на сьогодні п'єзоелектричних випромінювачів [1] (табл. 7.25).

Таблиця 7.25

**Інтенсивність сонолюмінесценції в розсолах
в залежності від інтенсивності ультразвуку**

Проба розсолу	Інтенсивність сонолюмінесценції натрій хлориду (від.од.) при інтенсивності ультразвуку			
	17 Вт/см ²	18 Вт/см ²	19 Вт/см ²	20 Вт/см ²
Розсіл Слов'янського родовища	2,54	3,09	4,03	4,25
Розсіл Дрогобицького родовища	2,76	3,24	4,22	4,76
Розсіл Ходжайканського родовища	3,02	3,55	4,78	5,21
Розсіл родовища Джакси-Клич	4,11	4,42	5,64	6,10
Синтетичний розсіл – 400 г/л	2,51	3,07	4,01	4,22
Синтетичний розсіл – 600 г/л	5,57	4,61	6,02	6,33

Наведено усереднені результати 6 дослідів. Частота УЗ – 22 МГц. Температура розчину 20,0±0,5 °С.

Таким чином, показано можливість використання надвисокочастотного ультразвуку в сонолюмінесцентній спектроскопії для визначення основної речовини в розсолах. Показано, що величина відносного стандартного відхилення результатів аналізу залежить від частоти ультразвуку (табл. 7.24). Оптимальною величиною є частота ультразвуку в 22 МГц, при якій спостерігається оптимальне співвідношення між величиною інтенсивності сонолюмінесценції і стабільністю роботи п'єзоелектричного випромінювача ультразвуку (табл. 7.24, 7.26) [1].

Розроблено методику визначення основної речовини в розсолах. Правильність методик підтверджена аналізом методом «введено-знайдено», а також аналізом одних і тих же проб альтернативними методами: сонолюмінесцентною спектроскопією з використанням для ініціювання сонолюмінесценції низькочастотного ультразвуку, сонолюмінесцентною спектроскопією з використанням ультразвуку високої частоти (табл. 7.26).

З табл. 7.26 також видно, що метод сонолюмінесцентної спектроскопії, який використовує для ініціювання сонолюмінесценції ультразвук надвисокої частоти, забезпечує отримання результатів визначення основної речовини в природних розсолах з кращими метрологічними характеристиками, ніж метод сонолюмінесцентної спектроскопії з низькочастотним ультразвуком.

При аналізі синтетичних розсолів метод сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням для ініціювання сонолюмінесценції надвисоко-частотного ультразвуку не має переваг перед методом сонолюмінесцентної спектроскопії з високочастотним ультразвуком. Метод гравіметрії має практично такі ж метрологічні характеристики, як і метод сонолюмінесцентної спектроскопії з надвисоко-частотним ультразвуком, але поступається йому в експресності.

Таблиця 7.26

**Результати визначення основної речовини у розсолах
($n = 6$; $P = 0,95$)**

Проба	Введе- но, г/л	Знайдено, г/л							
		сонолюмінесцентним методом						гравімет- ричним методом [5]	
		УЗ 22,0 кГц		УЗ 12,0 МГц		УЗ 22,0 МГц		\bar{c}	S_r
		\bar{c}	S_r	\bar{c}	S_r	\bar{c}	S_r		
Розсіл Слов'янського родовища	–	330	0,034	332	0,016	334	0,011	321	0,009
	50	373	0,033	375	0,014	382	0,012	360	0,009
Розсіл Дрого- бицького ро- довища	–	365	0,054	370	0,029	372	0,016	362	0,011
	50	407	0,056	418	0,033	417	0,016	407	0,012
Розсіл Ходжаї- канського родовища	–	379	0,062	374	0,036	379	0,017	372	0,012
	50	407	0,065	415	0,039	421	0,018	412	0,013
Розсіл родо- вища Джакси- Клич	–	398	0,075	394	0,040	399	0,018	321	0,010
	50	440	0,072	442	0,039	347	0,019	360	0,012
Синтетичний розсіл – 400 г/л	–	397	0,029	397	0,011	398	0,010	391	0,010
	50	439	0,030	445	0,012	448	0,011	440	0,010
Синтетичний розсіл – 600 г/л	–	592	0,045	595	0,043	598	0,012	581	0,012
	100	680	0,047	687	0,050	689	0,013	639	0,012

При використанні одночасного впливу УЗ надвисокої та низької частот нижня межа визначених концентрацій хлоридів магнію і кальцію в розсолах знизилася в 5 разів порівняно з використанням УЗ високої та

низької частот і склала 0,10 г/л (табл. 7.27) [8]. При цьому найкращі результати були отримані при одночасному впливі надвисокочастотного ультразвуку частотою 20-22 МГц, інтенсивністю 20 Вт/см² і низькочастотного ультразвуку частотою 19-22 кГц, інтенсивністю 1,3 - 1,5 Вт/см² (табл. 7.27-7.30).

Таблиця 7.27

Інтенсивність солюмінесценції водних розчинів хлоридів магнію і кальцію в залежності від частоти надвисокочастотного ультразвуку та концентрації розчинів

Компонент, що визначається	Концентрація розчину (г/л)	Інтенсивність солюмінесценції (від.од.) при частоті УЗ				
		18 МГц	19 МГц	20 МГц	22 МГц	23 МГц
CaCl ₂	0,10	-	0,04	0,23	0,22	0,09
	0,20	-	0,07	0,41	0,40	0,17
	0,40	-	0,12	0,90	0,85	0,30
	1,00	0,22	0,33	2,01	2,00	0,74
	2,00	0,43	0,64	1,92	1,93	1,45
MgCl ₂	0,10	-	-	0,16	0,17	-
	0,20	-	0,08	0,30	0,32	0,12
	0,40	-	0,16	0,57	0,56	0,23
	1,00	0,14	0,39	1,49	1,45	0,41
	2,00	0,26	0,76	2,94	2,90	0,76

Наведено усереднені результати 6 дослідів. Для аналізу використовували синтетичний розсіл з концентрацією натрій хлориду – 400 г/л. Частота низькочастотного ультразвуку – 22 кГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку – 1,5 Вт/см². Інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку – 20 Вт/см².

Таблиця 7.28

Інтенсивність солюмінесценції водних розчинів хлоридів магнію і кальцію в залежності від частоти низькочастотного ультразвуку

Компонент, що визначається	Інтенсивність солюмінесценції (від.од.) при частоті УЗ				
	18 кГц	19 кГц	20 кГц	22 кГц	23 кГц
CaCl ₂	0,77	0,91	0,90	0,90	0,28
MgCl ₂	0,42	0,56	0,58	0,57	0,20

Наведено усереднені результати 6 дослідів. Для аналізу використовували синтетичний розсіл з концентрацією натрій хлориду – 400 г/л з концентрацією CaCl₂ і MgCl₂ по 0,40 г/л. Частота надвисокочастотного ультразвуку – 20 МГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку – 1,5 Вт/см². Інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку – 20 Вт/см².

Таблиця 7.29

Інтенсивність сонолюмінесценції водних розчинів хлоридів магнію і кальцію в залежності від інтенсивності низькочастотного ультразвуку

Компонент, що визначається	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при інтенсивності УЗ				
	1,2 Вт/см ²	1,3 Вт/см ²	1,4 Вт/см ²	1,5 Вт/см ²	1,6 Вт/см ²
CaCl ₂	0,15	0,90	0,91	0,90	0,22
MgCl ₂	0,10	0,56	0,56	0,57	0,17

Наведено усереднені результати 6 дослідів. Для аналізу використовували синтетичний розсіл з концентрацією NaCl – 400 г/л, з концентрацією CaCl₂ і MgCl₂ по 0,40 г/л. Частота надвисокочастотного ультразвуку – 20 МГц. Частота низькочастотного ультразвуку 22 кГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку – 1,5 Вт/см².

Таблиця 7.30

Інтенсивність сонолюмінесценції водних розчинів хлоридів магнію і кальцію в залежності від інтенсивності надвисокочастотного ультразвуку

Компонент, що визначається	Інтенсивність сонолюмінесценції (від.од.) при інтенсивності УЗ				
	16 Вт/см ²	17 Вт/см ²	18 Вт/см ²	19 Вт/см ²	20 Вт/см ²
CaCl ₂	0,71	0,76	0,80	0,84	0,90
MgCl ₂	0,39	0,42	0,48	0,52	0,57

Наведено усереднені результати 6 дослідів. Для аналізу використовували синтетичний розсіл з концентрацією NaCl – 400 г/л, з концентрацією CaCl₂ і MgCl₂ по 0,40 г/л. Частота надвисокочастотного ультразвуку – 20 МГц. Частота низькочастотного ультразвуку 22 кГц. Інтенсивність надвисокочастотного ультразвуку – 20 Вт/см².

Розроблено методику визначення основної речовини в розсолах. Правильність методик підтверджено аналізом методу «введено-знайдено», а також аналізом одних і тих же проб альтернативними методами: сонолюмінесцентною спектроскопією з використанням для ініціювання сонолюмінесценції низькочастотного ультразвуку, сонолюмінесцентною спектроскопією з використанням надвисокочастотного ультразвуку і низькочастотного ультразвуку, а також полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії (табл. 7.31).

З табл. 7.31 видно, що метод сонолюмінесцентної спектроскопії, що використовує для ініціювання сонолюмінесценції одночасний вплив ультразвуку надвисокої і низької частот, забезпечує отримання результатів визначення хлоридів кальцію і магнію в природних розсолах з кращими метрологічними характеристиками, ніж метод сонолюмінесцентної спектроскопії з використанням для ініціювання сонолюмінесценції одночасного впливу ультразвуку високої та низької частот.

Таблиця 7.31

Результати визначення макродішок в розсолах

Компонент, що визначається	Введено, г/л	Знайдено, г/л							
		сонолюмінесцентним методом						атомно-абсорбційним методом [5]	
		УЗ 22,0 кГц		УЗ 22 кГц+ 4 МГц		УЗ 22 кГц+ 22 МГц		\bar{C}	S_r
		\bar{C}	S_r	\bar{C}	S_r	\bar{C}	S_r		
Синтетичний розсіл 400 г/л NaCl, по 0, 40 г/л CaCl ₂ і MgCl ₂									
CaCl ₂	-	-	-	-	-	0,39	0,025	0,40	0,017
	1,00	-	-	1,32	0,056	1,40	0,022	1,37	0,019
MgCl ₂	-	-	-	-	-	0,40	0,024	0,38	0,018
	1,00	-	-	1,27	0,054	1,36	0,023	1,32	0,018
Розсіл Слов'янського родовища (Україна)									
CaCl ₂	-	-	-	0,53	0,062	0,58	0,027	0,54	0,017
	5,00	3,92	0,092	5,31	0,064	5,46	0,025	5,40	0,016
MgCl ₂	-	-	-	0,95	0,087	0,99	0,026	1,02	0,016
	5,00	4,21	0,101	6,48	0,078	6,00	0,028	5,98	0,017
Розсіл Дрогобицького родовища (Україна)									
CaCl ₂	-	-	-	-	-	0,22	0,026	0,21	0,019
	5,00	3,92	0,092	5,12	0,084	5,19	0,023	5,14	0,018
MgCl ₂	-	-	-	-	-	0,32	0,024	0,34	0,017
	5,00	4,21	0,101	5,19	0,080	5,29	0,023	5,32	0,019
Розсіл Ходжаїканського родовища (Узбекистан)									
CaCl ₂	-	-	-	0,78	0,083	0,81	0,023	0,84	0,019
	5,00	3,92	0,092	5,72	0,080	5,78	0,026	5,81	0,019
MgCl ₂	-	-	-	1,07	0,089	1,00	0,028	1,08	0,018
	5,00	4,21	0,101	6,00	0,085	5,95	0,025	5,99	0,019
Розсіл Ходжаїканського родовища (Казахстан)									
CaCl ₂	-	2,71	0,112	2,96	0,089	3,04	0,029	0,84	0,019
	5,00	7,35	0,110	8,01	0,080	8,03	0,028	5,81	0,019
MgCl ₂	-	-	-	-	-	0,43	0,029	0,41	0,018
	5,00	4,26	0,103	5,09	0,089	5,32	0,029	5,35	0,019

Метод атомно-абсорбційної спектрометрії має кращі метрологічні характеристики при визначенні кальцію і магнію в розсолах, ніж запропонований нами метод сонолюмінесцентної спектроскопії, але використання двох методів аналізу робить практично неможливим одночасне визначення основної речовини безпосередньо в свердловині перед подачею розсолу до вакууму.

Таким чином, вивчено використання ультразвуку надвисоких частот (10-25 МГц) для визначення основної речовини в природних розсолах та одночасної дії УЗ надвисокої (10-25 МГц) та низької (18-23 кГц) частот для визначення кальцію і магнію в розсолах. При визначенні основної речовини – хлориду натрію в розсолах оптимальні параметри ультразвуку – частота 20-22 МГц, інтенсивність 20 Вт/см².

При використанні одночасного впливу УЗ надвисокої та низької частот нижня межа визначення хлоридів магнію і кальцію в розсолах знизилася в 5 разів порівняно з використанням УЗ високої та низької частот і склала 0,10 г/л. При цьому найкращі результати були отримані при одночасному впливі надвисокочастотного ультразвуку частотою 20-22 МГц, інтенсивністю 20 Вт/см² і низькочастотного ультразвуку частотою 19-22 кГц, інтенсивністю 1,3 – 1,5 Вт/см².

7.10. Аналіз гарячих теплоносіїв АЕС методом сонолюмінесцентної спектроскопії

АЕС мають ряд істотних переваг перед іншими типами електростанцій: екологічна чистота, відсутність прив'язки до джерела сировини [210]. Однак екологічна чистота можлива лише за умов нормальної роботи АЕС. Найбільшу небезпеку в роботі АЕС несе система охолодження ядерного реактора. В різних типах АЕС використовують в якості теплоносіїв: високочисту воду, розплав натрію, водний розчин хлориду цезію «CsCl-1» концентрацією 400 г/л або «CsCl-12» концентрацією 600 г/л; водний розчин хлориду літію «LiCl» концентрацією 400 г/л [210, 211]. Найбільш перспективними вважаються сольові теплоносії – «CsCl-1», «CsCl-2», «LiCl», які мають найбільшу теплоємність і через те найбільшу ефективність [212, 213]. Однак стабільність теплофізичних характеристик сольового теплоносія значною мірою залежить від вмісту основної речовини. Зменшення кількості основної речовини в сольовому теплоносії на 5 % та більше несе зміни в теплофізичних характеристиках роботи системи теплообміну АЕС, що може призвести до негативних наслідків – від зменшення ефективності роботи реактора до аварійної ситуації, пов'язаної з перегрівом реактора [213, 214]. Тому експресне та точне визначення вмісту основної речовини в теплоносії є важливим як для ефективності роботи АЕС, так і для її безпеки [211, 212].

Для контролю вмісту основної речовини в сольових теплоносіях використовуються гравіметрія, титриметрія, потенціометрія з іонселективними електродами та полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія.

Проте перші два методи мають недостатню експресність. Полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія при визначенні основної речовини вимагає значного розбавлення проби, що знижує точність й ускладнює

аналіз. Потенціометрія з іонселективними електродами для прямого визначення основної речовини в висококонцентрованих розчинах солей (400 – 600 г/л) при температурі 100 °С та вище не використовується [1].

На основі фізичного явища «сонолюмінесценція» – світіння рідинних систем в ультразвуковому полі за умови кавітації запропоновано новий метод аналізу «сонолюмінесцентна спектроскопія» [215-220].

Сонолюмінесцентна спектроскопія є єдиним методом хімічного аналізу, що дозволяє експресно та точно визначати вміст основної речовини в технологічних розчинах з концентраціями 400-800 г/л [1, 206, 218].

Відомо використання сонолюмінесцентної спектроскопії для визначення вмісту основної речовини в розчинах сольових теплоносіїв АЕС «CsCl-1», «CsCl-2», «LiCl» з концентраціями основної речовини 400, 600 та 400 г/л відповідно. При цьому час аналізу не перевищував 1 хв., а відносне стандартне відхилення результатів визначення складало 0,01-0,04 [11].

Оскільки температура теплоносія під час роботи АЕС змінюється [210], нами в даній роботі було досліджено залежність інтенсивності сонолюмінесценції цезію та літію від температури розчину. Робота є подальшим розвитком нового методу хімічного аналізу – сонолюмінесцентна спектроскопія.

Використовували сонолюмінесцентний спектрометр на базі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина). Відбір проб і вимірювання вмісту основної речовини проводили в сонолюмінесцентній камері, описаній у роботі [1].

Методика експерименту. 1000 мл розчину теплоносія під дією тиску в системі (2,0-2,2 атм.) подавали в сонолюмінесцентну камеру 1,2 л. Далі протягом не менше 5 хв розчин насичували аргоном. Потім охолоджували до необхідної температури. Далі в теплоносій на основі хлориду літію вводили хлорид цезію до концентрації ≈ 30 г/л та впливали ультразвуком частотою 1,0; 2,0; 2,5 МГц. При цьому інтенсивність ультразвуку варіювали у діапазоні 1-20 Вт/см². Потім сонолюмінесцентний спектрометр налаштували на аналітичні лінії літію та цезію й визначали вміст основного компонента. Подачу аргону не припиняли. Це необхідно для уникнення дегазації розчину, що досліджується. Інтенсивність ультразвуку – 20Вт/см² – це максимальна можлива інтенсивність, яка досягається в умовах використання сучасної апаратури [1]. Весь процес протікав в автоматичному режимі.

В даній роботі досліджено залежність інтенсивності сонолюмінесценції цезію та літію від температури розчину при змінах параметрів ультразвуку: частоти та інтенсивності.

Встановлено, що при збільшенні температури досліджуваного розчину інтенсивність сонолюмінесценції цезію зменшувалася. Досягала свого мінімального значення при температурі 80–82 °С й далі знову збільшувалася, а при температурі 97–100 °С досягала свого максимально можливого значення та знову знижувалася (табл. 7.32).

Таблиця 7.32

Інтенсивність сонолюмінесценції літію та цезію у водних розчинах їхніх хлоридів в залежності від температури та концентрації розчинів

Компонент, що визначається	Концентрація розчину, г/л	Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.					
		20	80	100	120	130	150
LiCl	300	6,93	5,40	6,01	5,04	2,41	1,23
	400	8,52	7,21	7,94	6,32	3,12	1,41
CsCl	400	11,34	10,42	11,02	9,80	4,53	2,32
	600	17,41	15,21	15,92	14,11	7,71	4,02

Примітка. У таблиці представлено усереднені результати 6 дослідів. Частота УЗ – 1 МГц для розчину LiCl; для CsCl – 2 МГц, інтенсивність УЗ – 12 Вт/см².

Інтенсивність сонолюмінесценції літію також зменшувалася при зниженні температури розчину, але це зниження було менш виражено, ніж у цезію (табл. 7.32). Останнє можна пояснити тим, що температура кипіння металу літію є більшою, як і енергія збудження рівня, ніж у цезію [211, 212].

Із даних, представлених у табл. 7.32 та 7.33, видно, що при підвищенні температури теплоносіїв пропорційна залежність інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації хлоридів літію та цезію зберігалася, що дозволяє проводити їх визначення й при підвищенні температури.

Однак при підвищенні температури відносно стандартне відхилення результатів аналізу теж підвищувалося (табл. 7.32, 7.33).

Таблиця 7.33

Залежність результатів визначення вмісту хлоридів літію та цезію від температури теплоносіїв

Температура °С	Введено г/л	Температура, °С							
		«LiCl»				«CsCl-2»			
		УЗ 22 кГц		УЗ 12 МГц		УЗ 22 кГц		УЗ 12 МГц	
		x	S_r	x	S_r	x	S_r	x	S_r
20	0	397	0,022	389	0,031	597	0,011	597	0,028
	50	446	0,032	441	0,012	645	0,028	649	0,010
80	0	571	0,047	390	0,034	589	0,037	591	0,029
	50	618	0,051	438	0,036	644	0,042	617	0,034
100	0	376	0,052	385	0,051	562	0,072	587	0,038
	50	427	0,070	429	0,062	618	0,048	639	0,041
120	0	365	0,131	367	0,072	549	0,101	556	0,052
	50	400	0,132	418	0,065	583	0,111	605	0,055
150	0	321	0,161	335	0,076	496	0,142	537	0,060
	50	402	0,180	368	0,084	510	0,151	561	0,069
170	0	303	0,230	309	0,109	476	0,172	512	0,110
	50	311	0,284	339	0,116	517	0,151	556	0,114

Як видно з результатів, представлених у табл. 7.33, використовуючи для ініціювання сонолюмінесценції ультразвуку високої частоти – 12 МГц можливо вести пряме визначення основної речовини до температури теплоносія 150 °С.

Слід також зазначити, що при використанні для ініціювання сонолюмінесценції ультразвуку більш високої частоти в порівнянні з використанням ультразвуку низької частоти відносно стандартне відхилення результатів визначення зменшувалося для розчинів з концентрацією більше ніж 100 г/л (табл. 7.33). Частота ультразвуку, що використовувався для ініціювання сонолюмінесценції, впливала на величину інтенсивності сонолюмінесценції при високих температурах (табл. 7.33).

Інтенсивність сонолюмінесценції хлоридів літію та цезію при зміні частоти ультразвуку від 10 МГц до 15 МГц зменшувалася. При цьому найбільше зменшення інтенсивності було при зміні частоти ультразвуку від 12 до 15 МГц (табл. 7.34).

Таблиця 7.34

Залежність інтенсивності сонолюмінесценції хлоридів літію та цезію від частоти ультразвуку та концентрації розчинів при температурі 150 °С

Компонент, що визначається	Концентрація розчину, г/л	Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		10 МГц	12 МГц	13 МГц	15 МГц
LiCl	100	6,2	4,9	1,5	0,5
	200	12,3	5,0	3,0	1,0
	300	17,9	14,8	4,4	1,4
	400	23,1	19,3	5,8	1,7
	λ , нм	670,7	671,5	671,6	671,7
CsCl	100	20,1	14,2	4,6	1,7
	200	40,0	28,0	9,1	3,3
	400	80,0	55,7	18,0	6,2
	600	118,1	82,3	27,1	8,0
	λ , нм	852,1	852,5	852,5	852,6

Примітка. У таблиці представлено усереднені результати 6 дослідів. Інтенсивність УЗ – 20 Вт/см².

Інтенсивність сонолюмінесценції одних і тих самих елементів під час підвищення інтенсивності УЗ збільшувалася до максимально можливої інтенсивності 20 Вт/см², що обмежена технічними можливостями на теперішній час [1] (табл. 7.35).

Із даних досліджень, наведених у табл. 7.34, 7.35, видно, що інтенсивності сонолюмінесценції прямо пропорційні концентраціям хлоридів літію та цезію при частотах ультразвуку 10 - 15 МГц. Тобто аналіз теплоносіїв –

хлоридів літію та цезію можливий до температури 150 °С. Однак при цьому для досягнення кращих метрологічних результатів аналізу частота ультразвуку повинна бути 10–12 МГц при максимально можливій інтенсивності 20 Вт/см².

Таблиця 7.35

**Інтенсивність сонолюмінесценції елементів
в розчинах теплоносіїв залежно від інтенсивності ультразвуку
та концентрації розчинів при температурі 150 °С**

Компонент, що визначається	Концентрація розчину, г/л	Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.			
		17 Вт/см ²	18 Вт/см ²	19 Вт/см ²	20 Вт/см ²
LiCl	100	1,0	3,0	4,0	4,9
	200	1,9	5,8	7,9	5,0
	300	3,0	8,7	11,7	14,8
	400	3,9	11,5	16,0	19,3
	λ, нм	671,5	671,5	671,5	671,5
CsCl	100	3,1	9,0	11,3	14,2
	200	6,0	17,7	22,1	28,0
	400	11,7	36,0	44,0	55,7
	600	17,5	59,4	65,4	82,3
	λ, нм	852,5	852,5	852,5	852,5

Примітка. У таблиці представлено усереднені результати 6 дослідів. Частота УЗ – 12 МГц.

Таким чином, нами показано можливість використання сонолюмінесцентної спектроскопії для визначення вмісту основної речовини в розчинах теплоносіїв навіть до температури 150 °С. При цьому для досягнення кращих метрологічних результатів аналізу частота ультразвуку повинна бути 10–12 МГц при максимально можливій інтенсивності 20 Вт/см².

7.11. Визначення гумінових і фульвокислот у розсолах з використанням ультразвуку

Природні хлоридно-натрієві розсоли є сировиною для отримання важливого харчового продукту – кухонної солі чреним або вакуум-випарним способами. При цьому вміст важких металів, таких як Свинець, Мідь та Кадмій, нормується санітарно-протиепідемічними нормами та правилами [221-223]. Природні хлоридно-натрієві розсоли містять гумінові речовини – гумінові та фульвокислоти, що утворюють міцні комплексні сполуки з важкими металами, ускладнюючи їхнє попереднє концентрування екстракцією, сорбцією, співосадженням, і як результат – кількісне визначення [2].

У зв'язку з цим інформація про вміст гумінових речовин у природних розсолах є дуже важливою.

Основним етапом визначення гумінових речовин (ГР) у розсолах є їхнє попереднє концентрування. Найбільш ефективним вважається сорбція на сорбентах вофатиті та діетиламіноетилцелюлозі (ДЕАЕЦ). Однак ступінь вилучення гумінових речовин із природних розсолів не перевищувала 80 % [223, 224].

Нами раніше було показано, що використання низькочастотного ультразвуку частотою 35-45 кГц, інтенсивністю 0,5–3,0 Вт/см² протягом часу більше 1,0 хв для інтенсифікації сорбційного концентрування дозволяє підвищити ступінь вилучення гумінових речовин із розсолів концентрацією 150 г/л, порівняно з використанням механічного перемішування, на сорбенті вофатит з 73-76 % до 91-93%, а на сорбенті ДЕАЕЦ – з 78-80 % до 93-95% з [1, 223, 224]. Без дії ультразвуку кількісна сорбція (ступінь вилучення ≥ 90 %) гумінових речовин із розсолів можлива на сорбенті вофатит до концентрації по хлориду натрію 40 г/л, а на сорбенті ДЕАЕЦ – 100 г/л [223, 224].

Відомо, що використання високочастотного ультразвуку для інтенсифікації масообмінних процесів вважається більш ефективним, ніж низькочастотного, завдяки більшій інтенсивності акустичних течій [6]. Так, використання високочастотного ультразвуку частотою 2-4 МГц для інтенсифікації співосадження Свинцю, Міді та Кадмію дозволяє отримати ступінь вилучення 98-99 %, а низькочастотного – 94-95 % [1, 6].

Використання високочастотного ультразвуку для інтенсифікації сорбційного концентрування ГР із розсолів не відомо і, в усякому разі, нами в літературі не знайдено.

Вміст ГР встановлювали спектрофотометрично за їх власним поглинанням з використанням спектрофотометра СФ-46 і сорбції на сорбентах вофатит та діетиламіноетилцелюлозі виробництва фірми «Reanal» (Угорщина), що рекомендується для аналізу природних вод. Підготовку сорбентів проводили відповідно до [223, 224].

Для приготування модельних розчинів ГР приготували препарати ГК та ФК, виділених з розсолів соляного озера Барса-Кельмес (Казахстан) і соляних басейнів Генічеського солезаводу (Україна) за методикою, наведеною в [225, 226].

Використовували п'єзоелектричні випромінювачі ультразвуку (УЗ) з резонансними частотами 10, 11, 12 та 13 МГц виробництва дослідно-експериментального машинобудівного заводу Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості типу ЦТС-19М, виготовлені з цирконату титану-свинцю із захисним покриттям із фторопласту, що підключалися до лампового генератора ультразвуку типу 24-УЗГИ-К-1,24М (Україна) [1].

Інтенсивність УЗ визначали розрахунковим та експериментальним методами з використанням ультразвукових торсійних ваг ІМУ-3 та ультразвукового аналізатора швидкості ультразвуку УЗАС-7 (Україна) [1, 6]. Результати обох методів виявилися досить близькими.

Досліди проводили в такий спосіб. Модельні розчини гумінових кислот (ГК) або фульвокислот (ФК) (50 мг/л) приливали до розчинів хлориду натрію, встановлювали необхідну величину рН розчину за допомогою соляної кислоти або гідроксиду натрію, вводили сорбент та діяли ультразвуком з частотою 10,5–13,0 МГц та інтенсивністю 7,0–9,0 Вт/см² протягом 1,5 – 3,5 хв.

Після відділення сорбентів фільтруванням десорбували гумінові речовини розчином 0,1 М гідроксиду натрію [225, 226]. Десорбцію проводили під дією УЗ частотою 45 кГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² протягом 2 хв [6]. В отриманому розчині спектрофотометрично визначали вміст гумінових кислот та фульвокислот [6].

Поділ ГР на ГК та ФК проводили підкисленням концентрату соляної кислоти до рН 1,0 з нагріванням розчину [225, 226]. Осад ГК розчиняли на фільтрі 0,1 М розчином натрій гідроксиду. Концентрації ГК і ФК встановлювали спектрофотометрично при довжинах хвиль 415 і 280 нм відповідно [223, 224].

При дії високочастотного УЗ ступінь вилучення ГР із розчинів з концентрацією хлориду натрію 150 г/л підвищується, порівняно з використанням УЗ низької частоти на сорбенті вофатит з 91,3-93,2 % до 97,3-98,2 %, а на сорбенті ДЕАЕЦ з 93,2-95 % до 98,1-99,0 % (табл. 7.35). Крім того, вплив високочастотного УЗ дозволяє кількісно (ступінь вилучення ≥ 90 %) сорбувати ГР з більш концентрованих розсолів. Причому на сорбенті вофатиті кількісна сорбція ГР можлива до концентрації хлориду натрію 200 г/л, а на сорбенті ДЕАЕЦ 250 г/л (табл. 7.36).

Таблиця 7.36

Вплив концентрації хлориду натрію та параметрів ультразвуку на ступінь вилучення гумінових речовин

Параметри ультразвуку	Концентрація NaCl, г/л	Ступінь вилучення ГР, %			
		на сорбенті вофатит		на сорбенті ДЕАЕЦ	
		ГК	ФК	ГК	ФК
УЗ частотою 11 МГц, інтенсивністю 7,5 Вт/см ² , час дії 2 хв	150	97,3	98,2	98,1	99,0
	200	90,5	93,4	97,4	98,2
	250	78,1	83,6	90,3	92,1
	300	45,1	63,4	57,2	68,4
УЗ частотою 45 кГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см ² , час дії 2 хв [6]	150	91,3	93,2	93,2	95,5
	200	28,2	65,3	47,4	70,5
	250	3,2	12,4	38,4	41,3
	300	-	-	12	23

Оптимальними параметрами УЗ є: частота 11,0–12,0 МГц, інтенсивність 7,5–8,5 Вт/см², час дії не менше ніж 1 хв (табл. 7.37–7.40).

Таблиця 7.37

Вплив частоти ультразвуку на ступінь вилучення гумінових речовин

Сорбент	Частота ультразвуку, МГц.				
	Ступінь вилучення ГК, % / ступінь вилучення ФК, %				
	10,5	11,0	12,0	12,5	13,0
Вофатит	88,3 / 89,1	90,5 / 93,4	91,0 / 93,5	84,7 / 90,3	87,0 / 89,5
ДЕАЕЦ	82,1 / 89,2	97,4 / 98,2	96,1 / 97,9	89,5 / 93,7	88,7 / 90,9

У цій табл. і у наступних представлено усереднені результати 6 дослідів. Використовували штучний розсіл концентрацією по хлориду натрію 200 г/л. Введено ГК-2 мг/л, ФК 10 мг/л. Кількість сорбенту ДЕАЕЦ – 1 г, сорбенту вофатит – 2 г [223, 224]. Для десорбції використовували 15 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію. Десорбцію проводили під дією УЗ частотою 45 кГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² протягом 2 хв [6]. Інтенсивність ультразвуку 7,5 Вт/см², час дії 2 хв.

З табл. 7.37 видно, що найкращі результати були отримані при використанні ультразвуку частотою 11,0–12,0 МГц. Саме при цих параметрах ультразвуку спостерігаються найбільш інтенсивні акустичні течії, що сприяють найбільш ефективному перемішуванню, що є визначальним фактором в інтенсифікації даного процесу [103, 226].

Результати дослідів з вивчення впливу інтенсивності ультразвуку на ступінь вилучення гумінових речовин наведено у табл. 7.38. Як видно з табл. 7.38, найкращі результати були отримані при використанні УЗ інтенсивністю 7,5–8,5 Вт/см². Слід зазначити, що при інтенсивності ультразвуку більше ніж 8,5 Вт/см² спостерігається різке зниження ступеня вилучення ГР, що свідчить про їхнє руйнування при таких параметрах ультразвуку, частоті та інтенсивності [103, 216]. Менші значення ступеня вилучення при інтенсивності ультразвуку більше ніж 8,5 Вт/см² імовірно пов'язані з недостатньою інтенсивністю акустичних течій при таких параметрах ультразвуку [216].

Використовували штучний розсіл концентрацією по хлориду натрію 200 г/л. Введено ГК-2 мг/л, ФК 10 мг/л. Кількість сорбенту ДЕАЕЦ – 1 г, сорбенту вофатит – 2 г [223, 224]. Для десорбції використовували 15 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію. Десорбцію проводили під дією УЗ частотою 45 кГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² протягом 2 хв [6]. Частота ультразвуку 11,0 МГц, час дії 2 хв.

У табл. 7.39 наведено результати досліджень впливу часу дії ультразвуку на ступінь вилучення гумінових речовин. Як видно з табл. 7.39, час дії ультразвуку повинен бути не менше ніж 2,0 хв.

Таблиця 7.38

**Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь вилучення
гумінових речовин**

Сорбент	Інтенсивність ультразвуку, Вт/см ² .				
	Ступінь вилучення ГК,% / ступінь вилучення ФК, %				
	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
Вофатит	85,2 / 90,0	90,5 / 93,4	91,2 / 93,8	84,3 / 90,5	11,5 / 16,7
ДЕАЕЦ	90,1 / 90,9	97,4 / 98,2	96,3 / 97,2	89,0 / 93,3	12,3 / 19,1

Таблиця 7.39

Вплив часу дії ультразвуку на ступінь вилучення гумінових речовин

Сорбент	Час дії ультразвуку, хв				
	Ступінь вилучення ГК,% / ступінь вилучення ФК, %				
	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Вофатит	85,2 / 90,0	90,5 / 93,4	91,3 / 93,5	90,7 / 93,2	90,4 / 93,6
ДЕАЕЦ	90,1 / 90,9	97,4 / 98,2	97,5 / 98,0	97,2 / 98,0	97,3 / 98,3

Таблиця 7.40

Результати визначення гумінових та фульвокислот у розсолах

Об'єкт аналізу	Введено ГК та ФК, мг/л	Знайдено мг/л / $S_r (n = 6)$	
		ГК	ФК
Розсіл ООО Слов'янська солевидобувна компанія	0	0,012/0,063	1,059/0,047
	ГК-0,05; ФК -1,00	0,061/0,044	2,035/0,039
Розсіл Генічеського солезаводу	0	0,034/0,057	9,783/0,045
	ГК-0,05; ФК -5,00	0,083/0,049	14,494/0,053
Розсіл Геройського солезаводу	0	0,022/0,052	10,371/0,056
	ГК-0,05; ФК -5,00	0,071/0,050	15,124/0,049
Розсіл Долинського солезаводу	0	0,014/0,065	9,439 /0,054
	ГК-0,05; ФК -5,00	0,062/0,08	14,342/0,063
Розсіл Болехівського солезаводу	0	0,023/0,053	9,375 /0,053
	ГК-0,05; ФК -5,00	0,071/0,048	14,149/0,064
Розсіл озера Світлиця (Казахстан)	0	0,037/0,048	8,761 /0,06
	ГК-0,05; ФК -5,00	0,086/0,060	13,528/0,052
Розсіл озера Барса- Кельмес (Казахстан)	0	0,043/0,047	12,008/0,053
	ГК-0,05; ФК -5,00	0,090/0,062	16,788/0,049

Використовували штучний розсіл концентрацією по хлориду натрію 200 г/л. Введено ГК-2 мг/л, ФК 10 мг/л. Кількість сорбенту ДЕАЕЦ – 1 г, сорбенту вофатит – 2 г [223, 226]. Для десорбції використовували 15 мл 0,1 М розчину гідроксиду натрію. Десорбцію проводили під дією УЗ час-

тотою 45 кГц, інтенсивністю 3,0 Вт/см² протягом 2 хв [6]. Частота ультразвуку 11,0 МГц, інтенсивність ультразвуку 7,5 Вт/см².

Слід також зазначити, що використання низькочастотного ультразвуку для інтенсифікації десорбції гумінових речовин згідно з [216] виявилось більш ефективним, ніж використання високочастотного ультразвуку, що імовірно пов'язано з необхідністю часткового руйнування сорбенту під час десорбції [1].

Таким чином, нами вивчено сорбцію ГР з розсолів на сорбентах вофатиті та ДЕАЕЦ при інтенсифікації дією високочастотного ультразвуку. Встановлено, що найкращим сорбентом для концентрування ГР із розсолів є ДЕАЕЦ. Експериментально встановлені оптимальні параметри ультразвуку: частота 11,0–12,0 МГц, інтенсивність 7,5–8,5 Вт/см², час дії не менше 2,0 хв. При дії високочастотного УЗ ступінь вилучення гумінових речовин із розсолів з концентрацією хлориду натрію 150 г/л підвищується порівняно з використанням УЗ низької частоти на сорбенті вофатит з 91,3-93,2 % до 97,3-98,2 %, а на сорбенті ДЕАЕЦ з 93,2-95 % до 98,1-99,0 %. Крім того, вплив високочастотного УЗ дозволяє кількісно (ступінь вилучення ≥ 90 %) сорбувати ГР з більш концентрованих розсолів. Причому на сорбенті вофатиті кількісна сорбція ГР можлива до концентрації хлориду натрію 200 г/л, а на сорбенті ДЕАЕЦ 250 г/л. Розроблено методику спектрофотометричного визначення вмісту гумінових речовин у розсолах з нижньою межею визначення гумінових кислот 0,002 мг/л, фульвокислот – 0,001 мг/л.

Правильність запропонованої методики визначення ГР у розсолах перевірено методом добавок на зразках природних розсолів (табл. 7.39). З даних аналізу, представлених у табл. 7.39, видно, що вміст ГК у розсолах не перевищує 0,043 мг/л, а вміст ФК – 12,008 мг/л. Таким чином, в розсолах в розчиненому та колоїдному стані присутні в основному ФК.

7.12. Порівняльний аналіз методів визначення високих концентрацій металів у водних розчинах

Порівняльний аналіз методів визначення великих концентрацій металів у водних розчинах свідчить (табл. 7.41), що найменшу похибку при визначенні великих концентрацій забезпечує гравіметричний метод, але він поступається сонолюмінесцентному методу в експресності. Титриметричний метод не вимагає застосування спеціальної апаратури, але поступається сонолюмінесцентному в експресності і селективності. Методи фотометрії полум'я і атомно-абсорбційної спектрометрії мають дуже високу селективність і експресність, але визначення цими методами великих концентрацій елементів без значного розбавлення розчинів проб неможливе навіть при

використанні спеціальних прийомів збільшення верхньої межі визначення (поворот голівки пальника, перехід на менш чутливу лінію).

Таким чином, метод сонолюмінесцентної спектроскопії може бути рекомендований для точного і експресного визначення вмісту основної речовини в розсолах і розчинах солей. Метод сонолюмінесцентна спектроскопія був розроблений і використовується в соляній промисловості СНД для визначення основної речовини і макродомішок, але, безумовно, він знайде найширше застосування і в хімічній та галургічній галузях промисловості.

Таблиця 7.41

Порівняльна характеристика методів визначення високих концентрацій металів у водних розчинах

Метод аналізу	Визначуваний елемент	Діапазон визначуваних концентрацій ^{♦♦} , г/л	Похибка аналізу, %	Чутливість, г/л	Час аналізу, год.	Елементи, що заважають визначенню [♦]
Гравіметричний метод	Cs	0,02–5,00	≤ 1,5	0,03	5	Rb, Na, Sr
	K	0,02–5,00	≤ 1,5	0,03	5	Rb, Cs,
	Na	1,00–10,00	≤ 1,5	0,01	5	K, Mg, Ba, Li
	Ca	0,50-10,00	≤ 1,0	0,005	6	Mg, Na, Sr
	Ba	0,02-10,00	≤ 1,0	0,005	10	Ca, Pb, Sr
	Pb	0,05-20,0	≤ 1,0	0,05	8	Sb, Ca, Ba, Sr
	Ag	0,02- 10,00	≤ 1,5	0,005	8	Ca, Pb, Sr
Титриметричний метод	Mg	0,05-1,0	≤ 1,5	0,005	6	K, NH ₄ , Ca
	Cs ^{**}	–	–	–	–	–
	K	0,01–1,00	≤ 4,0	0,006	0,2	Rb, Cs,
	Ca	0,05-5,00	≤ 4,0	0,005	0,2	Mg, Na, Sr
	Na ^{**}	–	–	–	–	–
	Ba	0,05-5,00	≤ 4,0	0,002	0,2	Sr, Pb, Zn, Ca
	Pb	0,05-5,000	≤ 4,0	0,005	0,2	важ. метали
Метод фотометрії полум'я*	Ag	0,02- 10,00	≤ 4,5	0,005	0,2	Ca, Pb, Sr
	Mg	0,05-1,0	≤ 4,5	0,005	0,2	K, NH ₄ , Ca
	Cs	0,008–0,100	≤ 3,0	0,02	0,05	K, Na, Li
	K	0,2-2,0	≤ 3,0	0,01	0,05	Cs, Li, Na
	Ca	0,2-1,5	≤ 5,5	0,02	0,05	Sr, Na, K
	Na	0,1-1,8	≤ 3,5	0,005	0,05	Sr, K, Cs
	Ba	0,1-1,50	≤ 5,0	0,12	0,05	Ca, Sr, Al
Ag	0,02- 0,50	≤ 5,0	0,002	0,05	Cs, Li, Na, K,	
Pb	0,2-1,50	≤ 5,0	0,038	0,05	Sr, Ca	

Продовження таблиці 7.40

	Mg	0,1-2,0	$\leq 5,5$	0,03	0,05	
Полум'яний атомно-абсорбційний метод *	Cs	0,05–0,700	$\leq 2,0$	0,02	0,05	K, Na, Li
	K	0,2-2,0	$\leq 2,0$	0,01	0,05	Cs, Li, Na
	Ca	0,2-1,5	$\leq 2,5$	0,02	0,05	Sr, Na, K
	Na	0,1-1,8	$\leq 2,0$	0,005	0,05	Sr, K, Cs
	Ba	0,1-1,50	$\leq 2,0$	0,12	0,05	Ca, Sr, Al
	Pb	0,2-1,50	$\leq 2,0$	0,038	0,05	Лужні та лужноземельні елементи
	Ag	0,02- 0,50	$\leq 1,8$	0,0002	0,05	
	Mg	0,1-2,0	$\leq 1,8$	0,03	0,05	
Сонолюмінесцентний метод	Cs	5–300	$\leq 1,3$	1,0	0,05	–
	K	5-150	$\leq 1,7$	1,0	0,05	–
	Ca	10-150	$\leq 2,0$	5,0	0,05	–
	Na	5-150	$\leq 1,7$	2,0	0,05	–
	Ba	10-200	$\leq 2,0$	5,0	0,05	–
	Pb	50-300	$\leq 2,0$	5,0	0,05	–
	Ag	50-300	$\leq 1,8$	5,0	0,05	–
	Mg	10-100	$\leq 2,0$	0,03	0,05	–

*Наведено дані визначення елементів по найменш чутливих лініях із використанням для збільшення верхньої межі визначення елементу повороту пальника. **Елемент не визначається даним методом. ♦Концентрація елементу, який заважає визначенню, втричі перевищує концентрацію визначуваного елементу. ♦♦Без розбавлення розчинів при використанні порівняльних методів аналізу.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Oleg Yurchenko, Tatyana Chernozhuk, Oleksandr Baklanov Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brina and sodium chloride solutions. *Lambert academic publishing*, 2021, 185.

2. Фурман А.А., Бельды М. П., Соколов И.Д. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности. – М.: Химия, 1989. – 272 с.

3. Юрченко О.И., Бакланова Л.В., Калиненко О.С., Бакланов А.Н. Сонолюминесцентная спектроскопия как новый перспективный метод анализа. *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2016. –Т. 83, № 1. – С.118-126.

4. Чмиленко Ф.А., Безкровный Г.М., Бакланов А.Н. Анализ поваренной соли и рассолов. – Д.: Изд-во ДГУ, 1994.-276 с.

5. Авдєєнко А.П., Бакланов О.М., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів: Монографія. – Краматорськ: Вид. ДДМА, 2011. – 239 с.

6. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов О.М. Сонолюмінесценція у хімічному аналізі. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна – УПА, 2016. – 110 с.

7. Oleg Yurchenko, Olga Kalinenko, Larisa Baklanova, Oleksandr Baklanov THE USE OF ULTRASOUND FOR OBTAINING PHARMACEUTICAL GRADE SODIUM CHLORIDE CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2016. – Vol. 10, No. 3. – P. 337-341.

8. Юрченко О.И., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов А.Н. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия в прямом определении олова в рассолах, хлориде натрия и поваренной соли. *Вісник Харків. нац. ун-ту*. – 2016. – Серія «Хімія», вип. 27 (50). – С. 72–78.

9. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanova L.V., Baklanov O.M. Electrothermic atomic-absorption determination of lead and cadmium food using two-frequency ultrasound. *Theoretical & Applied Science*. – 2017. – V. 49. – № 5. – P. 201-206.

10. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Baklanova L.V., Baklanov O.M. Complex approach to the analysis of sodium chloride of pharmacopoeias purity *Theoretical & Applied Science*. – 2017. – V. 53. – № 9. – P. 52-55

11. Юрченко О.И., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов А.Н. ДВОЧАСТОТНИЙ УЛЬТРАЗВУК В ПІДГОТОВЦІ ПРОБ ПРИРОДНИХ РОЗСОЛІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕРКУРІЮ АБСОРБЦІЄЮ «ХОЛОДНОЇ ПАРИ». *Вісник Харківського національного університету*. – 2018. – Серія «Хімія», вип. 30 (53). – 58-66.

12. O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk, L.V. Baklanova, O.A. Kravchenko Analytical Signal Amplification Technologies In Sonoluminescence Spectroscopy By Double-Frequency Ultrasound. *METHODS AND OBJECTS OF CHEMICAL ANALYSIS*. – 2018. – 13(3). – p. 103-109.

13. Сіль кухонна. Правила відбирання і готування проб. ДСТУ 4886.1:2007 - ДСТУ 4886.24:2007. – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 17 с.

14. ДСТУ 3583-2015. Сіль кухонна. Загальні технічні умови. – Київ: Держспоживстандарт України, 2015. – 15 с.

15. ДСТУ 4886.12:2009 - ДСТУ 4886.24:2009. Сіль кухонна. Методи випробувань. – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 171 с.

16. Васюков А.Е., Бланк А.Б. Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов. – Харьков: Институт монокристаллов, 2007. – 256 с.

17. Марченко І.Л., Бакланов О.М., Чмиленко Ф.О. Автоматизований аналіз розсолів з використанням сонолюмінесцентної спектроскопії // Вісн. Ужгородського національного ун-ту. Серія Хімія. – 2009. – № 22. – С. 96-99.

18. Моросанова С.А., Прохорова Г.В. Методы анализа природных и промышленных объектов. – М.: Изд-во МГУ, 2008. – 193 с.

19. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочное издание. – М.: Химия, 1989. – 368 с.

20. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов О.М. Спосіб визначення вологи у кухонній солі. Патент України на корисну модель № 122792. Опубл. 25.01.2018, бюл. № 2.

21. Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов О.М. Патент на корисну модель № 150478 Спосіб визначення в кухонній солі вмісту нерозчинних у воді речовин. опубл. 24.02.2022, бюл. 8.

22. Упор Э., Махаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 359 с.

23. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 142 с.

24. Методы анализа рассолов и солей /Под ред. Ю.В. Морачевского и Е.М. Петровой. – Л.: Химия, 1965. – 403 с.

25. Высоцкий Е.А., Желнин А., Здановский А.Б. Галургия. – Л.: Химия, 1983. – 368 с.

26. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. – К.: Либідь, 1996. – 301 с.

27. Иванов В.М., Семенов К.А., Прохорова Г.В., Симонов Е.Ф. Аналитическая химия элементов: Натрий. – М.: Наука, 1986. – 255 с.

28. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
29. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
30. Уильямс Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
31. Лайтинен Г.А. Химический анализ. – М.: Химия, 1979. – 667 с.
32. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. – М.: Наука, 1983. – 200 с.
33. Моросанова С.А., Прохорова Г.В. Методы анализа природных и промышленных объектов. – М.: Изд-во МГУ, 2008. – 193 с.
34. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 225 с.
35. Плескач Л.И., Чиркова Г.Д. Пламенно-фотометрическое определение сульфат-ионов в природных водах // Завод. Лаб. – 1971. – Т. 36, № 2. – С.168 - 170.
36. Бакланов А.Н., Горшков В.П., Клюевский Л.Ф. Атомно-абсорбционное определение сульфатов в поваренной соли косвенным методом по хрому. – Артемовск: ВНИИсоль, 1987. – 12 с.
37. PN - 2000. С- 84081/32 (Польша). Соль (натрий хлористый). Определение сульфатов турбидиметрическим методом.
38. Гончарова М.В., Мишина Е.А. Поваренная соль и ее растворы. – Л.: ВНИИгалургии, 2010. – 123 с.
39. Codex Standart for analyses food grade salt. -150-2000.
40. Кумина Д.М., Карякин А.В., Кучкарёв В.А. Атомно-абсорбционное и косвенное пламенно-фотометрическое определение минеральных компонентов в воде // Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. – М.: Наука, 1987. – С. 67-72.
41. Николаев Н.С., Суворова С.Н. Аналитическая химия фтора. – М.: Наука, 1970. – 234 с.
42. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Ионоселективные электроды в анализе природных объектов. – Донецк: Норд-компьютер, 2007. – 206 с.
43. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В., Бакланов А.Н. Ионметрическое определение фторидов в водах, рассолах и поваренной соли с использованием ультразвука в пробоподготовке // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 5. – С. 524-528.
44. Шевчук І.О., Симонова Т.М. Іоноселективні електроди в аналізі природних і промислових об'єктів. – Донецьк: Ноулідж, 2010. – 158 с.
45. Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния. – М.: Наука, 1973. – 227 с.
46. Бакланов А.Н., Горшков В.П. Определение магния в галлитах атомно-абсорбционным методом //Отечественный производственный

опыт НИИТЭХИМ. Сер. 23. Методы анализа и контроля качества продукции. – 1987. – Вып. 5. – С. 23-28.

47. PN - 2000. С- 84081/33 (Польша). Соль (натрий хлористый). Определение содержания магния атомно-абсорбционным способом.

48. Бакланов А.Н., Горшков В.П., Ключевский Л.Ф. Атомно-абсорбционное определение магния, кальция и железа в поваренной соли и рассолах. – Артемовск: ВНИИсоль, 1986. – 14 с.

49. Olayemi J.FakayodeThabo T.I.Nkambule Cyclic voltammetric determination of calcium in water in the presence of natural organic matter (humic acid) and Cu (II) at gold electrode's surface. *Food Chemistry Advances*. – 2022. – V.1. – P. 231-239.

50. Gabriela Cormick, Mercedes Lombarte Contribution of calcium in drinking water from a South American country to dietary calcium intake *BMC Research Notes*, volume 13, Article number: 465 (2020)

51. Boqiang Qin, Liancong Luo, Junliang Jin Effects of the Long-Term Climate Change and Selective Discharge Schemes on the Thermal Stratification of a Large Deep Reservoir *Water* 2022, 14(20), 3279; <https://doi.org/10.3390/w14203279>

52. Qi Zhao, Wenyan Wu Simpler Is Better Calibration of Pipe Roughness in Water Distribution Systems. *Water*, 2022, 14(20), 3276; <https://doi.org/10.3390/w14203276> - 17 Oct 2022

53. PN - 2000. С- 84081/23 (Польша). Соль (натрий хлористый). Определение кальция атомно-абсорбционным методом.

54. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. – М.: Наука, 1973. – 227 с.

55. K.Heikkinen, M.Saari Iron in boreal river catchments: Biogeochemical, ecological and management implications. *Science of The Total Environment*, Volume 805, 20 January 2022, 150256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150256>

56. Коренман И.М. Аналитическая химия калия. – М.: Наука, 1968. – 235 с.

57. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Полуэктова Б.Н. Аналитическая химия лития. – М.: Наука, 1975. – 223 с.

58. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – 400 с.

59. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Чуйко В.Т. Определение микропримесей тяжелых металлов в рассолах с ультразвуковой подготовкой пробы// Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 11. – С. 1039-1042.

60. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Чуйко В.Т. Соосаждение в растворах поваренной соли под воздействием ультразвуковых колебаний // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 1. – С. 37-39, 70.

61. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Сидорова Л.П. Применение внешних физических полей для интенсификации аналитических процессов // Деп. в ОНИИТЭХИМ, г.Черкассы. – 00.12.92. – № 80.

62. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ускоренное определение микроэлементов в пищевой поваренной соли // Изв. вузов. Химия и химтехнология. – 1992. – Т.35, № 8. – С. 95-97.

63. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Чуйко В.Т. Атомно-абсорбционное определение микроколичеств стронция в поваренной соли с использованием концентрирования соосаждением // Вопросы хим. и хим. технологии. – 1990. – № 92. – С. 20-22.

64. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в пробоподготовке при определении цинка в водах, рассолах и поваренной соли // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14, №2. – С. 109-114.

65. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Сидорова Л.П. Ультразвук в анализе поваренной соли на токсичные элементы // Деп. в ОНИИТЭХИМ, г.Черкассы. – 00.12.91 – № 516.

66. Способ концентрирования свинца, меди и кадмия из растворов / А.Н. Бакланов, В.Т.Чуйко, Ф.А.Чмиленко, Л.В.Бакланова.-А.с. №1576852, СССР.- Оpubл. 07.07.90.- Бюл. № 25.

67. Способ очистки растворов поваренной соли от примесей тяжёлых металлов/ Ф.А.Чмиленко, В.Т.Чуйко, А.Н.Бакланов, Л.В.Бакланова.- А.с. №1611863, СССР - Оpubл. 07.12.90- Бюл. № 45.

68. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Полярографическое исследование воздействия ультразвука на раствор поваренной соли // Укр. хим. журн. – 1993. – Т.59, №3. – С. 280-285.

69. Варшал Г.М., Буачидзе Н.С. Исследование сосуществующих форм ртути (II) в природных водах // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т.38, №12. – С. 2155-2167.

70. Линник Р.П., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т.1, № 1. – С. 4 – 25.

71. Линник П.Н. Формы миграции меди в пресных и солоноватых водоёмах // Гидробиол. журн. – 1984. – Т.20, № 1. – С. 69-75.

72. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.

73. Batley С.Е., Florence Т.М. Determination of Heavy metal in sea water // Marine Chem. – 1986. – Vol. 4, № 2. – P. 342-363.

74. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир, 1987. – 286 с.

75. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.

76. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремін С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т.1, № 1. – С. 26–35.

77. Sato A. Resin treatment for the analyses of trace heavy metals in Estuarine water by atomic absorption spectroscopy // Bunseki kagaku. – 1984. – 24, N 10. – P. 663-667.

78. Патент на корисну модель № 150196 «Спосіб концентрування свинцю, міді та кадмію з розчинів кухонної солі»/ Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланов О.М., Бакланова Л.В., заявка U 2021 04705, заявл. 16.08.2021, опубл. 13.01.2022, бюл. 2.

79. Макаровская Я. Н., Экспериандова Л. П., Бланк А. Б. Обработка проб природной воды при помощи ультразвукового и ультрафиолетового разложения гуминовых веществ// Журн. аналит.химии. – 2003. – Т.58, № 2. – С.130-135.

80. Цингарелли Р.Д., Гайдадымов В.Б., Табакова О.М. Фотохимическая минерализация для определения меди в природных водах // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т.38, № 2. – С. 265-267.

81. Электрокоагуляционное концентрирование микрокомпонентов природных вод под действием переменного асимметричного тока при их нейтронно-активационном определении /А.А.Каплин, А.Ф.Судыко, Е.Г.Вартман и др. // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т.45, № 3. – С. 468-475.

82. Кубракова И.В., Кудинова Т.Ф., Ставнивенко Е.Б., Кузьмин Н.М. СВЧ-излучение как фактор интенсификации пробоподготовки. Анализ объектов с органической матрицей // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 6. – С. 587-593.

83. Уайт Р.Т. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика. – М.: Химия, 1991. – 321 с.

84. А.с.130076 СССР, МКИ G 01N 27/48 Способ приготовления пробы воды для вольтамперометрического анализа / А. А. Каплин, С. В. Образцов, Н. М. Мордвинова и др. Опубл. 30.03.87, Бюл. N 12.

85. Электрохимическая минерализация и выделение мешающих элементов в инверсионной вольтамперометрии природных вод /Х.З. Брайнина, Н.Ю. Стожко, Л.В. Чернышова // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т.39, № 11. – С. 2068-2072.

86. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Расширение аналитических возможностей при воздействии электрических полей на систему электрод-раствор // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т.43, № 7. – С. 1157-1165.

87. Волкова Н.Н., Захарова Э.А., Хустенко Л.А. Выбор условий и оценка метрологических характеристик определения тяжёлых металлов

в природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением // Журн. аналит. химии. – 1987. – Т.42, № 2. – С. 246-251.

88. Захарова Э.А., Князева Е.П., Даниель Л.Я. Применение фотоактивных комплексов железа (III) для дезактивации кислорода в вольтамперометрических методах анализа // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 1. – С. 88-93.

89. Фотохимический способ устранения влияния кислорода в полярографических методах анализа / Э.А. Захарова, Г.М. Мокроусов, В.Н. Волкова, В.Н. Лисецкий // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38, №9. – С. 1584-1586 .

90. Выбор способа пробоподготовки для анализа природных вод на содержание цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии / Л.А. Хустенко, В.Н. Волкова, Э.А. Захарова, В.Е. Катюхин. – Томск, 1984. – 12 с.- Деп. в Отделение НИИТЭХИМ г. Черкассы N 425 хп - Д84.

91. Ригин В.И., Качин С.В., Наумова М.Н. Унификация подготовки пробы при концентрировании микроэлементов в анализе поверхностных вод // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т.43, № 5. – С. 814-818.

92. Золотов Ю.А. Об использовании ультразвука в аналитической химии // Журн. аналит. химии. – 1958. – Т. 13, № 4. – С. 408-416.

93. Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. – М.: Наука, 1968. –360 с.

94. Использование ультразвука в химическом анализе / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, Л.П. Сидорова, Ю.П. Пискун // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, № 6. – С. 550-556.

95. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Химия, 1990. – 208 с.

96. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 192 с.

97. Asher R.S. Ultrasonics in analytical chemistry// Ultrasonics.– 2000.– Vol. 38, № 4.– P. 92-99.

98. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл. ред. И.П. Голямина. – М.: Сов. энцикл., 1979. – 400 с.

99. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. – М.: Изд-во иностр. лит., 1956. – 726 с.

100. Васильев В.В., Кобейя Ф. Применение ультразвука в хроматографических реакциях в статистических условиях // Вестн. Ленингр. ун-та. – 1976. – № 4. – С. 147-148.

101. Бянкман Л.М., Костриков Ю.М., Пашков С.И. Ультразвуковой способ восстановления обменной емкости ионитов // Теплоэнергетика. – 1976. – № 4. –С. 74-76.

102. Omichi H., Katakai* A., Okamoto J. Effect of ultrasonic irradiation on recovery of uranium from seawater with absorbents // *Spar. Sci. and Technol.* – 1988. – Vol. 23, № 14. – P. 2445-2500.

103. Asher R.S. Ultrasonics in chemical analysis // *Ultrasonic.* – 1987. – Vol. 25, № 1. – P. 17-19.

104. Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М., Бакланов А.Н. Ультразвук в определении подвижных форм металлов в почвах // *Вопросы химии и химтехнологии.* – 2001. – №3. – С. 12-15.

102. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Л.: Изд-во при Львов. ун-те изд. объединения «Вища школа», 1987. – 120 с.

103. Маргулис М.А. Звухохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.

104. Комаров В.С., Скурко О.Ф., Репина Н.С. Влияние ультразвука на структуру растворов электролитов // *Вестн. Академии Наук Белорусской ССР. Сер. хим. наук.* – 1986. – №5. – С. 13-22.

105. Юрченко О.И., Черножук Т.В., Бакланов А.Н., Кравченко А.А. Сонолюминесцентная спектроскопия для определения основного вещества в высококонцентрированных технологических растворах. // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2022. – Т. 89, № 3. – С. 400 – 404. <https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-400-404>

106. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Сидорова Л.П., Бакланова Л.В. Получение и анализ хлорида натрия реактивной чистоты с применением селективного растворения основы в перексиде водорода и с интенсификацией процесса ультразвуком // *Известия вузов. Химия и хим.технология.* – 1997. – Т.40, N 3. – С. 65-69.

107. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Безкровная Н.Н Пламенное атомно-абсорбционное определение микроэлементов с ультразвуковой гомогенизацией экстрактов // *Изв. вузов. СССР. Химия и химтехнология.* – 1991. – Т. 34, №7. – С. 34-39.

108. Способ определения микроэлементов / Ф.А.Чмиленко, А.Н.Бакланов, Н.Н. Безкровная. – А.с. № 1776885, СССР. – Опубл.30.11.92. – Бюл. № 4.

109. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Окисление органических соединений в растворах поваренной соли при воздействии ультразвука // *Укр. хим. журн.* – 1993. – Т. 59, N 7. – С. 762-766.

110. Кузнецов Г.М., Тюрин Ю.Н. Измерение концентрации суспензии с помощью ультразвука // *Завод. лаб.* – 1968. – Т. 34, № 5. – С. 201-205.

111. Zucker M.S. A ultrasonics metod for measurement of D₂O concentration// *Nucl. Mater. Manag.* – 1981. – № 10. – Proc. Assue. P. 252-259.

112. Asher R.S. Ultrasonics techniques for on-line analysis // *Anal. Proc.* – 1985. – Vol. 22, №6. – P. 180-181.
113. Арифджанов С.З., Касымова М.А. Определение скорости распространения ультразвукового импульса в азотной кислоте // *Узб. хим. журн.* – 1975. – № 4. – С. 17-19.
114. Спирин Э.К. Применение ультразвука для повышения чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением // *Укр. хим. журн.* – 1965. – Т.20, №8. – С. 781-784.
115. Устройство для ультразвуковой очистки электродов электрохимических анализаторов / В.Б. Швецов, В.П. Брексон, Р.П. Алексеенко, Л.В. Морозов. – А.с.№817575, СССР. – Опубл. 14.11.1981. – Бюл. № 27.
116. Влияние ультразвуковых колебаний на каталитическую полярографическую активность соединений вольфрама и молибдена / Р.У.Вахобова, Г.Ф.Рагинская, Ф.П.Лыкова, Ю.С.Милявский // *Журн. аналит. химии.* – 1989. – Т.44, № 4. – С. 751-753.
117. Основы физики и техники ультразвука / Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский, Г.И. Эскин. – М.: Высш. шк., 1987. – 352 с.
118. Маргулис М.А. Основы звукохимии: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. шк., 1984. – 272 с.
119. Шутилов В.А. Основы физики ультразвука. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. – 280 с.
120. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хэммит Ф. Кавитация. – М.: Мир, 1974. – 687 с.
121. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 224 с.
122. Иванчев Г. Дитизон и его применение. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 450 с.
123. Определение ртути в почвах и растениях на ртутном анализаторе "Юлия-2" с УЗ подготовкой пробы / Н.Н. Гончарова, Г.С. Холодная, С.Д. Рудых, А.В. Карякин // *Заводская лаборатория.* – 1992. – Т. 58, № 9. – С. 15-16.
124. Munaf E., Goto M., Ishii D. Determination of mercury in water // *Fresenius`Z. anal. Chem.* – 2019. – Vol. 334, № 2. – P. 155-162.
125. Антонович В.П., Новоселова М.М., Безлуцкая И.В., Красюков В.Н. Влияние фульво- и гуминовых кислот на определение органических форм ртути в природных пресных водах беспламенным атомно-абсорбционным методом // *Химия и технология воды.* – 1992. – Т. 14, № 12. – С. 899-903.
126. Атомно-абсорбционное определение различных форм ртути / В.П. Антонович, Ю.В. Зелюкова, И.В. Безлуцкая, М.М. Новоселова // *Журн. аналит. химии.* – 1991. – Т. 46, № 1. – С. 89-94.

127. Симонова Л.Н., Брускина И.М., Иванов В.М. Концентрирование ртути при определении ее в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 4. – С. 581-596.

127. NF T90-113-86. Вода. Определение содержания общей ртути непламенным атомноабсорбционным методом «холодных паров» с использованием перманганата калия (Франция) // Иностр. стандарты. – 1988, № 6. – С. 55-57.

128. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 116-123.

129. Зелюкова Ю.В., Дидоренко Т.О. Растворимость элементарной ртути и ее роль в методе холодного пара // Журн. аналит. химии. – 1987. – Т. 42, № 8. – С. 1431-1435.

130. Зелюкова Ю.В., Дидоренко Т.О., Полуэктов Н.С. Использование германия (II) в качестве восстановителя ртути при непламенном атомно-абсорбционном ее определении // Журн. аналит. химии. – 1987. – Т. 42, № 12. – С. 2184-2189.

131. Шевчук И.А., Метиль Н.Н. Повышение чувствительности непламенного атомно- абсорбционного определения ртути в природных водах // Химия и технология воды. – 1987. – Т.9, №3. – С. 247-249.

132. Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А. Спектрофотометрическое определение ртути (II) с помощью сульфита натрия // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т.64, № 3. – С. 254-256.

133. Зауэр Е.А.С. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение железа (III), цинка и ртути (II) на катионите КУ-2, модифицированном родамином Ж // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т.4, № 1. – С. 23-27.

134. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Чуйко В.Т. Применение ультразвука при непламенном атомно-абсорбционном определении ртути в природных водах // Химия и технология воды. – 1991. – Т.13, №1. – С. 62-64.

135. А.с. 1730575, СССР, МКИ G 01 N 31/00. Способ определения ртути / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, В.Т. Чуйко. – Оpubл. 30.04.92, Бюл. № 16.

136. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Использование ультразвука при подготовке проб для определения форм ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 7. – С. 721-727.

137. Мазуренко Е.А. Справочник по экстракции. – К.: Техника, 1972. – 448 с.

138. Щербов Д.П., Матвеец М.А. Аналитическая химия кадмия. – М.: Наука, 1973. – 234 с.

139. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. Визначення кадмію, плюмбуму, купруму та мангану в харчових продуктах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії // Укр. хім. журн. – 2003. – Т.69, №7. – С. 51-55.
140. Yurchenko O.I., Chernozhuk T.V., Kravchenko O.A. and Baklanov, A. N. Determination of Zn, Mn, and Cd in Strata Water. // *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2022, Vol. 44, No. 1, pp. 44–48. *ISSN 1063-455X*
141. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В. Электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца, меди и кадмия в хлоридсодержащих растворах // *Химия и технология воды*. – 1997. – Т.19, № 3. – С. 268-274.
142. Finberg M.N. Optimization procedure of open vessel microwave digestion for k // *Anal. Chim. Acta*. – 1993. – V.272, № 1. – P. 83-90.
143. Cohen - Marel Evelyne Extraction per ultrasonique microwaves // *Process Mag.* – 1992. – № 1072. – P. 42-45.
144. Misexare J. Determination of Pb, Cu, Cd and Zn in food after microwave digestion in a seal vessel // *J. Agr. and Food chem.* – 1994. – V.42, №5. – P. 1126-1131.
145. Husan M.Z. Occurance of cadmium in brines. Its determination by flameless atomic absorption spectrometry // *I. Indian Inst. Sci.* – 1984. – 65, N 5. – P. 105-110.
146. Carnchick G.R. Direct determination of cadmium in coastal seawater by atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* – 1983. – 55, N 2. – P. 196-199.
147. Бульков Г.И. Полярографическое определение некоторых микроэлементов в соленосных отложениях // *Тр. Всес. науч.-исслед. ин-та соляной промышленности*. – 1954. – 1(9). – С. 92-96.
148. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Применение современных физико-химических методов анализа для определения микроэлементов в поваренной соли, рассолах и высокоминерализованных водах. – Днепропетровск, 1991. – 70 с. – Деп. в отделении НИИТЭХИМ, г. Черкассы 21.11.91 № 490-хп-91.
149. Мартынов А.Т. Закономерности распределения микроэлементов в поваренной соли Артемовского и Баскунчакского месторождений. Автореф. дис. канд. геол.-минера. наук. – М., 1975. – 24 с.
150. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1982. – 234 с.
151. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry*. – Norwalk Conn.: Perkin Elmer. – 1995. – 232 p.
152. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 212 с.
153. Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. – Л.: Недра, 1981. – 152 с.

154. Пелиева Л.А., Шарнопольский А.И. Оценка возможности применения нагреваемой графитовой печи к прямому анализу рассолов // Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа. – Л.: Химия, 1976. – С. 54-57.

155. Harrington D.B., Leone B.A. Determination of trace elements in brine by atomic absorption spectroscopy // 29-th Pittsbyrg Conf. State Act. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. eleveland Ohio, 1978 Abstrs. Monrolville, Pa. s.a., 65 .

156. Murhane Margaret Analysis of brine by atomic absorption with the graphite furnace using direct sample injection // Chem. N. Z. – 1984. – 48, № 2. – P. 39-41 .

157. Leone B.A. Determination of trace heavy metals in brine by atomic absorption spectrometry // Anal. Chim. Acta. – 1974. – 72, № 2. – P. 247-248.

158. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.

159. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.

160. Чмиленко Ф.О., Деркач Т.М. Методи атомної спектроскопії: атомно-абсорбційний спектральний аналіз. – Дніпропетровськ: РВВ ДНУ, 2002. – 120 с.

161. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Безкровная Н.Н Пламенное атомно-абсорбционное определение микроэлементов с ультразвуковой гомогенизацией экстрактов // Изв. вузов. СССР. Химия и химтехнология. – 1991. – Т.34, №7. – С. 34-39.

162. Чуйко В.Т. Соосаждение // Развитие аналитической химии на Украине. – Киев: Наук. думка, 1982. – С. 220-229.

163. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1986. – 152 с.

164. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. – М.: Наука, 1976. – 244 с.

165. Органические реагенты в неорганическом анализе / З.Хольцбехер, Л.Дивиш, М. Крал и др. – М.: Мир, 1979. – 752 с.

166. Рыжков Н.Т., Турыгин В.В. К методике спектрофотометрического определения мышьяка в минеральных водах с поглощением арсина диэтилдитиокарбаминатом серебра // Гидрохимические материалы. – 1989. – Т.105. – С. 77-82.

167. Экстракционно-колориметрическое определение неорганических форм мышьяка (III) и (V) в морской воде с применением диантипирилметана / Ю.А. Афанасьев, Л.Т. Ажипа, А.И. Рябинин, Е.И. Репникова // Гидрохимические материалы. – 1979. – Т.75. – С. 82-86.

168. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Сидорова Л.П., Лебедева Е.В., Лебедева А.В. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки для спектрофотометрического определения мышьяка в различных пищевых продуктах // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 1. – С. 18-22.

169. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Спектрофотометрическое определение мышьяка в поваренной соли с применением концентрирования осаждением и ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки // Изв. вузов СССР. Химия и химтехнология. – 1991. – Т.34, №8. – С. 40-44.

170. Скурихин И.М. Методы определения микроэлементов в пищевых продуктах // Методы анализа пищевых продуктов. Проблемы аналитической химии. Т.8. – М.: Наука, 1988. – С. 132-152.

171. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 18. Мышьяк. – Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1985. – 185 с.

172. Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б. Определение мышьяка (V) в виде гетерополикислоты после сорбции на волокнистом анионообменнике // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 4. – С. 355-358.

173. Полянский Н.Г. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 357 с.

174. Krakovska E., Reitznerova E. Determination of lead by atomic absorption spectrometry electrothermal atomization method // Vestn. Sloven. kem. drus. – 1988. – 35, N 2. – P. 161-179 .

175. Hasan M.Z., Kumar A.B. A graphite furnace atomic absorption of lead in brines by chemical modification // Proc. Indian Nat. Sci. Acad. – 1983. – A.49, N 6. – P. 654-661 .

176. Frech W., Cedergren A. Factors influencing the determination of lead in sodium chloride solutions by flameless atomic absorption spectrometry // 2-nd Nat. Conf. on Anal. Chem. with Ind. Participation. Colden Jand-Vazna. – 1976. – P. 98-99 .

177. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Атомно-абсорбционное определение кадмия, свинца и ртути в морских и речных взвесьях с применением электротермического атомизатора с двумя зонами испарения // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т.64, № 12. – С. 1251-1255.

178. Алемасова А.С., Шевчук И.А., Дмитрук Н.П. Атомно-абсорбционное определение свинца в поваренной соли с использованием комплексообразующих и металлокомплексных модификаторов // Деп. В ГНТБ Украины № 2012-Ук.96 от 24.10.96. – 13 с.

179. Сорбционное концентрирование свинца (II), кадмия (II) и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензиях сорбентов / А.С. Алемасова, Е.А. Белова, А.К. Трофимчук, Т.Г. Шендрик, Ю.В. Быстрова // Укр. хим. журн. – 2008. – 74, N 1-2. – С. 106-111.

180. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. Аналитическая химия элементов. – М.: Наука, 1990. – 402 с.

181. Алемасова А.С., Шевчук И.А., Рыбак И.А. Эффективность органических модификаторов матрицы в атомно-абсорбционной спектрометрии меди и никеля // Укр. хим. журн. – 1995. – Т.61, № 1. – С. 48-52.

182. Wadley D., Schmiedel G., Mainka E., Ache H. Determination of Pb, Cu, As in foods by electrothermal atomic absorption spectrometry // At. Spectros. – 1989. – V. 10, № 4. – P. 106-109.

183. Живописцев Н.А. Аналитическая химия цинка. – М.: Наука, 1976. – 243 с.

184. Атомно-эмиссионное определение сурьмы, висмута и цинка в объектах окружающей среды / Д.Н. Пачаджанов, М.Т. Газиева, А.С. Джулаев, Е.А. Пометун, Х.Б. Кабгов // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т.64, № 10. – С. 1051-1054.

185. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В., Сидорова Л.П. Определение кобальта в водах, рассолах и поваренной соли с ультразвуковой пробоподготовкой // Химия и технология воды. – 1995. – Т.17, № 4. – С. 368-374.

186. Komatsu M., Ohira M., Susaki S. Determination of cobalt in water // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1986. – Vol.59, №12. – P. 1849-1854.

187. Лозовик А.С., Овруцкий М.И., Фрегер С.В. Атомно-абсорбционное определение ванадия в высокоминерализованных водах с использованием экстракционного концентрирования // Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. – М.: Изд-во НИИТЭХИМ, 1972. – Вып. 4. – С. 40-42.

188. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А., Чуйко В.Т. Фотометрическое определение бора в поваренной соли и рассолах с использованием ультразвука // Вопросы хим. и хим.технологии. – 1992. – N 97. – С. 99-103.

189. Концентрування та визначення молібдену у харчовій солі / Р.Б. Гладишев, Л.П. Сидорова, Л.В. Бакланова, Ф.О. Чмиленко // Придніпр. наук. вісник. – 1996. – № 10(10). – С. 13-18.

190. Вольт-амперометрическое определение Мо (VI) с помощью модифицированного углеситаллового электрода / О.Ю. Наджафова, Т.С. Рожанчук, В.Н. Зайцев, В.В. Шевченко // Укр. хим. журн. – 2008. – 74, N 1-2. – С. 59-64.

191. Baklanov O.M., Pyshkova E.P., Dmitriev P.A. IMPROVING THE SAFETY OF THE SALT. CONTENT DETERMINATION OF CHROM. *Theoretical & Applied Science*. – 2018. 06 (62): 31-37.

192. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Смитюк Н.М. Определение поглощенной акустической энергии в растворах хлорида натрия с использованием сонолюминесценции // Вісник Дніпропетр. держ. ун-ту. – 2000. – Вип. 4. – Хімія. – С. 87-91.

193. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Образование пероксида водорода при воздействии ультразвука на растворы хлорида натрия и поваренной соли // *Вопр. химии и химтехнологии.* – 2001. – № 2. – С.22-25.
194. *Химия и ультразвук* / Т. Мейсон, Дж. Линдли, Р. Девидсон и др. – М.: Мир, 1993. – 191 с.
195. *Источники мощного ультразвука* / Под ред. Л.Д. Розенберга. – М.: Наука, 1967. – 379 с.
196. Фридман В.М. *Ультразвуковая химическая аппаратура.* – М.: Машиностроение, 1967. – 211 с.
197. Маргулис М.А. Экспериментальное исследование зависимости скорости звукохимических реакций и потока сонолюминесценции от интенсивности ультразвуковых волн // *Журн. физ. химии.* – 1978. – Т. 32, № 3. – С. 601-604.
198. Маргулис М.А. О составе кавитационного пузырька при его пульсации и схлопывании // *Журн. физ. химии.* – 1978. – Т.57, №11. – С. 2974-2975 .
199. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Ультразвук в интенсификации прободподготовки при спектрофотометрическом определении хрома (III и VI) в рассолах и поваренной соли // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2000. – Т. 43, № 6. – С. 10-14.
200. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Электротермическое атомно-абсорбционное определение хрома (III и VI) в поваренной соли, хлориде натрия и рассолах // *Вопр. химии и химтехнологии.* – 2001. – № 1. – С. 26-33.
201. Исследование механизма сонолюминесценции. Изучение формы светового импульса сонолюминесценции / А.К. Курочкин, Е.А. Смородов, Р.Б.Валипов и др.// *Журн. физ. химии.* – 1986. – Т. 60, № 5. – С. 1234-1238.
202. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Сонолюминесцентная спектрофотометрия в определении щелочных и щелочноземельных элементов в воде и растворах хлоридов щелочных металлов // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2000. – №1. – С. 98-101.
203. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Сонолюминесцентная спектрофотометрия. Возможности метода. Перспективы использования в аналитической химии // *Известия вузов. Химия и химтехнология.* – 2001. – Т. 44, № 2. – С. 59-63.
204. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Определение щелочных и щелочноземельных элементов с использованием сонолюминесценции // *Журн. аналит. химии.* – 2000. – Т. 55, № 12. – С. 1281-1284.
205. Юрченко О.И. Сонолюминесцентная спектроскопия в автоматизированной системе эффективной и безопасной работы вакуум-выпарных аппаратов / Юрченко О.И., Бакланов А.Н., Бакланова Л.В., Добриян М.А. //

Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна № 1085: Сер. «Хімія». – 2013. – Вип. 22(45). – С. 220-224.

206. Liu Van, Li Guo-yuan Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence // *Spectroscopy and spectral analysis*. – 2002. – V. 22, N 6. – P. 1030–1032.

207. Kenneth S., David J. Flannigan Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2008. P. 659-683

208. Oleg I. Yurchenko, Tatyana V. Chernozhuk, Larisa V. Baklanova, Alexander L. Rebrov, Tamara V. Ponomarenko, Tatyana P. Rebrova and Victor L. Cherginets Analysis of Highly Concentrated Aqueous Solutions of Alkali Metal Chlorides Using Sonoluminescence Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2022, 76(2), P. 184–188.

209. Юрченко О.И., Черножук Т.В., Бакланов А.Н., Кравченко А.А. Сонолюминесцентная спектроскопия для определения основного вещества в высококонцентрированных технологических растворах // *Журнал прикладной спектроскопии*, 2022, Т. 89, № 3, С. 400–404.

210. Зарецкий А. И. Атомная электростанция: преимущества и перспективы / А. И. Зарецкий. – Минск: Беларусь, 2013. – 119 с.

211. Острейковский В. А. Безопасность атомных станций / В. А. Острейковский, Ю. В. Швыряев. – Москва: Физматлит, 2008. – 349 с.

212. Анализ причин и последствий аварии на АЭС Fukushima как фактор предотвращения тяжелых аварий в корпусных реакторах: монография / В. И. Скалозубов, А. А. Ключников, В. Н. Ващенко, С. С. Яровой. – Чернобыль (Киев. обл.): Ин-т проблем безопасности АЭС, 2012. – 280 с.

213. Воронов В. Н. Химико-технологические режимы АЭС. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006. – 390 с.

214. Развитие и оптимизация систем контроля АЭС с ВВЭР / В. И. Скалозубов, Д. В. Билей, Т. В. Габлая и др.; Под ред. В. И. Скалозубова. – Чернобыль: Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2008. – 512 с.

215. Борисенок В.А. Сонолюминесценция: эксперименты и модели // *Акустический журнал*. – 2015. – Т. 61, № 3. – С. 333-360.

216. Маргулис М.А. Сонолюминесценция // *УФН*. – 2000. – Т. 170, № 3. – С. 263-284.

217. Лопатова И.М., Лосев Н.В. Химические эффекты гидроакустического воздействия в гидрогелях крахмала // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т. 81, вып. 8. – С. 1290-1295.

218. Бакланов А.Н. Использование спектров сонолюминесценции элементов в аналитической химии // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2003. – № 3. – С. 13-18.

219. Liu Van, Chinese J. Use sonoluminescence in medical detection // *Spectroscopy Lab.* – 2001. – V. 18, № 1. – P. 75–78.

220. Воронцов А.М. Сонолюминесцентный метод оперативного контроля качества природных вод // *Журнал прикладной химии.* – 2008. – Т. 81, вып. 1. – С. 59-64.

221. Arti Sharma¹, Ritika Anthal¹ Fulvic acid isolation and characterisation from water of a Ramsar Lake Mansar, J&K, India // *Applied Water Science* (2022). 12:1. P. 1-7.

222. KekeXiao, HaraldHorn, GudrunAbbt-Braun Humic substances” measurement in sludge dissolved organic matter: A critical assessment of current methods // *Chemosphere* (2022). V. 293. P. 13-26.

223. Сорбционное концентрирование фульвокислот при анализе вод / Ф. М. Тулюпа, Г. М. Попович, Г. В. Лантух и др. // *Химия и технология воды.* – 1989. – Т. 11, № 7. – С. 611–613.

224. Сорбционное концентрирование гуминовых кислот из вод / Г. М. Попович, Ф. М. Тулюпа, Г. В. Лантух, Л. В. Корюкова // *Химия и технология воды.* – 1989. – № 3. – С. 241–244.

225. Орлов Д. С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 272 с.

226. Ayman A. Gouda, Raga El Sheikh, Abdalla M. Khedr Ultrasound-assisted dispersive microsolid-phase extraction approach for preconcentration of trace cobalt and nickel and sensitive determination in water, food and tobacco samples by flame atomic absorption spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2021) № 5. P. 1-8 <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1928106>

Наукове видання

Юрченко Олег Іванович
Черножук Тетяна Василівна
Пантелеймонов Антон Віталійович
Бакланова Лариса Володимирівна
Бакланов Олександр Миколайович

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ КУХОННОЇ СОЛІ,
РОЗСОЛІВ ТА ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД**

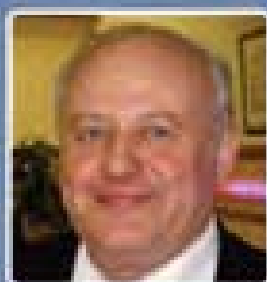
Монографія

Редактор *І. І. Дьякова*
Коректор *О. В. Анцибора*
Комп'ютерне верстання *О. С. Чистякова*
Макет обкладинки *Н. Є. Пруднік*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 17,03. Наклад 300 пр. Зам. № 165/22.

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна



Юрченко Олег Іванович – завідувач кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, доктор хімічних наук, професор, академік АН ВШ.

Коло наукових інтересів: метрологічне забезпечення атомно-спектральних методів аналізу; стандартні зразки складу на основі комплексів металів з органічними лігандами; нові розчини на основі поверхнево-активних речовин; дослідження метрологічних характеристик атомно-абсорбційного, атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою та рентгенофлуоресцентного визначення аналітів у нафті, нафтопродуктах, водах різного походження, ґрунтах, продуктах харчування. Валідація методик визначення аналітів у фармацевтичних препаратах. Розвиток нового аналітичного методу – сонолюмінесцентна спектроскопія.



Черножук Тетяна Василівна – доцент кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, кандидат хімічних наук, доцент.

Коло наукових інтересів: розвиток нового аналітичного методу – сонолюмінесцентна спектроскопія, фізична хімія розчинів електролітів, аналітична хімія великих та надмалих концентрацій, фізичні та фізико-хімічні методи аналізу (кондуктометрія, атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, рентгенофлуоресцентний аналіз).



Пантелеймонов Антон Віталійович – проректор з науково-педагогічної роботи Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, доцент кафедри хімічного матеріалознавства, кандидат хімічних наук, доцент.

Коло наукових інтересів: хімометричні методи аналізу даних, якісний хімічний аналіз, кількісний фізико-хімічний аналіз.



Бакланова Лариса Володимирівна – доцент кафедри освітніх технологій та охорони праці Української інженерно-педагогічної академії, кандидат хімічних наук, доцент.

Коло наукових інтересів: аналітична хімія великих та надмалих концентрацій, фізичні та фізико-хімічні методи аналізу (сонолюмінесцентна спектроскопія, атомно-абсорбційна спектрометрія, спектрофотометрія).



Бакланов Олександр Миколайович – професор кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, доктор хімічних наук, професор.

Коло наукових інтересів: аналітична хімія великих та надмалих концентрацій, фізичні та фізико-хімічні методи аналізу (сонолюмінесцентна спектроскопія, атомно-абсорбційна спектрометрія, спектрофотометрія, потенціометрія з іонселективними електродами, полярографія).