

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО



АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

**ДЛЯ СТУДЕНТІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ
6.040101 – хімія**

Навчально-методичний посібник

**Черкаси
2014**

УДК 543.2 + 504.3 + 348.147
ББК 24.4 р 30

Навчально-методичний посібник до вивчення курсу „Аналітична хімія навколишнього середовища” для студентів напрямів підготовки 6.040101 – хімія: Навчально-методичний посібник /Укладач Т.С. Нінова; Черкаськ. нац. ун-т імені Богдана Хмельницького.– Черкаси: 2014. – 178 с.

Укладачі:

Нінова Т.С., кандидат педагогічних наук, доцент
Конограй В.А., кандидат біологічних наук, ст. викл

Рецензенти:

Яцук Л.Б., канд. хім. наук, доцент
кафедри екології ЧДТУ

Бойко В.І., канд. хім. наук, доцент,
завдувач кафедри хімії ЧНУ
імені Богдана Хмельницького

Друкується згідно з ухвалою Вченої ради Черкаського національного університету ім. Богдана Хмельницького (протокол № 6 від 27 березня 2014 р.)

Навчально-методичний посібник містить навчальну програму з курсу “Аналітична хімія навколишнього середовища” положення про рейтингове оцінювання виконаної навчальної роботи, завдання для самостійної роботи студентів, теоретичний матеріал окремих тем курсу та методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт.

Навчально-методичний посібник може бути використаний при підготовці студентів напрямів підготовки: 6.040101 – хімія, 6.040106 - екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування та 6.040102 – біологія.

ЗМІСТ

Структура програми навчальної дисципліни „Аналітична хімія навколишнього середовища”	6
Програма навчальної дисципліни „Аналітична хімія навколишнього середовища”	7
Розподіл балів, присвоєваних студентами за видами робіт	13
Теоретичні основи курсу «Аналітична хімія навколишнього середовища»	
Розділ 1 Особливості аналізу об’єктів природного середовища	14
Розділ 2 Хімія гідросфери	25
2.1. Процеси формування хімічного складу природних вод	25
2.2. Класифікація природних вод за О. А. Алекінім	25
2.3. Хіміко-екологічний моніторинг природних вод	27
2.4. Хімічний склад вод	31
Розділ 3 Основні етапи аналізу природних об’єктів	64
3.1. Види, відбір та підготовка до аналізу проб води. Пробовідбір. Види проб.	65
3.2. Відбір проб з різних водних об’єктів	67
3.3. Підготовка води до аналізу	68
3.4. Консервація, транспортування та зберігання проб води	69
3.5. Визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїдно-дисперсійній формі та в зависях	71
3.6. Концентрування мікрокомпонентів	73
3.7. Усунення речовин, що заважають аналізу	79
Розділ 4 Водопідготовка	80
4.1. Методи очистки води	80
4.2. Реагентні методи знезараження води	82
<i>Лабораторні роботи до теми «Хімія гідросфери»</i>	86
Розділ 5 Хімія ґрунтів	116
5.1. Елементний склад ґрунтів	116
5.2. Органічні речовини ґрунту	119
5.3. Поглинальна і катіонообмінна здатність ґрунтів	123
5.4. Відбір проб та підготовка ґрунтів до аналізу	126
<i>Лабораторні роботи до теми «Хімія ґрунтів»</i>	131
Розділ 6 Хімія атмосферного повітря	147
6.1. Відбір проб повітря	147
6.2. Підготовка проб повітря до аналізу	152
<i>Лабораторні роботи до теми «Хімія атмосферного повітря»</i>	154
<i>Лабораторні роботи до теми «Аналіз органічних об’єктів»</i>	167
Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії аналітичної хімії	174
Критерії оцінювання навчальних досягнень студентів	177
Література	178

**СТРУКТУРА ПРОГРАМИ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ
„АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА”**

Курс: 4 Підготовка бакалаврів	Напря́м, спеці́альність, осві́тно- кваліфіка́ційний рівень	Характеристика навчального курсу
<p>Кількість кредитів ECTS: 6</p> <p>Модулів: 2 + індивідуальне навчально- дослідне завдання .</p> <p>Змістових модулів: (вказати кількість) 5</p> <p>Загальна кількість годин: 216</p> <p>Тижневих годин 6</p>	<p>Шифр та назва напрямку 0401 ПРИРОДНИЧІ НАУКИ</p> <p>Шифр та назва спеціальності 6.040101 – ХІМІЯ</p> <p>Освітньо- кваліфікаційний рівень бакалавр</p>	<p>За вибором студентів</p> <p>Рік підготовки: 4 семестр: 8 годин</p> <p>Лекції : 24 години</p> <p>Лабораторні заняття: 56 годин</p> <p>Самостійна робота: 120 годин</p> <p>Індивідуальна робота: 16 годин індивідуальне навчально-дослідне завдання .</p> <p>Вид підсумкового контролю: залік</p>

ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ „АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА”

МЕТА

ознайомити студентів з теоретичними основами сучасної аналітичної хімії, основними етапами проведення аналітичного дослідження, особливостями різних методів визначення хімічних інгредієнтів в об'єктах навколишнього середовища, сформувані вміння проведення лабораторного експерименту.

Студент повинний знати:

Теоретичні основи хімії довкілля.

Основні хімічні інгредієнти об'єктів навколишнього середовища.

Загальну схему і етапи аналізу об'єктів довкілля.

Основні показники екологічного стану навколишнього середовища.

Теоретичні основи, області використання різноманітних методів в аналізі об'єктів навколишнього середовища.

Роль хіміко-екологічних знань у підтриманні сталості складу біогеосфери.

Переваги і недоліки кожного методу при вирішенні певних завдань.

Досягнення вітчизняних і зарубіжних вчених в області аналізу об'єктів навколишнього середовища.

Студент повинний вміти:

Самостійно проводити аналіз об'єктів навколишнього середовища з використанням методів аналітичної хімії.

Переводити об'єкт, що аналізують в придатну для аналітичного визначення форму.

Обирати доцільну методику дослідження, змінювати і коректувати існуючі методики для аналізу конкретного об'єкта

Провести статистичну обробку результатів проведеного аналізу.

МОДУЛЬ 1

• Особливості аналізу природних об'єктів

Змістовий модуль 1

ТЕМА. Завдання аналітичної хімії навколишнього середовища

Основні хімічні компоненти навколишнього середовища. Причини виникнення проблеми охорони навколишнього середовища. Поняття про забруднення навколишнього середовища та його види.

Хімічні забруднення. Джерела попадання забруднювачів у навколишнє середовище. Шляхи захисту навколишнього середовища від хімічних забруднювачів. Поняття про стійкість та трансформацію забруднювачів у навколишньому середовищі.

Стан довкілля в Україні. Основні екологічні проблеми України. Вплив аварії на Чорнобильській АЕС на стан навколишнього середовища України.

ТЕМА. Особливості аналізу природних об'єктів

Загальна схема і етапи аналізу. Величина проби.

Характеристика методів аналізу, селективність методу.

Види проб і техніка їх відбору. Консервація і транспортування, зберігання проб. Визначення хімічних інгредієнтів у розчинному стані, колоїдно-дисперсній формі та в зависях.

Концентрування мікроелементів. Усунення речовин, що заважають аналізу.

Змістовий модуль 2

Хімія гідросфери

ТЕМА. Екологічний стан водного басейну планети.

Завдання аналізу природних і стічних вод.

Водні ресурси України, їх екологічний стан. Моніторинг водних об'єктів. Види стандартів якості води.

Запаси прісної води світу. Роль води у життєдіяльності організмів та процесах кругообігу хімічних елементів. Процеси формування хімічного складу природних вод. Класифікації природних вод.

ТЕМА. Хімічні інгредієнти природних вод

Будова молекули води. Фізичні властивості води. Діаграма стану води, правило фаз.

Хімічні властивості води. Вода як розчинник.

Основні положення теорії активності. Йонний добуток води.

Загальна характеристика речовин, які містяться у природних водах: розчинні гази (O_2 , CO_2 , H_2S), сольові компоненти, біогенні сполуки, мікроелементи, органічні речовини. Розчинні у воді гази.

Властивості природних вод (мінералізація, електропровідність, органолептичні властивості, рН, E_h , кислотність, лужність, буферність). Співвідношення між різними формами слабких кислот у природних водах.

Форми знаходження хімічних елементів у природних та стічних водах.

Вимоги до якості природних та питних вод. Стічні води. Форми виразу результатів аналізу води на вміст інгредієнтів.

ТЕМА. Показники якості природних і стічних вод

а) Фізичні і фізико-хімічні показники складу води (температура, рН, прозорість, кольоровість, каламутність, запах, смак, присмак).

б) Хімічні і біохімічні показники складу води.

Загальна мінералізація і забрудненість води. Йонний склад. Кислотність. Лужність. Вуглекислотна рівновага. Твердість. Вміст окремих

хімічних складових (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Сполуки нітрогену і фосфору у природних водах. Синтетичні поверхнево-активні речовини.

Окиснюваність води. ХСК (хімічне споживання кисню), БСК (біохімічне споживання кисню). Специфічні домішки у воді.

Біологічні забруднення води і санітарно-бактеріологічні показники якості природних і стічних вод.

Органолептичні і санітарно-токсикологічні, санітарно-епідеміологічні нормативи якості води.

ТЕМА. Особливості аналізу природних і стічних вод

Види, відбір та підготовка до аналізу проб води

Відбір проб з різних водних об'єктів. Підготовка води до аналізу.

Консервація і транспортування, зберігання проб. Визначення хімічних інгредієнтів у розчинному стані, колоїдно-дисперсній формі та в зависях.

Основні способи переведення проби у форму, необхідну для даного виду аналізу.

Концентрування мікроелементів. Усунення речовин, що заважають аналізу.

Методики аналізу природних і стічних вод

Визначення фізичних властивостей та інтегральних показників хімічного складу води.

Температура, густина, прозорість, кольоровість, каламутність, смак, запах, вміст розчинених і нерозчинених речовин, зависі, питома електропровідність, загальний нітроген, нітроген органічних сполук, фосфор органічних сполук, вуглець органічних сполук, ХСК (хімічного споживання кисню), БСК (біологічного споживання кисню).

Визначення індивідуальних показників хімічного складу вод.

pH, pOH, розчинний діоксиген, дигідроген сульфід, сульфіді, кислотність, лужність, компоненти карбонатної системи, агресивний карбон(IV) оксид, хлориди, сульфати, твердість води, кальцій-, магній-, натрій-, калій- йони, амоніак, солі амонію, сілікат-, нітрат(V)-, нітрат(III)-, фосфат- і поліфосфат - аніони, ферум(II) і (III) -, манган(II)-, купрум(II)-, цинк-, кобальт(II), алюміній- арсен(III)-, берилій-, нікол-, плумбум(II) -,- катіони.

МОДУЛЬ 2

Змістовий модуль 3

Хімія ґрунтів

ТЕМА: Хімічний склад ґрунтів

Природні шляхи збагачення і збіднення ґрунту. Роль ґрунту в процесах кругообігу хімічних елементів. Основні джерела забруднення ґрунту важкими металами.

Підготовка ґрунтів до хімічного аналізу. Способи розкладу ґрунтів (розклад кислотами, сплавленням, спеканням). Методи кількісного аналізу ґрунтів.

Поняття про кислотність, закипання, вилуговування ґрунту. Хімічна суть закислення ґрунту (пониження рН) та шкода від цього. Буферні властивості ґрунту.

Вплив кислих дощів на ґрунт. Вплив кислотності ґрунту на процеси міграції фосфору.

Реакції іонного обміну в електролітах під час живлення рослин ґрунтовим розчином. Катіонообмінна здатність ґрунтів.

Суть засолення ґрунту. Причини засолення ґрунту.

ТЕМА. Аналіз ґрунтів

Аналіз ґрунтів на вміст гумусу, Карбону, Нітрогену, метал-іонів.

Аналіз антропогенних забруднювачів ґрунтів (метал-іони, нітрати, фосфати, органічні сполуки). Роль мінеральних добрив у житті рослин. Триоксонітрати (V) та їх вплив на живі організми. Правила раціонального використання добрив. Умови попередження забруднення ґрунтів.

Санітарна охорона ґрунтів, Закон України про охорону ґрунтів.

Хімія атмосфери

Змістовий модуль 4

ТЕМА. Хімічний склад повітря

Сталі та змінні компоненти повітря. Поняття про фонові концентрації речовин у повітрі. Поняття про речовини- забруднювачі повітря.

Основні заходи по охороні повітря від забруднення. Поняття про моніторинг. Хімічний моніторинг атмосфери. Закон України про охорону атмосфери.

ТЕМА. Аналіз повітря

Методи відбору проб повітря. Аналіз повітря газуватих складових повітря, аналіз металів та їх солук у паруватому стані.

Найпростіші методи знешкодження газових промислових викидів як продуктів згорання органічних речовин. Нітроген оксиди, шкода від них та природоохоронні заходи по зменшенню вмісту нітроген оксидів в атмосфері і навколишньому середовищі.

Змістовий модуль 5

Хімія органічних об'єктів

ТЕМА. Хімічний аналіз органічних об'єктів

Поняття про біогенні хімічні елементи (Н, О, N, С, О, Р, S), мікроелементи рослин і тварин. Методика взяття рослинних проб і підготовка їх до аналізу (сухе і мокре озолення, приготування витяжок для

визначення хімічних складових органічних речовин). Методи аналізу органічних об'єктів.

ТЕМА. Вплив забруднювачів на живі організми і здоров'я людини

Токсичність забруднювачів. Поняття про летальну дозу - 50 (ЛД₅₀) і ГДК (Х). Недоліки використання ГДК (Х). Поняття про акумуляцію забруднювачів. Шляхи акумуляції компонентів мінеральних добрив у живих організмах. Поняття про гранично допустимі викиди шкідливих речовин (ГДВ(Х)).

Важкі метали та їх вплив на людину і природу. Поняття про конкурентні пари елементів, які виникають при забрудненні природного середовища.

Поняття про пестициди. Поділ пестицидів за токсичністю.

Властивості пестицидів та їх небезпечність. Критерії визначення небезпечності пестицидів для організмів. Вплив пестицидів на людину. Хімічний аналіз пестицидів.

ТЕМИ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

№ заняття	№ та теми лабораторних робіт	Кількість годин
1	1. Визначення тимчасової (карбонатної) твердості води методом кислотно-основного титрування 2. Визначення загальної твердості води Визначення вмісту Ca^{2+} , Mg^{2+} - йонів у воді	4
2	3. Органолептичне визначення запаху води 4. Органолептичне визначення смаку води 5. Кольоровість природних вод 6. Водневий показник (рН) 7. Сухий залишок (мінералізація вод)	4
3	8. Визначення вільного залишкового дихлору титруванням метиловим оранжевим 9. Титриметричне визначення розчинного у воді кисню йодометричним методом за Вінклером	4
4	10. Вивчення наявності та кількості нітрат(III) - йонів у природних водах 11. Кількісне визначення хлоридів	4
5	12. Хімічне споживання кисню(ХСК) 13. Визначення окиснюваності води	4
6	14. Визначення вмісту Fe^{3+} - йонів у питній воді методом колориметричного титрування 15. Визначення Fe^{3+} - йонів у природних водах методом фотоелектроколориметрії	4
7	16. Визначення сульфатів у мінеральній воді	4
8	17. Фотометричне визначення ферум (3+) - йонів у ґрунтах.	4
9	18. Аналіз ґрунтів на вміст Карбону.	4
10	19. Аналіз ґрунтів на вміст Нітрогену.	4
11	20. Комплексонометричне визначення Ca^{2+} - і Mg^{2+} -іонів у ґрунтах	4
12	21. Визначення нітратів у ґрунтах і харчових продуктах методом йонометрії.	4
13	22. Аналіз повітря на вміст карбон діоксиду	4
14	23.	
15	24.	

**РОЗПОДІЛ БАЛІВ,
ПРИСВОЮВАНИХ СТУДЕНТАМ ЗА ВИДАМИ РОБІТ**

№	Вид виконаної роботи	Кількість балів	
		Макс.	Мін.
T 1.	Самостійна робота з лекційного матеріалу (виділено нежирним курсивом у програмі)	зарах	
T 2.	Допуск і виконання лабораторних робіт (14 робіт по 5 балів)	70	42
T 3.	Виконання модульної контрольної роботи з курсу	10	6
	Індивідуальна робота:		
T4	1. Розробка: <i>Якісне та кількісне визначення метал-йонів у природних об'єктах.</i>	10	6
T5	2. Анотація на статтю у науковому журналі	10	6
Всього балів		100	60

Модуль 1,2			Вид підсумкового контролю	Загальна сума
Змістовий модуль 1,2	Змістовий модуль 3,4,5	Індивідуальне завдання T 4,5	МКР T3	100
35	20	20	10	
T1	T2			
зарах	35			

Шкала оцінювання

90-100 балів – відмінно (A)

75-89... балів – добре (BC)

60-74.. балів – задовільно (DE)

35-59. балів – незадовільно з можливістю повторного складання (FX)

1-34... балів – незадовільно з обов'язковим повторним курсом (FNте)

Теоретичні основи курсу «Аналітична хімія навколишнього середовища»

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ АНАЛІЗУ ОБ'ЄКТІВ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

До складу ґрунтів, природних вод та повітря входить значна кількість хімічних інгредієнтів, вміст яких змінюється в надзвичайно широких межах.

Хімічний склад об'єктів природного середовища, на відміну від технічних матеріалів, наприклад таких, як сталь, чавун, скло, цемент тощо, є досить лабільним і змінюється в часі та просторі. Цю нестабільність добре підкреслює відомий афоризм про те що «не можна вступити в одну і ту ж річку двічі». До складу ґрунтів, природних вод та повітря входить значна кількість хімічних інгредієнтів, вміст яких змінюється в надзвичайно широких межах.

Тому для аналізу цих об'єктів використовують різноманітні методи дослідження. Раціональний вибір методів для визначення певного інгредієнта або групи інгредієнтів зумовлений, з одного боку, агрегатним станом та якісним і кількісним хімічним складом досліджуваних об'єктів, а з іншого - аналітичними можливостями самого методу аналізу. При цьому слід враховувати деякі особливості, які притаманні аналітичній хімії об'єктів природного середовища, зокрема: способам відбору та підготовки проб для аналізу, створенню належних умов для забезпечення адекватності між вимірюваним аналітичним сигналом і концентрацією (вмістом) визначуваного інгредієнта.

Основні етапи аналізу природних об'єктів

Аналіз будь-якого природного об'єкта проводиться за певними етапами. Основними етапами аналізу є вибір методу (I), відбір проби (II), підготовка проби до аналізу (III), виконання аналізу та вимірювання аналітичного сигналу(IV) і статистична обробка результатів аналізу (V). Однак надзвичайно різноманітний хімічний склад об'єктів природного середовища лише в окремих випадках дозволяє провести аналіз безпосередньо за цими етапами, не використовуючи інші допоміжні операції.

Першим етапом аналізу є вибір оптимального методу. Цей етап дуже важливий, тому що від обраного методу аналізу залежить величина проби (для ґрунтів - наважка, г, для вод - об'єм, дм^3 , для повітря – об'єм, м^3), складність і тривалість аналізу.

Селективність обраного методу (вибірковість, можливість визначення даним методом тільки певний йон або речовину) впливає на тривалість та точність аналізу. Чим більш селективним є обраний метод, тим менше часу витрачається на аналіз, тому що немає потреби у виключенні компонентів, які заважають аналізу, або у відокремленні від них визначуваного інгредієнта. Уникнення допоміжних операцій позитивно впливає також на точність аналізу. Наприклад, атомно-абсорбційне визначення мікроелементів, зокрема міді, цинку, кобальту та інших є більш селективним, ніж визначення фотометричним методом, а в деяких випадках - також більш точними. Окрім того, при необхідності екстракційного

концентрування мікроелементів (спосіб розділення або вилучення компонентів суміші шляхом їх переведу з однієї рідинної фази (водний розчин) в іншу (органічний розчинник) з метою збільшення концентрації досліджуваних компонентів) можна вносити екстракт безпосередньо в полум'я аналізатора і тим самим виключити процес реекстракції, що також скорочує тривалість аналізу.

Відбір проб води, повітря та ґрунтів є надзвичайно важливою частиною їх аналізу, яка повинна забезпечити представництво одержаних результатів і наукову обґрунтованість їхнього подальшого використання для розв'язання екологічних та народногосподарських завдань. Помилки, які можуть виникнути внаслідок неправильного підбору проб, неможливо виправити ніякими експериментальними або розрахунковими методами.

Величина проби залежить від очікуваного вмісту визначуваного інгредієнта та чутливості вимірюваного аналітичного сигналу. Наприклад, для визначення вмісту кальцій йонів, які у природній воді містяться в межах 20-100 мг/дм³ об'ємним комплексонометричним методом треба взяти не менше 50-100 мл проби, тоді як для визначення тих самих йонів методом фотометрії полум'я досить мати 5-10 см³, а методом йонної хроматографії достатньо лише 0,5 см³ і менше об'єм проби води. Зменшення величини проби особливо важливе у разі необхідності транспортування великої кількості відібраних проб до місця аналізу.

Результат аналізу може бути правильним тільки у тому випадку, коли проба представницька, тобто склад проби і всього досліджуваного об'єкта повинні бути однаковими (ідентичними). Тому відбір і підготовка проби – одні з найважливіших стадій аналітичного процесу.

Відбір проби складається з взяття початкової (генеральної, первинної) проби від великої маси (об'єму) речовини і скорочення різними способами відібраної генеральної проби до такої кількості, що використовують для аналізу. Така необхідність виникає, зокрема, при дослідженні гідрохімічного режиму водосховищ, озер та річок, коли десятки проб води відбираються під час експедицій і практично немає можливості виконати хімічний аналіз безпосередньо на місці відбору проб. Це ж стосується певною мірою й аналізу ґрунтів, донних відкладів та повітря.

Можливість виконання аналізу безпосередньо на місці відбору проби є важливою характеристикою методу. Це зокрема, стосується аналізу природних вод, хімічний склад яких може змінюватися в процесі транспортування та зберігання відібраних проб унаслідок протікання в них різноманітних біологічних та фізико-хімічних процесів. Наприклад, визначити концентрацію розчиненого кисню та компонентів карбонатної системи, а також рН та Е_h води обов'язково треба на місці відбору проби з урахуванням її температури, тому що ці показники є досить лабільними і їх практично неможливо стабілізувати шляхом консервації проби (додавання до проби певної речовини, яка дозволяє зберегти хімічний склад досліджуваного об'єкта впродовж певного періоду без змін).

При відборі проб необхідно врахувати багато специфічних обставин, що є типовими при аналізі вод, повітря та ґрунтів. Однак можна відзначити головні принципи, які слід враховувати при відборі проб з будь-якого об'єкту природного середовища:

1) проба або серія проб, відібраних для аналізу, повинна бути характерною для даного природного об'єкта в місці їх вибору;

2)відбір проб їх транспортування, зберігання та подальша обробка повинні виконуватись так, щоб не змінювався вміст визначуваного інгредієнта або групи інгредієнтів;

3)об'єм або маса проби повинні повністю забезпечити можливість виконання запланованих аналітичних визначень.

Характерною особливістю природних об'єктів є те, що визначувані в них інгредієнти часто можуть бути у різному агрегатному стані. Це слід враховувати при відборі проб та їх підготовці до аналізу. Окрім того, багато інгредієнтів містяться в природних об'єктах у різних хімічних формах, які мають неоднакові фізико-хімічні та аналітичні властивості. Для визначення валового вмісту таких інгредієнтів їх треба заздалегідь перевести в одну і ту ж аналітичну форму, концентрація якої буде адекватною вимірюваному аналітичному сигналу. Нарешті, вміст багатьох хімічних речовин у природних об'єктах настільки малий, що їх неможливо визначити без попереднього концентрування та відокремлення від основних компонентів.

Після відбору проби іде її підготовка до аналізу, яка відбувається у декілька стадій:

- консервація, транспортування та зберігання проб води;
- визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїдно-дисперсній формі та зависях;
- концентрування мікрокомпонентів;
- усунення речовин, що заважають аналізу.

Консервація проб, яка найчастіше проводиться при аналізі води, має на меті зберегти їх фізичні властивості та хімічний склад в такому стані, в якому вони були у момент відбору проби. Консервацію проводять у тих випадках, коли немає можливості виконати аналіз на місці відбору. Однак треба пам'ятати, що консервація проб води не може повністю запобігти зміні їхнього хімічного складу, яка зумовлена протіканням у воді різноманітних фізико-хімічних та біологічних процесів.

Універсального методу консервації природних вод немає, тому часто для визначення різних інгредієнтів відбирають окремі проби води і по-різному їх консервують.

Деякі проби води не консервують. Їх не можна консервувати при визначенні багатьох показників: температури, E_h , CO_2 , HCO_3^- , кислотності, лужності, сульфідів, озону, хлору, біохімічного споживання кисню, смаку, запаху, кольоровості, розчиненого кисню, зависей, каламутності, щільності, прозорості, питомої електропровідності, розчинених речовин, рН, ароматичних вуглеводнів, жирних кислот, фенолів, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , боратів.

Найбільш поширеними консервантами води є такі:

- 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти на 1 дм³ води при визначенні хімічного споживання кисню (ХСК), $C_{орг}$, $N_{зар}$, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Zn^{2+} ;
- 5 см³ концентрованої нітратної кислоти на 1 дм³ води при визначенні йонів Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cr (III, VI);
- 2 - 4 см³ хлороформу на 1 дм³ води при визначенні кольоровості, NH_4^+ , NO , NO_3^- , SO_4^{2-} , фосфатів та синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР).

Іноді застосовують спеціальні способи консервації, які пов'язані з хімічними властивостями визначуваного інгредієнта. Наприклад, для визначення загального вмісту феруму пробу консервують, додаючи 25 см³ концентрованої нітратної кислоти на 1 дм³ води. При цьому гідроксиди та інші малорозчинні сполуки феруму (II, III), а також їх комплекси з органічними речовинами природних вод розкладаються і всі форми феруму переходять в аква-йони Fe³⁺, які визначають фотометрично. Якщо потрібно окремо визначити вміст феруму (II) та феруму (III), то пробу води консервують сумішшю ацетатної кислоти з натрій ацетатом і зберігають, не допускаючи контакту з повітрям

У природних водах, витяжках ґрунтів завжди містяться, розчинені і нерозчинені речовини. Тому визначення концентрації багатьох хімічних інгредієнтів у не фільтрованих та профільтрованих розчинах дає різні результати. Це особливо стосується сполук йонів металів, через те що вони значною мірою сорбуються на зависях та колоїдних частках. Тому часто виникає потреба визначити не тільки загальний вміст певних інгредієнтів, а також роздільно у зависях, в колоїдному та в розчиненому у воді стані. Наприклад, встановлено, що токсичність води р. Дунай, яка є дуже каламутною, майже повністю зникає, якщо воду профільтрувати. Це зумовлено сорбцією сполук токсичних металів, таких, як ртуть, кадмій, свинець, хром тощо на зависях та колоїдних частках, що знаходяться у каламутному розчині.

Для виділення зависей у досліджуваних розчинах застосовують відстоювання, фільтрацію, центрифугування та ультрафільтрацію (мембранну фільтрацію). Найбільш поширені останні два методи. Фільтрація через мембранні фільтри з діаметром пор 300-500 нм або центрифугування протягом 20-30 хвилин забезпечує практично повне виділення зависей.

Відомо, що між зависями і колоїдно-дисперсними, а також між колоїдними й істинно розчиненими частками немає чіткої межі і зони їх існування за характеристиками розміру та молекулярної маси дещо перехрещуються. Тому, вміст певного хімічного інгредієнта в зависях, у колоїдній формі та в істинно розчиненому у воді стані визначають так. Спочатку пробу обробляють кислотою або іншим реагентом для переведення всіх форм визначуваного інгредієнта в істинно розчинений стан і визначають його загальну концентрацію $C_{заг}$. Потім другу порцію цього ж розчину води фільтрують крізь мембранний фільтр з розміром пор 450 нм і у фільтраті визначають концентрацію C_1 . Нарешті, третю порцію води фільтрують через мембранний фільтр з розміром пор 10 нм і у фільтраті визначають C_2 . Концентрацію визначуваного інгредієнта в кожній формі визначають за формулами: $C_{завислі} = C_{заг} - C_1$; $C_{колоїдні} = C_1 - C_2$; $C_{розчинені} = C_2$.

Концентрування, яке має за мету збільшення концентрації визначуваного компоненту, доцільно проводити після попереднього фільтрування або центрифугування рідкої проби, для того щоб позбутися нерозчинних сполук.

Для концентрування мікрокомпонентів використовують дві групи методів.

До **першої** з них належать випарювання та виморожування, які призводять до зменшення загального об'єму проби води і, як наслідок, до збільшення концентрації всіх інгредієнтів. Загальний недолік цих методів полягає в тому, що при значній концентрації йонів у розчині вони випадають в осад у вигляді солей, наприклад, кальцій карбонату або сульфату, тощо. При цьому на поверхні осаду

здатні сорбуватись органічні та неорганічні мікродомішки, внаслідок чого хімічний склад і вміст розчинених компонентів змінюється.

При випарюванні проби води з неї можуть виділятися не тільки осадки солевих компонентів, але також відганяються леткі органічні сполуки. Встановлено, наприклад, що в період «цвітіння» дніпровської води, коли вона насичена органічними сполуками, результати визначення хімічного споживання кисню у прокип'яченій протягом 15-20 хвилин воді можуть бути на 30-40% меншими від результатів аналізу некип'яченої проби води. Тобто випарювання природної води з метою концентрування мікродомішок може змінювати її хімічний склад, особливо концентрацію летких органічних речовин.

Метод виморожування з метою концентрування меншою мірою впливає на хімічний склад проби води. Виморожувати воду можна в холодильнику, але більш зручним і швидким є спосіб з використанням установки, зображеної на рис. 1.

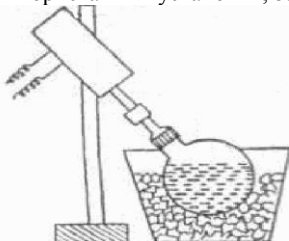


Рис.1.1. Установка для виморожування води.

При обертанні колби з пробєю води з швидкістю 40-60 об/хв, яка занурена в охолодну суміш, на стінках колби утворюється лід, а концентрат розчинених речовин залишається всередині колби. За 30-40 хвилин виморожування об'єм проби можна зменшити у 5-6 разів. Проте слід мати на увазі, що при виморожуванні певна кількість розчинених у природній воді речовин переходить у фазу льоду, причому чим більший ступінь концентрування, тим більш значні втрати концентрату. Через те виморожувати пробу води із зменшенням її об'єму більш ніж у 8-10 разів не рекомендується.

До другої групи належать методи концентрування, які ґрунтуються на екстракції, сорбції, співосажденні або електрохімічному виділенні мікрокомпонентів без зміни загального об'єму проби води. Ці методи дозволяють не тільки концентрувати мікрокомпоненти, але також відокремлювати їх від матриці та речовин, що заважають аналізу, тому вони є більш ефективними у порівнянні з випарюванням або виморожуванням.

Екстракційне концентрування полягає в тому, що певний об'єм досліджуваного розчину ($V_{\text{вод}}$) енергійно збовтують у ділительній лійці з меншим об'ємом органічного розчинника ($V_{\text{орг}}$), який практично не змішується з водою, до встановлення рівноваги. Звичайно для цього потрібно не більше 3-5 хв. Мікрокомпоненти у вигляді органічних сполук або комплексів йонів металів, які у неводному розчиннику розчиняються краще, ніж у воді, переходять в органічну фазу.

У багатьох випадках слід використовувати багаторазову екстракцію. Багаторазову екстракцію можна замінити методом екстракційної хроматографії, тобто екстракцією в динамічних умовах. Для цього органічний розчинник наносять

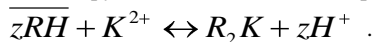
на поверхню твердого сорбенту, яким заповнюють сорбційну колонку. При пропусканні проби крізь таку колонку відбувається багаторазовий перерозподіл речовин, які екстрагуються, між нерухомою фазою (органічним розчинником) та рухомою фазою (водою), що є адекватним багаторазовій екстракції. Внаслідок цього речовини, що екстрагуються, практично повністю переходять у колонці в органічну фазу. Після цього їх можна вилучити з колонки малим об'ємом групового реагенту. В разі потреби з використання цієї ж колонки можна провести хроматографічне розділення сорбованих речовин.

Екстракційне концентрування застосовують в основному для вилучення з природної води органічних сполук та йонів металів у вигляді їх комплексів з органічними лігандами. Ці інгредієнти можна потім визначити безпосередньо як в екстракті, так і після екстракції у водному середовищі.

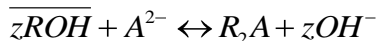
Сорбційне концентрування проводять на молекулярних та йонообмінних сорбентах у статичних або динамічних умовах. При концентруванні в статичних умовах до проби природної води додають певну кількість сорбенту і витримують протягом 20-30 хв при інтенсивному перемішуванні.

Серед молекулярних сорбентів найчастіше використовують силікагель, алюміній оксид або активоване вугілля. Для сорбції катіонів та аніонів застосовують відповідно такі іоніти - катіоніти та аніоніти.

Концентрування на катіоніті в H^+ -формі:



Концентрування на аніоніті в OH^- формі:



Після практично повної сорбції мікрокомпонентів з великого об'єму розчину сорбент відокремлюють фільтруванням і обробляють його малим об'ємом розчину відповідного реагенту для десорбції. Ступінь або кратність концентрування дорівнює відношенню об'єму проби води до об'єму розчину, яким проводилась десорбція.

При катіонообмінному концентруванні та розділенні слід враховувати, що в природних водах йони металів значною мірою зв'язані в електронейтральні катіонні та аніонні комплекси, які не сорбуються катіонітами. Тому для забезпечення повної сорбції ці комплексні сполуки треба попередньо зруйнувати.

Співосадження застосовують в основному для концентрування мікрокількостей йонів металів. Співосадження — це процес захоплення мікродомішок йонів певним осадом в умовах, коли ці йони самі не утворюють малорозчинних сполук. Наприклад, при осадженні барій сульфату з осадом співосаджуються незначна кількість барій нітрату, хоча він є добре розчинною сполукою; при осадженні ферум (III) гідроксиду надлишком амоніаку в присутності купрум (II)-йонів до фази осаду переходить певна кількість йонів купруму, хоча вони в умовах осадження утворюють добре розчинний амоніачний комплекс. Механізм співосадження найчастіше полягає в адсорбції або оклюзії мікродомішок твердою фазою осаду, який називається *колектором*. При аналізі природних вод застосовують різні колектори – ферум (III) гідроксид, манган діоксид, магній гідроксид. Зручним колектором є магній гідроксид, який після

відділення та розчинення практично не заважає подальшому визначенню співосаджених мікрокомпонентів фотометричними та іншими методами.

Інверсійна вольтамперометрія з нагромадженням є ефективним методом концентрування та визначення мікрокількостей металів у природних водах. Концентрування йонів металів здійснюється попереднім електролізом на висячому ртутному краплинному електроді (стаціонарний ртутний електрод) або на твердих електродах (графітовий, ртутно-графітовий, скловуглецевий, платиновий, ртутно-срібний тощо). Електроліз проводять при інтенсивному перемішуванні розчину протягом 30-40 хвилин при потенціалі катоду значно більш від'ємному, ніж потенціали полярографічних напівхвиль визначуваних йонів металів. При цьому досягається практично повне виділення та концентрування на катоді йонів визначуваних елементів у вигляді атомів нульового ступеня окиснення, твердих розчинів, хімічних або інтерметалічних сполук тощо. Після закінчення концентрування проводять електрохімічне (анодне) розчинення концентрату виділених металів з поверхні електроду шляхом поступового накладання на електрод змінного потенціалу і реєструють вольтамперну залежність. На полярограмі " $I_{\text{диф.}} - E$ " з'являються мінімуми, потенціали яких якісно характеризують природу металу, а глибина мінімумів пропорційна їх концентрації. Таким чином, інверсійна вольтамперометрія є одночасно методом концентрування та якісного визначення переважно полярографічно активних йонів металів і дозволяє проводити багатоелементний аналіз.

Результатом будь якого аналітичного вимірювання є одержання **аналітичного сигналу**. Аналітичний сигнал, який повинен бути адекватним вмісту визначуваного інгредієнта в об'єкті аналізу, вимірюють хімічними, фізико-хімічними або фізичними методами (методи – коротке визначення принципів, покладених в основу аналізу). Очевидно, що врахування їхніх аналітичних можливостей є суттєвим при виборі оптимального методу визначення певного інгредієнта або групи інгредієнтів.

Хімічні та фізико-хімічні методи ґрунтуються на кількісному вимірюванні аналітичних сигналів, які виникають внаслідок хімічної реакції визначуваних компонентів з неорганічними та органічними реагентами, або які є результатом окисно-відновних процесів на електродах. Поділ методів на хімічні та фізико-хімічні є досить умовним. До першої групи можна віднести методи, в яких вимірюваним аналітичним сигналом є маса (гравіметрія) або об'єм (титриметрія), а до другої – методи, в яких оптичний чи електрохімічний сигнал вимірюють за допомогою спеціальної апаратури (оптичні та електрохімічні методи).

Фізичні методи ґрунтуються на вимірюванні сигналів, які виникають внаслідок збудження електронів в атомах чи молекулах, а також ядерних перетворень (емісійна та атомно-абсорбційна спектроскопія, рентгеноспектральний аналіз, радіометричні методи тощо). Ці методи в основному не вимагають проведення хімічної реакції.

Якщо оптичні методи - фотометричний, спектрофотометричний або люмінесцентний - застосовуються без попереднього проведення хімічних реакцій комплексоутворення, окиснення - відновлення та інших, то їх можна віднести до фізичних методів аналізу. Таким чином, поділ методів на фізико-хімічні та фізичні теж є до певної міри умовним.

Однак поділ методів вимірювання аналітичного сигналу на три основні групи – хімічні, фізико-хімічні та фізичні є доцільним, оскільки вони мають різні можливості, які слід враховувати при виборі оптимальних варіантів аналізу об'єктів навколишнього середовища.

Загальну характеристику методів, які використовуються для аналізу об'єктів природного середовища, наведено в табл. 1.1.

Чутливість методів виражена в мг/дм³, враховуючи, що в переважній більшості випадків визначувані компоненти перебувають у розчиненому стані (природні води) або переводяться в розчин в процесі підготовки проби до аналізу (грунти та повітря). Дані таблиці є орієнтовними, оскільки наведені в ній показники узагальнені і окремий метод аналізу може бути більш або менш чутливим, точним і експресним, а ніж відзначено в таблиці. Окрім цього, можливості методу вимірювання аналітичного сигналу часто залежать від хімічного складу об'єкта аналізу та від хімічних і фізичних властивостей визначуваного компонента.

Проте з табл. 1. видно, що найбільш точними і дешевими є хімічні методи аналізу, хоча вони досить тривалі (особливо гравіметричний) і малоприсадибні для автоматизації. Найбільш чутливими, селективними і експресними, а при аналізі природних об'єктів також досить точними є фізичні методи аналізу. Вони зручні для автоматизації, але вимагають використання дорогої апаратури та спеціальної підготовки обслуговуючого персоналу. За показниками, наведеними в таблиці, найбільш зручними, досить чутливими, точними та селективними є фізико-хімічні методи, їхня питома вага серед усіх методів аналізу об'єктів природного середовища неспинно зростає. Цьому сприяє також створення переносної оптичної та електрохімічної апаратури з автономним електроживленням, яку можна використати безпосередньо на місці відбору проб для аналізу.

В табл. 1.2 наведено деякі найбільш поширені методи визначення певних інгредієнтів природного та антропогенного походження в ґрунтах, водах та повітрі. В таблицю включені ті інгредієнти, для визначення яких розроблено конкретні методики аналізу, описані у відповідній літературі.

Таблиця 1.1.

**Загальна характеристика методів
аналізу об'єктів природного середовища**

Показники	Методи аналізу		
	Хімічні	Фізико-хімічні	Фізичні
Мінімальна визначувана концентрація, мг/дм ³ (без концентрування)	1,0-0,1	0,05-0,005	0,01-0,001
Точність аналізу, % відн.	0,01-0,5	1-10	2-20
Селективність	Добра	Висока	Дуже висока
Тривалість аналізу (без підготовки), хв.	30-200	15-10	10-30
Ціна вимірюваної апаратури у відносних одиницях	1	20-100	100-500
Можливість швидкого виконання масових аналізів	Низька	Середня	Висока
Зручність автоматизації	Низька	Середня	Висока

Таблиця 1.2

**Методи визначення деяких хімічних інгредієнтів в
об'єктах природного середовища**

Метод	Об'єкти		
	Ґрунти та донні відклади	Води	Повітря (гази, аерозолі)
Гравіметричний	Гігроскопічна вологість, мінеральний залишок, SiO ₂ , полуторні оксиди (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +TO ₂), SO ₄ ²⁻ , карбонати, магній	SO ₄ ²⁻ нафтопродукти	Пилове забруднення
Титриметричний	Карбонати, HCO ₃ , Cl, SO ₄ ²⁻ , ХСК, С _{орг} , N _{орг} , гідролітична кислотність, Fe, Al, Ca, Mg	O ₂ , CO ₂ (H ₂ CO ₃), HCO ₃ , SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , H ₂ S, Cl, NH ₄ , Ca, Mg, N _{заг} , ХСК, БСК ₃ , С _{орг} , Cl ₂ , O ₃ , I, органічні кислоти, аміни, гумусові речовини, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР)	
Фотометричний та спектрометричний	NO ₃ , PO ₄ ³⁻ , F, Al, Fe(II), Fe(III), Ti(IV), N, NH ₄ , NO ₂ , Si, B, Mo, Co, Mn, Hg, Cu, Zn	Кольоровість, NH ₄ ⁺ , NO ₂ , NO ₃ , N, Cl, F, P, Si, BO, Fe(II), Fe(III), Mn, Al, Cr(III), Cr(VI), Pb, Cd, As(III), AS(V), H ₂ S, Cl ₂ ,	CO, CS, SO ₂ , HCl, HNO ₃ , AsH ₃ , PH ₃ , H ₃ BO ₃ , HCN, Al, Fe, Mg, Sn,

		аміни, амінокислоти, білковоподібні сполуки, гумусові речовини, сахари, карбонільні сполуки, феноли, бензол, сечовина, CS ₂ , метанол, формальдегід, фурфурол, ацетон, ксантогенати, ароматичні вуглеводні, піридинові основи, СПАР	Pb, флуориди, пестициди, сірковмісні органічні сполуки, ароматичні сполуки, кетони, феноли, органічні пероксиди
Поляррографічний та інверсійної вольтамперометрії	Pb, Cr(VI)	O ₂ , Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, I, Ti, СПАР	O ₃ , CS ₂ , Cr(VI), Pb, Cu, Zn, HBr, Br ₂ , I ₂ , нітросполуки, альдегіди, аміни, тетраетилсвинць
Хроматографічний (всі види)	Нафтопродукти, ароматичні вуглеводні, пестициди, хлорорганічні сполуки	Na, K, NH ₄ , Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Cd, Hg, HCO ₃ , CO ₃ ²⁻ , F, Br, Cl, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ , NO ₃ , органічні кислоти, альдегіди, кетони, спирти, феноли, аміни, ароматичні сполуки, жири, нафтопродукти, хлорорганічні сполуки, пестициди, СПАР	CO, CO ₂ , SO ₂ , Cl ₂ , CCl ₄ , альдегіди, кетони, спирти, ефіри, галогеноорганічні сполуки, карбонові кислоти, ароматичні сполуки, аміно- та нітросполуки, сірковмісні органічні сполуки, пестициди, тетраетил свинець, Be, Al, Cr, Cu, Co, Ni
Радіометричний	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ²³⁸ U	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs, ²³⁸ U,	⁹⁰ Sr, ¹³⁷ Cs

Дані табл.2 свідчать про те, що для аналізу природних об'єктів найбільш широко застосовуються титриметричні та фотометричні (спектрофотометричні) методи, якими визначають велику кількість неорганічних та органічних інгредієнтів, особливо у природних водах. Цьому сприяє те, що названі методи є простими і загальнодоступними. Титриметрично можна, також визначати багато інгредієнтів безпосередньо на місці відбору проб, що особливо важливо при аналізі природних вод. Таку ж можливість мають фотометричні методи, якщо для: аналізу використати переносну апаратуру або стандартні шкали, виготовлені на базі стандартних імітуючих розчинів. Для швидкого аналізу на місці відбору проб

використовують також спеціальні індикаторні папірці, особливо при визначенні токсичних інгредієнтів на рівні ГДК.

На другому місці за поширеністю стоять методи атомної абсорбції, емісійної спектроскопії та хроматографії. Перші з них є дуже ефективними при визначенні мікродомішок металів, особливо у водах, ґрунтах та донних відкладах. Хроматографічні методи застосовують в основному для визначення газуватих неорганічних сполук, легких органічних речовин (газова хроматографія) та деяких катіонів металів, аніонів і нелетких органічних сполук (тонкошарова та іонна хроматографія).

Інші методи аналізу застосовуються значно рідше, хоча деякі з них є дуже зручними, наприклад, потенціометричне визначення рН, E_h , F, G, а також досить ефективними, наприклад, полярографічне визначення свинцю, цинку, кадмію і міді та люмінесцентне визначення деяких органічних сполук тощо.

Гравіметричні методи використовуються в основному для аналізу ґрунтів та донних відкладів.

Досить мало використовується при аналізі природних об'єктів кінетичні, зокрема хемолюмінесцентні методи, хоча вони є надзвичайно чутливими, а деякі з них є досить селективними, що дозволяє визначати субмікрокількості неорганічних та органічних інгредієнтів. Надзвичайно велика чутливість цих методів дозволяє проводити аналіз з малими об'ємами проби. Особливого значення кінетичні методи можуть набути також при аналізі повітря, в якому вміст хімічних інгредієнтів значно менший, ніж у водах та ґрунтах.

Завершальною стадією аналізу є статистична обробка одержаних результатів проведеного дослідження.

Запитання до самоконтролю розділу 1.

1. Назвіть особливості аналізу об'єктів навколишнього природного середовища.
2. Які основні етапи аналізу об'єктів навколишнього природного середовища?
3. Що називають селективністю обраного методу аналізу?
4. Як впливає селективність методу на точність та тривалість аналізу?
5. Від чого залежить величина проби об'єкта навколишнього природного середовища?
6. Назвіть принципи відбору проб природних об'єктів?
7. Назвіть стадії підготовки проб природних об'єктів до аналізу?
8. Для чого проводять консервацію проб?
9. Назвіть можливі консерванти проб води?
10. Чому є різниця в результатах аналізу фільтрованих та не фільтрованих проб води?
11. Як можливо провести концентрування окремих компонентів при аналізі проб води?
12. В чому полягає особливість сорбційного концентрування?
13. Які переваги фізичних методів аналізу?
14. Якими методами можливо визначити пилове забруднення атмосфери?
15. Якими методами можливо визначити вміст нітрат-йонів у воді?
16. Назвіть завершальний етап проведення аналізу об'єктів навколишнього природного середовища.

РОЗДІЛ 2 ХІМІЯ ГІДРОСФЕРИ

2.1. Процеси формування хімічного складу природних вод

При формуванні хімічного складу природних вод прийнято виділяти прямі і непрямі, а також головні і другорядні фактори, що впливають на склад розчинених у них компонентів.

Прямими називають фактори, що безпосередньо впливають на хімічний склад води і зв'язані з хімічним складом контактуючих з даною природною водою речовин (мінералів, гірських порід, ґрунтів і ін.).

Непрямі фактори впливають на склад природних вод за посередництвом прямих факторів; до них відносяться температура, тиск і ін.

Головні фактори визначають вміст головних аніонів і катіонів (тобто клас і тип води по класифікації О. А. Алекіна).

Другорядні фактори викликають появу деяких особливостей даної води (кольору, запаху й ін.), але не впливають на її клас і тип.

За характером впливу на формування складу природних вод всі фактори поділяються на 5 груп;

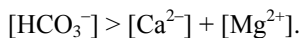
- 1) фізико-географічні (рельєф, клімат та ін.);
- 2) геологічні (вид гірських порід, гідрогеологічні умови та ін.);
- 3) біологічні (діяльність живих організмів);
- 4) антропогенні (склад стічних вод, склад твердих відходів та ін.);
- 5) фізико-хімічні (хімічні властивості сполук, кислотно-основні й окислювально-відновні умови та ін.).

2.2. Класифікація природних вод за О. А. Алекінім

На розділення переважаючих аніонів і катіонів заснована класифікація природних вод, запропонована О. А. Алекінім і названа його ім'ям. Відповідно до цієї класифікації усі води поділяються по переважному аніону на три великих класи: гідрогенкарбонатні; сульфатні; хлоридні. Клас гідрогенкарбонатних вод поєднує прісні й ультрапрісні води рік, озер і включаючи значну кількість підземних вод. Клас хлоридних вод поєднує води морів, лиманів і підземні води солончакових районів. Сульфатні води за розповсюдженістю і мінералізацією займають проміжне положення між хлоридними і карбонатними водами.

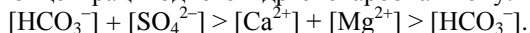
Кожен клас підрозділяють на три групи по переважному катіону (кальцієва, магнієва і натрієва групи).

Групи в свою чергу поділяються на типи у відповідності до кількісних характеристик аніонів і катіонів. Так, до першого типу відносяться води, у яких концентрація йонів HCO_3^- , виражена в ммоль екв/дм³, більша, ніж сумарна концентрація катіонів кальцію і магнію:



Води цього типу слабо мінералізовані, для них характерний надлишок гідрогенкарбонат -іонів.

Води другого типу характеризуються більш високою сумарною концентрацією гідрогенкарбонат і сульфат-іонів, що перевищує сумарну концентрацію катіонів кальцію і магнію, що у той же час є більш високою, ніж концентрація одного гідрогенкарбонат -іону:



До цього типу вод відносяться підземні води, а також води рік і озер малої і середньої мінералізації.

Для води третього типу характерна більш висока концентрація хлорид-іонів у порівнянні з іонами натрію і, отже, сумарна концентрація катіонів кальцію і магнію, що перевищує сумарну концентрацію гідрогенкарбонат і сульфат-іонів:



Води цього типу за звичай сильно мінералізовані. Четвертий тип вод характеризується відсутністю гідрогенкарбонат - йонів. Води цього типу є кислими і відносяться до класів хлоридних і сульфатних вод .

Класифікація О. А. Алекіна, хоч й розповсюджена в науці, є далеко не єдиною системою, що враховує хімічний склад природних розчинів, і містить в собі недоліки. Так, наприклад, у ній не враховується присутність в природних водах розчинних органічних сполук, загальна концентрація яких у воді річок і озер іноді досягає 100 мг/дм³. В основному це гумусові кислоти і їхні солі (продукти мікробіологічного розкладу рослинних і тваринних залишків), вуглеводні, феноли, білки, вуглеводи. Усього з осадових порід, ґрунтів виділено понад 500 органічних сполук. Багато в чому саме присутність органічних речовин обумовлює своєрідний колір природних вод водойм і річок. Однак основний процес в розчиненні органічних сполук в природних водах пов'язаний з процесом комплексоутворення, що має вплив на міграцію елементів.

Розглянута вище класифікація не враховує присутність розчинених газів. Кількість і природа розчиненого газу впливає на фізико-хімічні процеси, що протікають у природних водоймах.

Серед відомих класифікацій природних вод варто назвати системи, розроблені В. І. Вернадским і А. І. Перельманом. Так, класифікація природних вод, розроблена В. І. Вернадским, є, мабуть, однієї з найдетальніших. Усі природні води, по В. І. Вернадскому, варто розділити на три групи: води у твердому стані, води в газоподібному стані, рідкий стан природної води.

У межах груп він намітив розподіл на класи, «царства», «підцарства», сімейства і види, В. І. Вернадський виділив 480 видів вод, але писав, що їх може бути і значно більше (до 1500 видів).

2.3. Хіміко-екологічний моніторинг природних вод

Для цілісного уявлення про поведінку речовин в природному середовищі необхідний моніторинг.

Моніторинг – система спостереження, управління і контролю за станом навколишнього середовища. Він складається з трьох ступенів: спостереження, оцінки стану та прогнозу можливих змін. Назва “моніторинг” походить від латинського слова “монітор”, що означає “той, що дивиться вперед”, “попереджуючий”. Управління станом навколишнього середовища потребує контролю за його змінами, на основі яких можливо не допустити погіршення його якості.

Розрізняють чотири основні рівні моніторингу навколишнього середовища: глобальний, національний, регіональний, локальний. Кожен з них визначається своїми розмірами. Наприклад, глобальний моніторинг – це служба спостереження за рівнем забруднення тих чи інших елементів біосфери і за порушеннями екологічної рівноваги в межах всієї планети. Регіональний моніторинг пов’язаний зі спостереженнями в рамках лише конкретного регіону, локальний – в межах певного об’єкту навколишнього середовища.

Моніторинг водного об’єкту. Моніторинг водного об’єкту проводять блоками, за схемою: спостереження, моделювання, оцінка даних, прогнозування.

Блок “спостереження”. Для організації моніторингу водного об’єкту необхідно, перш за все, правильно організувати спостереження. Правильно відібрана навіть одна проба води корисніша, ніж результати багатьох непередуманих і теоретично не обґрунтованих аналізів.

На водному об’єкті встановлюють пункти контролю – місця на водоймі чи водогоні, в яких проводять комплекс робіт для одержання даних про якість води. Пункт контролю організовується на основі результатів санітарного огляду водного об’єкту и попереднього обстеження (етапи 1, 2, 3 на рис. 1). Періодичність відбору проб, програма дослідження, показники, які вимірюються на водному об’єкті, визначаються категорією пункту контролю (I, II, III, IV категорії). Показники одержують за допомогою хімічного, фізико-хімічного аналізу проб за існуючими методиками.

Отримані показники необхідно оцінити. Перед оцінкою даних можна побудувати модель стану об’єкту для виявлення реальних форм знаходження забруднюючих речовин в природі.

Блок “Моделювання стану водного об’єкту”. Вивчаючи складні об’єкти, такі, як природні води, дуже важко врахувати всі фактори, які впливають на поведінку забруднюючих шкідливих речовин: деякі з них є більш важливими, а деякими можна знехтувати. При цьому найбільш

дієвим способом являється побудова математичної моделі водного об'єкта.

Побудова моделі дозволяє одержати дані про форми існування компонентів в природі, тоді як експериментальні дослідження форм існування компонентів у природних об'єктах мають значні труднощі. Знання реальних форм знаходження компонентів в природних водах дозволяє правильно оцінити міру шкоди, нанесеної навколишньому середовищу. Наприклад, дуже часто нормується одна форма знаходження компонента, наприклад Hg^{2+} -іони, а реально є друга – CH_3Hg^+ -іони, більш токсична.

Модель – це такий матеріальний чи уявно представлений об'єкт, який в процесі дослідження заміщує об'єкт-оригінал, зберігаючи деякі важливі для даного дослідження його риси. Побудова моделі виконується за визначеними законами, за якими функціонує змодельований об'єкт. Модель створюється з метою – знайти відповіді на необхідні питання про змодельований об'єкт.

Блок “Оцінка даних”. Для оцінки даних вибрані стандарти якості, що визначають стан водного об'єкту.

Існує три види стандартів якості вод (етап 1):

- 1) санітарно-гігієнічний (ГДК, ГДКр/г, ПДКмор., ЛД₅₀, ППКт, ППКорг, ППКс.р.в., ІЗС, ІЗ, ІЗВ);
- 2) екологічні (ГДЕН, А, ГДВ);
- 3) допоміжні (закони, правила).

Основні критерії якості об'єктів навколишнього середовища – гранично допустимі концентрації (ГДК) забруднюючих речовин, затверджені Міністерством охорони здоров'я.

ГДК речовини в воді – це максимальна концентрація, яка не впливає прямо чи опосередковано на стан здоров'я теперішнього чи наступного покоління людей при дії на організм і не погіршує гігієнічні умови водокористування. ГДК не характеризує екологічний стан водоймищ, а тільки регламентує вміст забруднюючих речовин тільки в тих водоймах, що використовуються для господарсько-харчових і культурно-побутових цілей.

ГДК р/г (рибогосподарська ГДК) – це характеристика водойм як бази для організації рибоводства і риболовлі. При визначенні ГДК р/г проводяться спеціальні дослідження, які включають оцінку впливу речовини на процеси самоочищення води, первинного утворення органічної речовини і на життєдіяльність окремих видів гідробіонтів.

ГДК мор. (морська чи біогеохімічна ГДК) створена для оцінки вмісту в морському середовищі важких і перехідних металів, які одночасно бувають і природного і антропогенного походження.

ЛД₅₀ – летальна доза речовини, доза, яка викликає смерть 50% піддослідних організмів.

ППК_т – підпорогова концентрація (максимальна недіюча концентрація) речовини, яка визначається за санітарно-токсикологічних ознаках при попаданні речовини в організм з водою.

ППК_{орг} – підпорогова концентрація речовини в водоймищі, що розраховується за органолептичним показниками (запах, присмак).

ППК_{с.р.в.} – підпорогова концентрація речовини, яка не впливає на санітарний режим водоймища (загальносанітарна ознака, яка оцінює зміни інтенсивності процесу біохімічного окиснення органічної речовини під впливом промислових і побутових забруднень).

При сумісній наявності у воді декількох компонентів для комплексної оцінки забрудненості води на основі ГДК існує декілька інтегральних показників, які розраховуються за затвердженими методиками: індекс загальносанітарного стану (ІЗС), індекс забруднюваності води (ІЗВ).

В цілому система контролю якості навколишнього середовища на основі ГДК й інших показників не враховує багатьох факторів: накопичення забруднюючих речовин водними організмами, кислотність середовища, розчинений кисень, комплекс органічних речовин тощо. Тому останнім часом користуються більш сучасними екологічними показниками.

ГДЕН (гранично допустиме екологічне навантаження) введена Ю.А. Израєлем як результат комплексного підходу до регулювання якості природного середовища. Екосистема вважається стійкою (нормально функціонуючою) у випадку не перевищення ГДЕН, яке розраховується з врахуванням різних факторів. Для визначення ГДЕН необхідний всебічний аналіз природного середовища.

A_i (асиміляційна ємність за даною забруднюючою речовиною i чи сумою забруднюючих речовин для екосистеми) – це максимальний вміст такої кількості забруднюючих речовин, які за одиницю часу можуть бути накопичені, зруйновані, трансформовані (біологічними і хімічними перетвореннями) і виведені за рахунок процесу дифузії, чи будь-якого іншого переносу, за межі об'єму екосистеми без порушення її нормального функціонування. A_i можна розрахувати за формулою:

$$A_i = K_i \cdot \frac{V}{t_i} \cdot \dot{c}_i$$

де K_i – коефіцієнт запасу, що відтворює екологічні умови протікання процесу забруднення; t_i – час перебування забруднюючої речовини; \dot{c}_i – середнє значення концентрації забруднюючої речовини; V – об'єм екосистеми.

Цю формулу можна використовувати, якщо $\dot{c}_i = c_{0i}$ (c_{0i} – критична концентрація забруднюючої речовини).

ГДЕН розраховується через асиміляційний об'єм, а при стаціонарному режимі забруднення водоймища ГДЕН буде рівний асиміляційній ємкості.

ГДВ (гранично допустимий викид забруднюючих речовин у навколишнє природне середовище) – це маса речовини в стічних водах, максимально допустима для викиду в даному пункті водного об'єкту за одиницю часу з метою збереження норм якості води в контрольному пункті. ГДВ встановлюється з врахуванням ГДК забруднюючих речовин і розподілення маси викинутих речовин між водокористувачами, які викидають стічні води. Значення ГДВ розраховується як добуток максимального годинного викиду стічних вод q ($\text{м}^3/\text{год}$) на допустиму концентрацію забруднюючих речовин, які містяться у воді, $c_{ГДК}$ ($\text{г}/\text{м}^3$) за формулою:

$$ГДВ = q \cdot c_{ГДК}$$

Санітарний стан водного об'єкта є допустимим, якщо

$$\frac{c_i}{ГДК_i} \leq 1,$$

Де c_i – концентрація забруднюючої речовини; $ГДК_i$ – гранично допустима концентрація забруднюючої речовини.

При сумісній наявності у воді декількох забруднювачів, які володіють сумарною дією по відношенню до людини, для оцінки стану водного об'єкта використовують формулу:

$$\sum_{i=1}^n \frac{c_i}{ГДК_i} \leq 1.$$

Якщо оцінка стану проводиться за екологічними стандартами, то фактичний викид забруднюючих речовин не повинен перевищувати екологічні показники (ГДЕН, A_i , ГДВ).

Блок “Прогнозування”. Вивчаючи даний блок, можна отримати відповіді на питання: Які тенденції розвитку стану водного середовища? Що потрібно прийняти для того, щоб запобігти небажаним явищам чи, навпаки, сприяти реалізації можливостей, які покращують стан водного об'єкта?” Відповіді на ці питання – основа для прийняття регулюючих рішень.

Прогнозування формує уяву про можливе майбутнє, здійснює пошук шляхів розв'язання різноманітних проблем. На основі прогнозу розробляють план, в якому вказують послідовність виконання робіт. На основі плану створюють програму, назначають конкретних людей і організації, на які покладається виконання прийнятих рішень. Потім здійснюють контроль за результатами виконання прийнятих програм.

2.4. Хімічний склад вод

На планеті є величезна кількість води, з якої 97,4% за масою становлять морські та океанічні води. Понад 71% поверхні Землі вкрито водою. Однак ніколи і ніде вода у природі не буває чистою через те, що вона є найкращим розчинником. Хімічні інгредієнти природних вод поділяються на п'ять основних груп:

- 1) Розчинені гази – O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 тощо.
- 2) Головні йони (сольові компоненти) – HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .
- 3) Біогенні сполуки – NH_4^+ -, NO_2^- -, NO_3^- -йони, азот органічний ($N_{орг}$), фосфати та поліфосфати, фосфор органічний ($P_{орг}$), силікати, ферум (II,III).
- 4) Мікроелементи – Mn, Cu, Zn, Co, Mo (біоелементи), Ni, Cr, Cd, Pb, Hg, F та інші компоненти (неорганічні промислові забруднювачі).
- 5) Органічні речовини - білки, аміни, амінокислоти, карбонові та оксикарбонові кислоти, складні ефіри, гумусові та фульвокислоти, вуглеводні, жири, карбонільні сполуки, спирти, нафтопродукти, пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) та інші органічні сполуки природного та антропогенного походження.

**Загальні та сумарні показники
вмісту природних та антропогенних компонентів,
що застосовуються при спостереженнях
за забрудненням і станом водних систем**

• Мінералізація

Сумарний вміст всіх знайдених при хімічному аналізі води мінеральних речовин; звичайно виражається в mg/dm^3 (до 1000 більше mg/dm^3). Мінералізація природних вод, що визначає їхню питому електропровідність, змінюється в широких межах. Більшість рік має мінералізацію від декількох десятків міліграмів у літрі до декількох сотень. Їхня питома електропровідність варіює від 30 $mcSm/cm$ до 1500 $mcSm/cm$. Мінералізація підземних вод і солоних озер змінюється в інтервалі від 40-50 mg/dm^3 до 650 г/кг (щільність у цьому випадку вже значно відрізняється від одиниці). Питома електропровідність атмосферних осадів (із мінералізацією від 3 до 60 mg/dm^3) складає 20-120 $mcSm/cm$.

Багато виробництв, сільське господарство, підприємства питного водопостачання пред'являють визначені вимоги до якості вод, зокрема, до мінералізації, тому що води, що містять велику кількість солей, негативно впливають на рослинні і тваринні організми, технологію виробництва і якість продукції, викликають утворення накипів на стінках котлів, корозію металевих конструкцій, засолення ґрунтів.

Класифікація природних вод за мінералізацією

Категорія вод	Мінералізація, г/дм ³
Ультра прісні	< 0.2
Прісні	0.2 - 0.5
Води з підвищеною мінералізацією	0.5 - 1.0
Солонуваті	1.0 - 3.0
Солоні	3 – 10
Води підвищеної солоності	10 – 35
Ропа	> 35

Відповідно гігієнічних вимог до якості питної води сумарна мінералізація не повинна перевищувати розміри 1000 мг/дм³. За узгодженням із органами санепіднагляду для водопроводу, що подає воду без відповідної обробки (наприклад, з артезіанських свердловин), припускається збільшення мінералізації до 1500 мг/дм³.

- **Електропровідність**

Електропровідність - це чисельне вираження спроможності водяного розчину проводити електричний струм. Електрична провідність природної води залежить в основному від концентрації розчинених мінеральних солей і температури. Природні води являються в основному розчинами сумішей сильних електролітів. Мінеральну частину води складають йони Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Цими йонами й обумовлюється електропровідність природних вод. Присутність інших йонів, наприклад, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, NO³⁻, HPO⁴⁻, H₂PO⁴⁻ не значною мірою впливає на електропровідність, якщо ці йони не містяться у воді у значних кількостях (наприклад, нижче випусків виробничих або господарсько-побутових стічних вод). За значеннями електропровідності природної води можна приблизно судити про мінералізацію води за допомогою попередньо встановлених залежностей. Ускладнення, що виникають при оцінці сумарного вмісту мінеральних речовин (мінералізації) по питомій електропровідності пов'язані з: неоднаковою питомою електропровідністю розчинів різноманітних солей; підвищенням електропровідності зі збільшенням температури.

Нормовані розміри мінералізації приблизно відповідають питомій електропровідності 2 мСм/см (1000 мг/дм³) і 3 мСм/см (1500 мг/дм³) у випадку як хлоридної (у перерахунку на NaCl), так і карбонатної (у перерахунку на CaCO₃) мінералізації.

Розмір питомої електропровідності слугує приблизним показником їхньої сумарної концентрації електролітів, головним чином, неорганічних, і використовується в програмах спостережень за станом водяного

середовища для оцінки мінералізації вод. Питома електропровідність - зручний сумарний індикаторний показник антропогенного впливу.

- **Температура**

Температура води у водоймі є результатом декількох процесів, що одночасно протікають, таких як сонячна радіація, випаровування, теплообмін з атмосферою, перенос тепла течіями, турбулентним перемішуванням вод та ін. Звичайно прогрівання води відбувається зверху вниз. Річний і добовий хід температури води на поверхні і глибинах визначається кількістю тепла, що надходить на поверхню, а також інтенсивністю і глибиною перемішування. Добові коливання температури можуть складати декілька градусів і звичайно проникають на невеличку глибину. На мілководді амплітуда коливань температури води близька до перепаду температури повітря.

У вимогах до якості води водойм, що використовуються для купання, спорту і відпочинку, зазначено, що літня температура води в результаті спуска стічних вод не повинна підвищуватися більш, ніж на 3°C у порівнянні із середньомісячною температурою самого спекотного місяця року за останні 10 років. У водоймах рибогосподарського призначення припускається підвищення температури води в результаті спуска стічних вод не більше, ніж на 5°C у порівнянні з природною температурою.

Температура води - найважливіший чинник, що впливає на фізичні, хімічні, біохімічні і біологічні процеси, що протікають у водоймі від якого значною мірою залежать кисневий режим та інтенсивність процесів самоочищення. Значення температури використовують для обчислення ступеня насичення води киснем, різноманітних форм лужності, стани карбонатно-кальцієвої системи, при багатьох гідрохімічних, гідробіологічних, особливо лімнологічних дослідженнях, при вивченні теплових забруднень.

- **Зважені речовини (грубодисперсні домішки)**

Зважені тверді речовини, що присутні у природних водах, складаються з часток глини, піску, мулу, суспендованих органічних і неорганічних речовин, планктону й інших мікроорганізмів. Концентрація зважених часток пов'язана із сезонними факторами і з режимом стоку і залежить від танення снігу, порід, що складають річище, а також від антропогенних факторів, таких як сільське господарство, гірські розробки і т.п.

Зважені частки впливають на прозорість води та проникнення в неї світла, на температуру, розчинені компоненти поверхневих вод, адсорбцію токсичних речовин, а також на склад і розподіл відкладень і на

швидкість утворення осадів. Вода, у якій багато зважених часток, не підходить для рекреаційного використання з естетичних розумінь.

Відповідно вимог до складу і властивостей води водних об'єктів у пунктах господарсько-питного і культурно-побутового призначення вміст зважених речовин у результаті спуска стічних вод не повинен збільшуватися відповідно більш ніж на 0,25 мг/дм³ і 0,75 мг/дм³.

Визначення кількості зважених часток важливо проводити при контролі процесів біологічного і фізико-хімічної обробки стічних вод і при оцінці стану природних водойм. Грубодисперсні домішки визначають гравіметричним методом після їхнього відділення шляхом фільтрування крізь фільтр "синя стрічка" (переважно для проб із прозорістю менше 10 см).

• Органолептичні спостереження

Метод визначення стану водного об'єкта шляхом безпосереднього його огляду. При органолептичних спостереженнях особлива увагу звертають на явища, незвичні для даної водойми або водотоку: загибель риби й інших водяних організмів, рослин, що свідчить часто про його забруднення, виділення пухирців газу з донних відкладень, поява підвищеної каламутності, стороннього кольору, запаху, цвітіння води.

Запах -

Властивість води викликати в людини і тварин специфічне подразнення слизової оболонки носових порожнин. Запах води характеризується **видами** і **інтенсивністю запаху**. (таблиці 2.2). Інтенсивність запаху води вимірюється в балах. Запах води викликають легкі речовини, що пахнуть, і надходять у воду в результаті процесів життєдіяльності водяних організмів, при біохімічному розкладанні органічних речовин, при хімічній взаємодії компонентів, що містяться у воді, а також із промисловими, сільськогосподарськими і господарсько-побутовими стічними водами.

На запах води впливають склад речовин, температура, значення рН, ступінь забруднення водяного об'єкта, біологічна обстановка, гідрологічні умови і тощо.

Таблиця 2.2

Класифікація видів запахів

Скорочення	Класифікація запаху	Приклади або можливе джерело походження запаху
<i>A</i>	духмяний або пряний	камфора, гвоздика, лаванда, лимон

<i>Ae</i>	огірковий	Senura
<i>B</i>	бальзамічний або квітковий	герань, ірис, ваніль
<i>Bg</i>	гераневий	Asterionella
<i>Bn</i>	настурцевий	Aphanizomaenon
	солодкуватий	Coelosphaerium
	фіалковий	Mallomonas
<i>C</i>	хімічний	промислові стічні води або хімічна обробка
<i>З</i>	хлорний	вільний хлор
<i>Ch</i>	вуглеводневий	стоки нафтоочисних заводів
<i>Cm</i>	лікарський	феноли і йодоформ
<i>D</i>	сильно виражений неприємний	сірководень
<i>Df</i>	рибний	Uroglenopsis and Dinobryon
<i>Dp</i>	гнойовий	Anabaena
<i>Dz</i>	гнильний	застояні стічні води
<i>E</i>	землистий	сира земля
<i>G</i>	торф'яний	торф
	трав'янистий	лежана трава
<i>M</i>	затхлий	солома , що зопріває
<i>Mm</i>	цвілевий	сирий підвал
<i>V</i>	овочевий	корені овочів

Каламутність

Каламутність природних вод викликана присутністю тонко дисперсних домішок, зумовлених нерозчинними або колоїдними неорганічними й органічними речовинами різноманітного походження. Якісне визначення проводять описово: слабка опалесценція, опалесценція, слабка, помітна сильна каламуть.

Відповідно до гігієнічних вимог до якості питної води каламутність не повинна перевищувати 15 мг/дм³.

Каламутність води визначають турбідиметрично (за ослабленням світла, що проходить крізь пробу). Турбідиметричне визначення призначене для вод, що мають мінливий склад і форму тонкодисперсних

домішок. Без попереднього фільтрування проби турбідиметрично визначаються не тільки колоїдні, але і більш грубодисперсні частки.

• *Забарвлення*

Показник якості води, що характеризує інтенсивність забарвлення води й зумовлений вмістом забарвлених сполук; виражається в градусах платиново-кобальтової шкали. Визначається шляхом порівняння забарвленої випробуваної води з еталонами.

Забарвлення природних вод обумовлене головним чином присутністю гумусових речовин і сполук тривалентного заліза. Кількість цих речовин залежить від геологічних умов, водоносних горизонтів, характеру ґрунтів, наявності боліт і торфовищ в басейні ріки і тощо. Стічні води деяких підприємств також можуть створювати досить інтенсивне забарвлення води.

Забарвлення природних вод коливається від одиниць до тисяч градусів

Розрізняють "натуральний колір", обумовлений тільки розчиненими речовинами, і "вдаваний колір", викликаний присутністю у воді колоїдних і зважених часток, співвідношення між якими значною мірою визначається величиною рН води.

Гранично припустима величина забарвлення у водах, що використовується для питних цілей, складає 35 градусів за платиново-кобальтовою шкалою. Відповідно до вимог якості води в зонах рекреації забарвлення води не повинно виявлятися візуально в стовпчику висотою 10 см.

Значне забарвлення води погіршує її органолептичні властивості і має негативний вплив на розвиток водних рослинних і тваринних організмів у результаті різкого зниження концентрації розчиненого кисню у воді, що витрачається на окиснювання сполук феруму і гумусових речовин.

• *Прозорість*

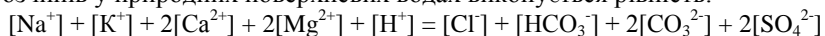
Прозорість (або світлопропускання) природних вод зумовлене їхнім кольором і каламутністю, тобто вмістом різноманітних забарвлених і зважених органічних і мінеральних речовин. Воду в залежності від ступеня прозорості умовно підрозділяють на прозору, що слабоопалесціє, опалесцентну, злегка каламутну, каламутну, сильно каламутну. Мірою прозорості слугує висота стовпа води, при якій можна спостерігати білу пластину визначених розмірів (диск Секкі), що опускається у водойму або розрізняти на білому папері шрифт визначеного розміру і типу (як правило, шрифт середньої товщини висотою 3,5 мм). Результати виражаються в сантиметрах із вказуванням засобу виміру.

Ослаблення з глибиною інтенсивності світла в каламутній воді, призводить до більшого поглинання сонячної енергії поблизу поверхні. Поява більш теплої води в поверхні зменшує перенос кисню з повітря у воду, знижує густину води, стабілізує стратифікацію. Зменшення потоку світла також знижує ефективність фотосинтезу і біологічної продуктивності водойми.

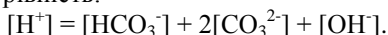
Визначення прозорості води - обов'язковий компонент програм спостережень за станом водних об'єктів. Збільшення кількості грубодисперсних домішок і каламутності характерно для забруднених і евтрофікованих водойм.

• Водневий показник рН

Відповідно до необхідності дотримання електронейтральності розчинів у природних поверхневих водах виконується рівність:

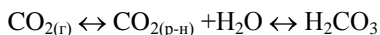


При відсутності процесів розчинення й утворення нових фаз йони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} не впливають на рН утворених розчинів. Кислотно-основна рівновага буде визначатися присутністю йонів HCO_3^- і CO_3^{2-} . Тому для більшості природних вод концентрація йонів гідрогену визначається вмістом гідрогенкарбонат- і карбонат-йонів. У цих розчинах при рН 7 буде існувати рівність:

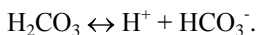


Неорганічні сполуки Карбону, що знаходяться у природних водах у вигляді похідних карбонатної кислоти, тісно взаємопов'язані один з одним і утворюють карбонатну систему.

У контакт з водою карбон(IV) оксид розчиняється до настання рівноваги:



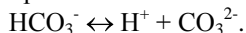
Карбонатна кислота дисоціює по першій стадії з утворенням йонів гідроген- і гідрогенкарбонат-йонів:



Константа рівноваги цього процесу дорівнює:

$$K_1 = a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

Дисоціація карбонатної кислоти по другій стадії протікає значно слабше і приводить до появи карбонат-йонів:



Константа дисоціації карбонатної кислоти по другій стадії має вигляд:

$$K_2 = a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-}.$$

Якщо відома сумарна активність компонентів карбонатної системи і рН розчину, завжди можна обчислити активність кожного з компонентів карбонатної системи. Для орієнтовних розрахунків зручно

використовувати розподільчу діаграму, що являє собою залежність вмісту в мольних частках компонентів карбонатної системи від величини рН розчину (Рис. 1). Метод побудови розподільчої діаграми, який є загальним для подібних систем.

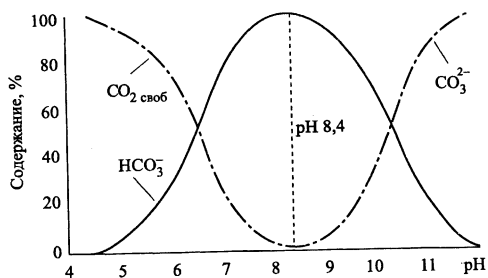


Рис. 2 . Залежність вмісту компонентів карбонатної системи від рН розчину.

Аналіз рівнянь, що описують процес розчинення карбон(IV) оксиду у воді, дозволяє вивести рівняння залежності концентрації йонів гідрогену у розчині від парціального тиску карбон(IV) оксиду у повітрі.

Константа дисоціації карбонатної кислоти по другій стадії приблизно на чотири порядки менша, ніж константа дисоціації по першій стадії, тому при оцінці впливу карбонатної кислоти на значення рН атмосферних опадів процес дисоціації по другій стадії можна не брати до уваги.

При дисоціації карбонатної кислоти по першій стадії концентрації гідрогенкарбонатів-йонів, що утворюються, і йонів гідрогену рівні між собою: $[H^+] = [HCO_3^-]$. Оскільки розглянутий розчин має низьку концентрацію йонів, можна прийняти, що коефіцієнти активності йонів H^+ і HCO_3^- йонів дорівнюють одиниці. Тому й активності цих йонів будуть рівні між собою, тоді:

$$K_1 = [H^+]^2/[H_2CO_3].$$

З огляду на малу частку недисоційованої карбонатної кислоти в розчині (не більш 1% суми концентрацій $CO_2 + H_2CO_3$) і значних труднощів поділу цих двох складових при експериментальному визначенні їх концентрацій у розчині, під концентрацією H_2CO_3 звичайно мають на увазі концентрацію розчиненого карбон(IV) оксиду, що відповідно до закону Генрі дорівнює:

$$[CO_2]_{p-n} = K_{r(CO_2)} P_{CO_2}. \quad (9)$$

де $[CO_2]_{p-n}$ - концентрація розчиненого карбон(IV) оксиду, моль/л; $K_{r(CO_2)}$ - константа Генрі для вуглекислого газу, моль/ (л · Па) або моль/(л · атм); P_{CO_2} - парціальний тиск карбон(IV) оксиду в повітрі (Па або атм).

З огляду на це:

$$K_I = [\text{H}^+]^2/[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2/[\text{CO}_2]_{\text{р-н}}; \text{ або}$$

$$K_I = [\text{H}^+]^2/(K_{r(\text{CO}_2)}P_{\text{CO}_2}).$$

З рівняння (10) легко вивести залежність концентрації йонів гідрогену у розчині від парціального тиску карбон(IV) оксиду в атмосферному повітрі:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(K_I K_{r(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2})}.$$

Звідси легко знайти рН розчину, що знаходиться в контакті з повітрям і містить карбон(IV) оксид:

$$pH = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \sqrt{K_I K_{r(\text{CO}_2)} P_{\text{CO}_2}}.$$

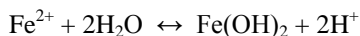
Необхідно відзначити, що підходи до оцінки значення рН при рівновазі для процесів розчинення таких газів, як, наприклад, CO_2 , SO_2 , NH_3 , у воді, що не містить інших домішок, є загальними. Тому запропоноване рівняння може бути використане для оцінки рН атмосферних опадів, коли в повітрі присутні карбон (IV) оксид, сульфур (IV) оксид, амоніак або інші гази й їхні суміші, оскільки у цьому випадку в розчині практично відсутні джерела домішок, здатних вплинути на розглянуті рівноваги.

Оцінки, проведені для розчинів, що утворюються при контакті з водою повіря, що містить 0,035% (за об'ємом) карбон (IV) оксиду і не містить інших кислих газів, показують, що рН утвореного розчину, буде дорівнювати 5,7. Оскільки такий вміст карбон (IV) оксиду відповідає середнім значенням, характерним останнім часом для атмосферного повітря, варто очікувати, що рН атмосферних опадів у випадку відсутності інших кислих газів і амоніаку буде рівний близько 5,7. У реальних умовах рН атмосферних опадів залежить від ступеня забруднення атмосферного повітря і змінюється як у меншу, так і у більшу сторони.

У деяких районах Землі переважають опади з рН < 5,7. Такі опади називають кислотними і часто вживається термін „кислотні дощі”. Основний внесок у кислотність таких опадів (до 80%) вносять сполуки Сульфуру, близько 15% приходить на сполуки Нітрогену і до 5% кислотності атмосферних опадів зв'язують зі сполуками Хлору.

Для поверхневих вод, що містять невеликі кількості карбон діоксиду, характерна лужна реакція. Зміни рН тісно пов'язані з процесами фотосинтезу (через споживання карбон діоксиду водною рослинністю). Джерелом гідроген йонів є також гумусові кислоти, що присутні в ґрунтах.

Гідроліз солей важких металів відіграє роль у зміні рН вод у тих випадках, коли у воду потрапляють значні кількості сульфатів заліза, алюмінію, міді й інших металів:



Значення рН у річкових водах звичайно варіює в межах 6,5 – 8,5, в атмосферних осадах 4,6 – 6,1, у болотах 5,5-6,0, у морських водах 7,9-8,3. Концентрація гідроген-йонів схильна до сезонних коливань. Зимом розмір рН для більшості річкових вод складає 6,8 - 7,4, влітку 7,4 – 8,2. рН природних вод визначається до деякої міри геологією водозбірного басейну.

Відповідно вимог до складу і властивостей води водойм пунктів питного водокористування, води водних об'єктів у зонах рекреації, а також води водойм рибогосподарського призначення величина рН не повинна виходити за межі інтервалу значень 6,5-8,5.

рН води - один із найважливіших показників якості вод. Значення концентрації гідроген-йонів має велике значення для хімічних і біологічних процесів, що відбуваються в природних водах. Від рН залежить розвиток і життєдіяльність водних рослин, сталість різноманітних форм міграції елементів, агресивна дія води на метали і бетон. рН води також впливає на процеси перетворення різноманітних форм біогенних елементів, змінює токсичність забруднюючих речовин.

У водоймі можна виділити декілька етапів процесу її закислення:

1. на першому етапі рН практично не змінюються (карбонат-йони встигають цілком нейтралізувати H^+ -йони). Так продовжується доти, поки загальна лужність у водоймі не впаде приблизно в 10 разів до величини менше за $0,1 \text{ моль/дм}^3$.
2. на другій стадії закислення водойми рН води звичайно не піднімається вище 5,5 впродовж усього року. Про такі водойми говорять, як про помірно кислі. На цьому етапі закислення відбуваються значні зміни у видовому складі живих організмів.
3. на третьому етапі закислення рН водойм стабілізується на значеннях $pH < 5$ (звичайно $pH = 4.5$), навіть якщо атмосферні опади мають більш високі значення рН. Це пов'язано з присутністю гумусових речовин і сполук алюмінію у водоймах та ґрунтовому прошарку.

Таблиця 2.3

Види природних вод в залежності від рН

Сильно кислі води	$pH < 3$	результат гідролізу солей важких металів (шахтні і рудні води)
Кислі води	$pH = 3...5$	надходження у воду вугільної кислоти, фульвокислот та інших органічних кислот у результаті розкладання органічних речовин

Слабокислі води	pH = 5...6.5	присутність гумусових кислот у ґрунті і болотних водах (води лісової зони)
Нейтральні води	pH = 6.5...7.5	наявність у водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Слабколуужні води	pH = 7.5...8.5	те ж
Луужні води	pH = 8.5...9.5	присутність Na_2CO_3 або NaHCO_3
Сильно луужні води	pH > 9.5	те ж

• Окисно-відновний потенціал (E_h)

Міра окисно-відновної хімічної активності елементів або їх сполук в оборотних хімічних процесах, пов'язаних із зміною заряду йонів у розчинах. Значення окисно-відновних потенціалів виражаються у вольтах (мілівольтах). Окисно-відновний потенціал будь-якої оборотної системи визначається за формулою

$$E_h = E_0 + (0,058/n) \lg(Ox/Red) \text{ при } t = 20^\circ\text{C}$$

де E_h - окисно-відновний потенціал середовища;

E_0 - нормальний окисно-відновний потенціал, при якому концентрації окисненої і відновленої форм рівні між собою;

Ox - концентрація окисненої форми;

Red - концентрація відновленої форми;

n - число електронів, що приймають участь у процесі.

У природній воді значення окисно-відновного потенціалу (E_h) коливаються від - 400 до + 700 мВ, визначається всією сукупністю у ній окисних і відновних процесів, що проходять і в умовах рівноваги та характеризує водне середовище відразу щодо всіх хімічних сполук здатних до окиснення відновлення.

Вивчення редокс-потенціалу дозволяє виявити природні середовища, в яких можливо існування хімічних елементів зі змінними ступенями окиснення, а також виділити умови, при яких можлива міграція металів.

Розрізняють декілька основних типів геохімічних станів за цим показником у природних водах:

1. **окиснювальну** - що характеризується значеннями $E_h > + (100 - 150)$ мВ, присутністю вільного кисню, а також цілого ряду елементів у вищій ступенях окиснення (Fe^{+3} , Mo^{+6} , As^{+5} , V^{+5} , U^{+6} , Si^{+4} , Cu^{+2} , Pb^{+2});

2. **перехідну окисно-відновну** - обумовлену розмірами $E_h + (0 - 100)$ мВ, хитливим геохімічним режимом зі змінним вмістом дигідроген сульфіді і кисню. У цих умовах протікає як слабе окислювання, так і слабе відновлення цілого ряду металів;

3. **відновну** - що характеризується значеннями $E_h < 0$. У підземних водах присутні метали у низьких ступенях окиснення (Fe^{+2} , Mn^{+2} , Mo^{+4} , V^{+4} , U^{+4}), а також дигідроген сульфід.

У незабруднених поверхневих водах значення E_h та pH змінюються, як правило, симбатно, що впливає на стан та реакційну здатність багатьох інгредієнтів. Так, при підвищенні E_h та pH води неорганічний нітроген зв'язується переважно в йони NO_3 , сульфур – в SO_4^{2-} , а манган та ферум (III) утворюють тверді сполуки MnO_2 та $Fe(OH)_3$ або комплекси з неорганічними лігандами. Навпаки, при зниженні E_h та pH води неорганічний нітроген переходить в йони NH_4^+ , сульфур – в HS^- , а домінуючими формами мангану та феруму стають йони Mn^{2+} -йони і Fe^{3+} -йони та їхні комплекси з неорганічними та органічними лігандами.

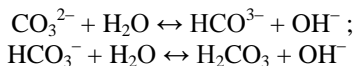
• **Кислотність**

Кислотністю називають вміст у воді речовин, що вступають у реакцію з гідроксид йонами. Витрата гідроксид-йонів відбиває загальну кислотність води. У звичайних природних водах кислотність в більшості випадків залежить тільки від вмісту вільного карбон діоксиду. Природну частину кислотності створюють також гумінові й інші слабкі органічні кислоти і катіони слабких основ (йони амонію, ферум(III), алюмінію, органічних основ). У цих випадках pH води не буває нижча за 4.5.

У забруднених водоймах може міститися велика кількість сильних кислот або їхніх солей за рахунок скидання промислових стічних вод. У цих випадках pH може бути нижчим 4,5. Частина загальної кислотності, що знижує pH до розмірів $<4,5$, називається вільною.

• **Лужність**

Під лужністю природних або стічних розуміють спроможність деяких їхніх компонентів зв'язувати еквівалентну кількість сильних кислот. Лужність обумовлена наявністю у воді аніонів слабких кислот (карбонатів, гідрогенкарбонатів, силікатів, боратів, сульфідів, гідрогенсульфідів, сульфідів, гідрогенсульфідів, аніонів гумінових кислот, фосфатів) - їхня сума називається **загальною лужністю**. Через незначну концентрацію більшості йонів крім карбонат- та гідроген- карбонат, загальна лужність води звичайно визначається тільки аніонами вугільної кислоти (карбонатна лужність). Аніони, гідролізують і утворюють гідроксид йони:



Лужність визначається кількістю сильної кислоти, необхідної для нейтралізації 1 dm^3 води. Лужність більшості природних вод визначається

тільки гідрогенкарбонатами кальцію і магнію, рН цих вод не перевищує 8.3.

Визначення лужності корисно при дозуванні хімічних речовин, необхідні при обробці вод для водопостачання, а також при реагентному очищенні деяких стічних вод. Визначення лужності при надлишкових концентраціях лужноземельних металів важливо при встановленні придатності води для іригації. Разом зі значеннями рН значення лужності води використовують для розрахунку вмісту карбонатів і балансу карбонатної кислоти у воді.

• Кисень

Розчинений кисень знаходиться в природній воді у вигляді молекул O_2 . На його вміст у воді впливають дві групи протилежно спрямованих процесів: одні збільшують концентрацію кисню, інші зменшують її. До першої групи процесів, що збагачують воду киснем, варто віднести:

1. процес абсорбції кисню з атмосфери;
2. виділення кисню водною рослинністю в процесі фотосинтезу;
3. надходження у водойми з дощовими і сніговими водами, що зазвичай пересичені киснем.

Абсорбція кисню з атмосфери відбувається на поверхні водного об'єкта. Швидкість цього процесу підвищується зі зниженням температури, із підвищенням тиску і зниженням мінералізації. Аерація - збагачення глибинних прошарків води киснем відбувається в результаті перемішування водних мас, у тому числі за рахунок вітру, вертикальної температурної циркуляції.

Фотосинтетичне виділення кисню відбувається при асиміляції карбон діоксиду водною рослинністю (прикріпленими, плаваючими рослинами і фітопланктоном). Процес фотосинтезу протікає тим сильніше, чим вище температура води, інтенсивність сонячного освітлення і більше біогенних (живильних) речовин (сполук P, N і тощо) у воді. Продукування кисню відбувається в поверхневому прошарку водойми, глибина якого залежить від прозорості води (для кожної водойми і сезону може бути різноманітною - від декількох сантиметрів - до декількох десятків метрів).

До групи процесів, що зменшують вміст кисню у воді, відносяться реакції споживання його на окиснення органічних речовин: біологічне (дихання організмів), біохімічне (дихання бактерій, витрата кисню при розкладанні органічних речовин) і хімічне (окиснення Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , NH_4^+ , CH_4 , H_2S). Швидкість споживання кисню збільшується з підвищенням температури, кількості бактерій та інших водних організмів і речовин, що піддаються хімічному і біохімічному окисненню. Крім того, зменшення вмісту кисню у воді може відбуватися внаслідок

виділення його в атмосферу з поверхневих прошарків і тільки в тому випадку, якщо вода при даній температурі і тиску виявиться пересиченою киснем.

У поверхневих водах вміст розчиненого кисню варіює в широких межах - від 0 до 14 мг/дм³ - і схильний до сезонних і добових коливань. Добові коливання залежать від інтенсивності процесів його продукування і споживання і можуть досягати 2,5 мг/дм³ розчинного кисню. У зимовий і літній періоди розподіл кисню носить характер стратифікації. Дефіцит кисню частіше спостерігається у водних об'єктах із високими концентраціями забруднюючих органічних речовин і в евтрофікованих водоймах, що містять велику кількість біогенних і гумусових речовин.

Концентрація кисню визначає розмір окисно-відновного потенціалу і значною мірою напрямок і швидкість процесів хімічного і біохімічного окиснення органічних і неорганічних сполук. Кисневий режим надає значний вплив на життя водойми. Мінімальний вміст розчиненого кисню, що забезпечує нормальний розвиток риби, складає біля 5 мг О₂/дм³. Зниження його до 2 мг/дм³ викликає масову загибель (замор) риби. Негативно позначається на стані водного населення і пересичення води киснем у результаті процесів фотосинтезу при недостатньо інтенсивному перемішуванні шарів води.

Відповідно вимог до складу і властивостей води водойм у пунктах питного і санітарного водокористування вміст розчиненого кисню в пробі, відібраної до 12 годин дня, не повинен бути меншим за 4 мг/дм³ у будь-який період року; для водойм рибогосподарського призначення концентрація розчиненого у воді кисню не повинна бути нижча 4 мг/дм³ у зимовий період (при льодоставі) і 6 мг/дм³ - у літній.

Визначення кисню в поверхневих водах включено в програми спостережень з метою оцінки умов існування гідробіонтів, у тому числі риби, а також як непряма характеристика оцінки якості поверхневих вод і регулювання процесу очищення стоків. Вміст кисню є суттєвим для аеробного дихання і є індикатором біологічної активності (тобто фотосинтезу) у водоймі.

Таблиця 2.4

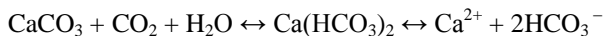
Рівень забруднення води і клас якості

Рівень забруднення води і клас якості	Розчинний кисень		
	літо, мг/дм ³	зима, мг/дм ³	% насичення
Дуже чисті, I	9	14-13	95
Чисті, II	8	12-11	80
Помірно забруднені, III	7-6	10-9	70
Забруднені, IV	5-4	5-4	60
Брудні, V	3-2	5-1	30

Дуже брудні, VI	0	0	0
-----------------	---	---	---

• Кальцій

Головними джерелами надходження Кальцію в поверхневі води є процеси хімічного вивітрювання і розчинення мінералів, насамперед вапняків, доломітів, гіпсу, що містять кальцій, силікати й інші осадові і метаморфічні породи. Процес розчинення відбувається за схемою:



Розчиненню сприяють мікробіологічні процеси розкладання органічних речовин, що супроводжуються зниженням рН.

Значні кількості Кальцію виносяться зі стічними водами силікатної, металургійної, скляної, хімічної промисловості зі стоками сільськогосподарських угідь, особливо при використанні мінеральних добрив, що містять кальцій.

Характерною властивістю Кальцію є здатність утворювати в поверхневих водах досить стійкі пересичені розчини CaCO_3 . Йонна форма (Ca^{2+}) характерна тільки для мало мінералізованих природних вод. Відомі досить стійкі комплексні сполуки кальцію з органічними речовинами, що містяться у воді. У деяких мало мінералізованих забарвлених водах до 90-100% йонів кальцію можуть бути пов'язані з гумусовими кислотами.

У річкових водах вміст Ca^{2+} -йонів рідко перевищує 1 г/дм³. Зазвичай його вміст значно нижчий. Вміст Ca^{2+} -йонів в поверхневих водах схильний до помітних сезонних коливань. У період зниження мінералізації (весна) йонам кальцію належить переважна роль, що пов'язано з легкістю вилугування розчинних солей кальцію з поверхневого прошарку ґрунтів і порід. ГДК у воді Кальцію складає 180 мг/дм³.

Досить жорсткі вимоги до вміст Кальцію подаються до вод, що живлять парові установки, оскільки з карбонатів, сульфатів і ряду інших аніонів кальцій утворює тривкі накипи. Дані про вміст кальцію у водах необхідні також при вирішенні питань, пов'язаних із формуванням хімічного складу природних вод, їхнім походженням, а також при дослідженні карбонатно-кальцієвої рівноваги.

• Магній

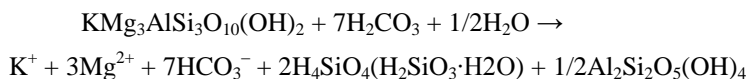
У поверхневій воді магній надходить в основному за рахунок процесів хімічного вивітрювання і розчинення доломітів, мергелів й інших мінералів. Значні кількості магнію можуть надходити у водяні об'єкти зі стічними водами металургійних, силікатних, текстильних та інших підприємств. У річкових водах вміст магнію звичайно коливається від декількох одиниць до десятків міліграмів у 1 дм³. Вміст магнію в

поверхневих водах схильний до помітних коливань: як правило, максимальні концентрації спостерігаються в межений період, мінімальні - у період паводків. ГДК Mg^{2+} - йонів складає 40 мг/дм³.

- **Силіцій**

Силіцій є постійним компонентом хімічного складу природних вод. Цьому сприяє на відміну від інших компонентів поширеність сполук кремнію в гірських породах, і тільки мала розчинність останніх пояснює малий вміст силіцію у воді.

Головним джерелом сполук силіцію в природних водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення мінералів, що містять Силіцій, наприклад алюмосилікати:



Значні кількості Силіцію надходять у природні води в процесі відмирання наземних і водних рослинних організмів, з атмосферними опадами, а також із стічними водами підприємств, що роблять керамічні, цементні, скляні виробы, силікатні фарби, кремнійорганічні каучуки і тощо.

Форми сполук, у яких знаходиться Силіцій у розчині дуже різноманітні і змінюються в залежності від мінералізації, складу води і значень рН. Частина Силіцію знаходиться в розчиненому стані у вигляді силікатної кислоти і полісилікатних кислот:



Таблиця 2.5

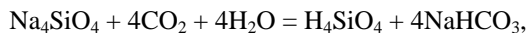
Співвідношення форм похідних силікатної кислоти у воді в залежності від значень рН ($K_1 = 1.41 \cdot 10^{-10}$)

Форма	рН			
	7	8	9	10
$[H_4SiO_4]$	99.9	98.6	87.7	41.5
$[H_3SiO_4]^-$	0.1	1.4	12.3	58.5

Полісилікатні кислоти мають перемінний склад типу $mSiO_2 \cdot nH_2O$, де m і n - цілі числа. Крім того, Силіцій міститься в природних водах у вигляді колоїдів типу $xSiO_2 \cdot yH_2O$.

Концентрація Силіцію у річкових водах коливається звичайно від 1 до 20 мг/дм³; у підземних водах його концентрація зростає від 20 до 30 мг/дм³, а в гарячих термальних водах вміст Силіцію може досягати сотень міліграмів у 1 дм³. Порівняно малий вміст Силіцію у поверхневих водах,

що поступаються розчинності силіцій діоксиду (125 мг/дм³ при 26°C, 170 мг/дм³ при 38°C), вказує на наявність у воді процесів, що зменшують його концентрацію. До них треба віднести споживання Силіцію водними організмами, багато які будують свій скелет із Силіцію, наприклад діатомові водорості. Крім того, силікатна кислота як більш слабка витісняється з розчину карбонатною кислотою:



що сприяє нестійкості Силіцію в розчині і схильність силікатної кислоти за певних умов переходити в гель.

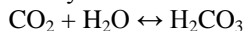
Режим Силіцію в поверхневих водах до деякої міри подібний із режимом сполук Нітрогену і Фосфору, проте Силіцій ніколи не лімітує розвиток рослинності.

ГДК Силіцію у воді дорівнює 10 мг/дм³.

- **Карбон**

- Карбон діоксид*

Карбон діоксид міститься у воді в основному у виді розчинених молекул CO₂ і лише мала частина його (близько 1%) при взаємодії з водою утворить карбонатну кислоту:

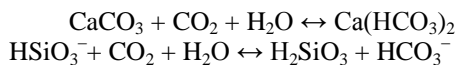


Карбон діоксид, гідрогенкарбонат- і карбонат-йони є основними компонентами карбонатної системи. У розчині між ними існує динамічна рівновага:



Співвідношення між компонентами значною мірою визначається значенням рН. При рН 4,5 і нижче з усіх компонентів карбонатної рівноваги у воді присутня тільки карбонатна вуглекислота. У інтервалі рН 6 - 10 гідрогенкарбонат-йони є основною формою похідних карбонатної кислоти (максимальний їх вміст при рН 8,3 – 8,4). При рН більше 10,5 головною формою існування карбонатної кислоти є карбонат - йони.

Головним джерелом надходження карбон діоксиду в природні води є процеси біохімічного розпаду органічних залишків, окиснення органічних речовин. Одночасно з процесами надходження значна частина карбон діоксиду споживається при фотосинтезі, а також витрачається на розчинення карбонатів і хімічне вивітрювання алюмосилікатів:

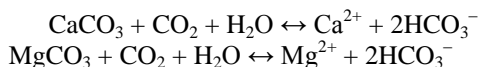


Зменшення вмісту карбон діоксиду у воді відбувається також у результаті його виділення в атмосферу.

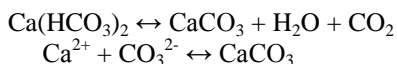
Концентрація карбон(IV) оксиду в природних водах коливається від декількох десятих часток до 3-4 мг/дм³, зрідка досягає 10-20 мг/дм³. Зазвичай навесні і влітку вміст карбон(IV) оксиду у водоймах знижується, а наприкінці зими досягає максимуму. Карбон(IV) оксид має винятково важливе значення для рослинних організмів (як джерело Карбону). У той же час підвищені концентрації CO₂ пригнічують розвиток тваринних організмів. При високих концентраціях CO₂ води стають агресивними стосовно металів і бетону в результаті утворення розчинних гідрогенкарбонатів, що порушують структуру цих матеріалів.

Карбонати

Основним джерелом гідрогенкарбонат- і карбонат-йонів у поверхневих водах є процеси хімічного вивітрювання і розчинення карбонатних порід типу вапняків, мергелів, доломітів, наприклад:



Деяка частина гідрогенкарбонат - йонів надходить з атмосферними осадами і ґрунтовими водами. Гідрогенкарбонат- і карбонат- йони виносяться у водойми зі стічними водами підприємств хімічної, силікатної, содової промисловості і т.д. У міру накопичення гідрогенкарбонат- і особливо карбонат-йонів останні можуть випадати в осад:



У річкових водах вміст гідрогенкарбонат- і карбонат-йонів коливається від 30 до 400 мг/дм³, в озерах - від 1 до 500 мг/дм³, у морській воді - від 100 до 200 мг/дм³, в атмосферних осадах - від 30 до 100 мг/дм³, у ґрунтових - від 150 до 300 мг/дм³, у підземних водах - від 150 до 900 мг/дм³.

• Нітроген загальний -

Нітроген загальний це сума мінерального й органічного Нітрогену в природних водах.

Сполуки, що містять Нітроген, знаходяться в поверхневих водах у розчиненому, колоїдному і зваженому стані та можуть під впливом багатьох фізико-хімічних і біохімічних чинників переходити з одного стана в інший.

Середній вміст загального Нітрогену в природних водах коливається в значних межах і залежить від трофності водного об'єкта: для оліготрофних змінюється звичайно в межах 0,3 – 0,7 мг/дм³, для мезотрофних – 0,7 – 1,3 мг/дм³, для евтрофікованих – 0,8 – 2,0 мг/дм³.

• Сума мінерального Нітрогену

Сума мінерального Нітрогену це сума амонійного, нітратного(III) і нітратного(V) Нітрогену.

Підвищення концентрації йонів амонію і нітратів(III) зазвичай вказує на нещодавнє забруднення водойм, у той час як збільшення вмісту нітратів(V) - на забруднення в попередній час. Всі форми Нітрогену, включаючи і газоподібну, спроможні до взаємних перетворень.

• Амоніак

У природній воді амоніак утворюється при розкладанні органічних речовин. ГДК амоніаку складає 40 мг/дм³, ГДК в.р - 0.08 мг/дм³ (лімітуюча ознака шкідливості – токсикологічна).

• Амоній-йони

Вміст йонів амонію в природних водах варіює в інтервалі від 10 до 200 мкг/дм³ у перерахунку на Нітроген. Присутність у незабруднених поверхневих водах йонів амонію пов'язано головним чином із процесами біохімічної деградації білкових речовин, дезамінування амінокислот, розкладання сечовини під дією уреаз. Основними джерелами надходження йонів амонію у водні об'єкти є тваринницькі ферми, господарсько-побутові стічні води, поверхневий стік з сільгоспугідь при використанні амонійних добрив, а також стічні води підприємств харчової, коксохімічної, лісохімічної і хімічної промисловості. У стоках промислових підприємств міститься до 1 мг/дм³ амонію, у побутових стоках - 2-7 мг/дм³, із господарсько-побутовими стічними водами в каналізаційні системи щодоби надходить до 10 г амонійного азоту (у розрахунку на одного мешканця).

При переході від олиготрофних до мезо- і евтрофним водоймам зростають як абсолютна концентрація йонів амонію, так і їхня частка в загальному балансі зв'язаного азоту.

Гранично допустима концентрація у воді водойм господарсько-питного і культурно-побутового водокористування встановлена в розмірі 2 мг/дм³ за Нітрогеном або 2,6 мг/дм³ у виді NH₄⁺ -йона

Присутність йонів амонію в концентраціях порядку 1 мг/дм³ знижує спроможність гемоглобіну риб зв'язувати кисень. Ознаки інтоксикації - порушення, судороги, риба метається по воді і вистрибує на поверхню. Механізм токсичної дії - порушення центральної нервової системи, поразка зябрового епітелію, гемоліз (розрив) еритроцитів. Токсичність амонію зростає з підвищенням рН середовища.

Підвищена концентрація йонів амонію може бути використана в якості індикаторного показника, що відбиває погіршення санітарного

стану водного об'єкту, процесу забруднення поверхневих і підземних вод, у першу чергу, побутовими і сільськогосподарськими стоками.

• *Нітрат(V)-йони*

Присутність нітрат(V)- йонів у природних водах пов'язано з:

1. внутрішніми процесами у водоймах - нітрифікації амонійних йонів за участю кисню під дією нітрифікуючих бактерій;

2. атмосферними опадами, що поглинають нітроген оксиди, які утворюються при атмосферних електричних розрядах, (концентрація нітратів в атмосферних опадах досягає 0,9 - 1 мг/дм³);

3. промисловими і господарсько-побутовими стічними водами особливо після біологічного очищення, коли їх концентрація у стоках досягає 50 мг/дм³;

4. стоком із сільськогосподарських угідь і зі стоками води зі зрошуваних полів, на яких застосовуються азотні добрива.

Головними процесами, спрямованими на зниження концентрації нітратів, є споживання їх денітрифікуючими бактеріям і фітопланктоном, що при недостатці кисню використовують кисень нітратів для окиснення органічних речовин. У поверхневих водах нітрати знаходяться в розчиненій формі. Концентрація нітратів у поверхневих водах схильна до сезонних коливань: мінімальна у вегетаційний період, вона збільшується у восени і досягає максимуму зимою, коли при мінімальному споживанні Нітрогену відбувається розклад органічних речовин і перехід Нітрогену з органічних форм у мінеральні. Амплітуда сезонних коливань може бути одним з показників евтрофікації водного об'єкта. З наростанням евтрофікації абсолютна концентрація нітратного Нітрогену і його частка в сумі мінерального Нітрогену зростають. У незабруднених підземних водах вміст нітрат(V)-йонів звичайно виражається сотими, десятими частками міліграма і рідше одиницями міліграмів у літрі. Підземні водоносні пласти більш схильні до нітратного забруднення, ніж поверхневі водойми (тому що відсутній споживач нітратів).

При тривалому вживанні питної води і харчових продуктів, що містять значні кількості нітратів (від 25 до 100 мг/дм³ за Нітрогеном), різко зростає концентрація метгемоглобіну в крові. Вкрай важко протікають метгемоглобінування в дітей (насамперед, штучно годуваних молочними сумішами, приготованими на воді з підвищеним - порядку 200 мг/дм³ - вмістом нітратів) і в людей, що страждають серцево-судинними захворюваннями. Особливо небезпечні ґрунтові води, що живлять криниці, оскільки у відкритих водоймах нітрати у значній мірі споживаються водними рослинами.

Поряд з описаними ефектами впливу значну роль грає той факт, що Нітроген - це один із першорядних біогенних (необхідних для життя) елементів. Саме цим обумовлене застосування сполук Нітрогену в якості

добрив, але, з іншого боку, із цим пов'язаний вплив винесеного із сільськогосподарських земель Нітрогену в розвиток процесів евтрофікації (неконтрольованого росту біомаси) водойм. Так, з одного гектара зрошуваних земель виноситься у водні системи 8-10 кілограм Нітрогену.

Гранично допустима концентрація у воді природних водойм та у водоймах господарсько-питного призначення (ГДК) встановлена в розмірі 10 мг/дм³ за Нітрогеном або 45 мг/дм³ у вигляді NO₃⁻ йону (лімітуючий показник шкідливості - санітарно-токсикологічний).

• *Нітрат(III)-йони*

Являють собою проміжний щабель у ланцюзі бактеріальних процесів окиснення йонів амонію до нітрат(V) - йонів (нітрифікація - тільки в аеробних умовах) і, навпаки, відновлення нітрат(V) - йонів до Нітрогену й амоніаку (денітрифікація - при нестачі кисню). Подібні окисно-відновні реакції характерні для станцій аерації, систем водопостачання і власне природних вод. Крім того, нітрат(III) – йони використовуються в якості інгібіторів корозії в процесах водопідготовки технологічної води і тому можуть потрапити у системи господарсько-питного водопостачання. Широко відомо також застосування нітритів для консервування харчових продуктів.

У поверхневих водах нітрат(III)- йони знаходяться в розчиненому виді. У кислих водах можуть бути присутніми незначні концентрації нітратної(III) кислоти (HNO₂) (не дисоційованої на йони). Підвищений вміст нітритів вказує на посилення процесів розкладання органічних речовин в умовах більш повільного окиснення NO₂⁻ - у NO₃⁻ йони, що вказує на забруднення водного об'єкта, тобто є важливим санітарним показником ^[3].

Сезонні коливання вмісту нітрат(III) - йонів характеризуються відсутністю їх зимою і появою навесні при розкладанні неживої органічної речовини. Найбільша концентрація нітритів спостерігається наприкінці літа, їхня присутність пов'язана з активністю фітопланктону (встановлена здатність діатомових і зелених водоростей відновлювати нітрат(V) - до нітрат(III) - йонів. Восени вміст нітратів(III) зменшується.

Гранично допустима концентрація нітрат(III) - йонів у воді водойм встановлена в розмірі 3,3 мг/дм³ у виді йона NO₂⁻ або 1 мг/дм³ у перерахунку на Нітроген нітрат(III) - йонів. Показник шкідливості - санітарно-токсикологічний.

Відповідно до вимог глобальної системи моніторингу стану навколишнього середовища (ГСМОС/GEMS) нітрат(III) – і нітрат(V) – йони входять до програми обов'язкових спостережень за складом питної води і є важливими показниками ступеня забруднення і трофічного статусу природних водойм.

- **Фосфор загальний**

Сума мінерального й органічного Фосфору.

Так само, як і для Нітрогену, обмін Фосфором між його мінеральними й органічними формами з одного боку, і живими організмами - з іншого, є основним чинником, що визначає його концентрацію. Концентрація загального розчиненого фосфору (мінерального й органічного) у незабруднених природних водах змінюється від 5 до 200 мкг/дм³

Фосфор - найважливіший біогенний елемент, частіше усього лімітує розвиток продуктивності водойм. Тому надходження надлишку сполук фосфору з водозбору: у вигляді мінеральних добрив із поверхневими стоками з полів (з гектара зрошуваних земель вноситься 0,4 - 0,6 кг фосфору), з стоками з ферм (0,01 – 0,05 кг/доб. на одну тварину), з недоочищеними або неочищеними побутовими стічними водами (0,003 – 0,006 кг/доб. на одну людину), з деякими виробничими відходами призводить до різкого неконтрольованого приросту рослинної біомаси водного об'єкту. Це особливо характерно для стоячих і малопроточних водойм. Відбувається так називана зміна трофічного статусу водоймища, що супроводжується перебудовою усього водного співтовариства і головне до переваги процесів гниття (відповідно, зростання каламутності, солоності, концентрації бактерій).

Один із ймовірних аспектів процесу евтрофікації - ріст синьо-зелених водоростей (ціанобактерій), багато з яких токсичні. Речовини, що виділяються цими організмами відносяться до групи фосфорорганічних сполук, що містять нервово-паралітичні отрути. Дія токсинів синьо-зелених водоростей може виявлятися у виникненні дерматозів, шлунково-кишкових захворювань; в особливо важких випадках - при потрапленні великої маси водоростей в організм може розвиватися параліч.

Відповідно до вимог глобальної системи моніторингу стану навколишнього середовища (ГСМНС/GEMS) у програмі обов'язкових спостережень за складом природних вод включене визначення вмісту загального фосфору (розчиненого і зваженого, у виді органічних і мінеральних сполук). Фосфор є найважливішим показником трофічного статусу природних водойм.

- **Фосфор органічний**

У цьому розумінні не розглядаються синтезовані в промисловості фосфорорганічні сполуки. Природні сполуки органічного фосфору надходять у природні води в результаті процесів життєдіяльності і розпаду мертвих водних організмів, обміну з донними відкладеннями.

Органічні сполуки фосфору присутні в поверхневих водах у розчиненому, зваженому і колоїдному стані.

- **Фосфор мінеральний**

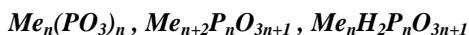
Сполуки мінерального фосфору надходять у природні води в результаті вивітрювання і розчинення порід, що містять фосфати (апатити і фосфорити). Надходження з поверхні водозбору у вигляді гідроген-, дигідроген-, поліфосфат-йонів (добрива, синтетичні миючі засоби, добавки, що запобігають утворенню накипу в казанах тощо), а також утворюються при біологічній переробці залишків тварин і рослинних організмів. Надлишковий вміст фосфатів у воді, особливо в ґрунтових водах, може бути ознакою наявності у водному об'єкті домішок добрив, компонентів господарсько-побутових стічних вод, тобто біомаси що розкладається.

Основною формою неорганічного фосфору при значеннях рН водоймища більше за 6,5 є HPO_4^{2-} - йон (біля 90%). У кислих водах неорганічний фосфор існує переважно у вигляді H_2PO_4^- - йонів.

Концентрація фосфатів у природних водах звичайно дуже мала - соті, рідко десяті частки міліграмів Фосфору в у 1 дм^3 , у забруднених водоймах вона може досягати декількох міліграмів у 1 дм^3 . Підземні води містять звичайно не більш 100 мкг/дм^3 фосфатів; виняток складають води в районах залягання фосфоровмісних порід. Вміст сполук Фосфору піддається сезонним коливанням, оскільки він залежить від співвідношення інтенсивності процесів фотосинтезу і біохімічного окиснення органічних речовин. Мінімальні концентрації фосфатів у поверхневих водах спостерігаються звичайно навесні і влітку, максимальні - восени і зимою, у морських водах - відповідно навесні і восени, влітку і зимою.

Загальна токсична дія солей фосфатної кислоти можлива лише при дуже високих дозах і частіше усього обумовлено домішками флуору.

- **Поліфосфати**



Застосовуються для пом'якшення води, знежирення волокна, як компонент пральних порошків і мила, інгібітор корозії, каталізатор, у харчовій промисловості. Малотоксичні. Токсичність пояснюється спроможністю поліфосфатів до утворення комплексів із біологічно важливими йонами, особливо з кальцій -йонами. Встановлена допустима залишкова кількість поліфосфатів у воді господарсько-питного призначення складає 3,5 мг/дм^3 .

- **Ферум**

Ферум у вигляді розчинених сполук, колоїдів та суспензій надходить до поверхневих вод суші внаслідок хімічного вивітрювання гірських порід, яке супроводжується їх механічним розкладом та розчиненням. Значні кількості сполук заліза надходять також з підземним стоком та із стічними водами підприємств металургійної і металообробної промисловості. З іншого боку, в природних водах відбуваються біологічні та фізико-хімічні процеси, які супроводжуються споживанням водними рослинами сполук заліза та його осадження у вигляді, в основному, гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

До складу неорганічних та органічних сполук природних вод залізо може входити в ступенях окиснення +2 або +3. Сполуки феруму (II) утворюються при низьких значеннях рН та E_h , коли домінують процеси деструкції органічних сполук і вода збіднюється на вміст розчиненого кисню. Такі умови виникають у природних шарах води, особливо взимку під час льодоставу. Залізо (II) в таких умовах міститься переважно у формі Fe^{2+} - йонів, $[\text{FeOH}]^+$, $[\text{FeCO}_3]^0$ та комплексних сполук з органічними речовинами, здебільшого з фульвокислотами. Співвідношення цих форм залежить від рН води та концентрації неорганічних та органічних лігандів.

Залізо (II) необхідне в організмі людини для синтезу гемоглобіну (щодобова потреба 5–20 мг) і токсичну дію його не виявлено. Однак при концентрації іонів Fe^{2+} - йонів більше 0,5 мг/л вода набуває своєрідного металевого смаку, тому його наявність у водах є небажаною.

- **Мікроелементи**

До цієї групи належать метали та деякі неметали (бром, йод, бор), вміст яких у поверхневих водах суші виявляється в межах кількох десятків і менше мкг/дм³ (Табл. 2.1).

Характерні інтервали концентрації мікроелементів
у поверхневих водах суші

Мікроелемент	Інтервали концентрацій, мг/дм ³	ГДК, мг/дм ³
Cd	≤0,0001	0,01
Pb	0,0001 - 0,005	0,1
Cr	0,0001 - 0,005	0,1
Ni	0,0005 - 0,01	0,1
Co	0,0001 - 0,005	0,1
Mo	0,0005 – 1	0,5
Cu	0,002 - 0,05	0,1
Zn	0,003 - 0,10	1,0
Mn	0,002 – 1,0	1,0

Деякі з них - Манган, Цинк, Купрум, Молібден і Кобальт входять до складу так званих біметалів, які є каталізаторами і складовими частинами біохімічних процесів в організмі людини, тварин та рослин і без яких живі істоти не можуть розвиватися. Так, наприклад, $Mn(II)$ – йони, які завжди наявні у природних водах, беруть участь у біоциклах. Нестача мангану в організмі людини призводить до деформації кісток та хрящів і порушує функцію зсідання крові. Добова потреба Мангану для людини становить 2-9 мг. Цинк (II) – йони теж відіграють важливу роль в організмі людини. Вони входять до складу ензимів, активність яких залежить від вмісту Цинку. Всі життєві процеси на рівні клітин тісно чи іншою мірою залежать від наявності цинк-йонів. Нестача Цинку в організмі людини спричиняє випадання волосся, втрату апетиту, появу ревматизму і в цілому послаблення імунітету. Добова потреба Цинку для людини становить 15 мг.

Інші мікроелементи, такі як Кадмій, Плюмбум, Гідраргірум, Хром тощо, є антропогенними забруднювачами і виявляють сильні токсичні властивості. Наприклад, $Pb(II)$ – йони, які надходять у води в результаті геологічних процесів, а також з вихлопними газами автомобілів, із свинцевмісних трубопроводів та апаратури, особливо при тривалому контакті з водами, є особливо токсичними для кровотворних ензимів і порушують діяльність нервової системи. Аналогічно до $Hg(II)$ – йонів, йони свинцю порушують роботу шлунка та нирок, нагромаджуються в кістках, центральній нервовій системі та волосі. При вмісті йонів свинцю у крові вже $0,4 \text{ мг/дм}^3$ виявляються симптоми отруєння. Особливо небезпечними для життя є також мікроконцентрації радіонуклідів стронцію, цезію, плутонію та інших радіоактивних елементів. Треба зазначити, що біометали при перевищенні ГДК також є токсичними для водних організмів та інших живих істот.

У природних водах значна частка мікроелементів входить до складу зависей та колоїдів, через що при збільшенні каламутності води їх кількість у зависях та колоїдах збільшується і може досягти практично 100%. При цьому до складу зависей входять переважно катіони металів, які здатні утворювати малорозчинні оксиди, наприклад MnO_2 , а також гідроксиди, наприклад свинцю, кобальту, нікелю, міді та ін. Амфотерні елементи, які в природних водах містяться у вигляді аніонів та аніони неметалів сорбуються на зависях гірше. При підвищенні рН води сорбція мікроелементів зростає. Однак зависі різної хімічної природи за ступенем дисперсності виявляють неоднакові сорбційні властивості щодо різних елементів.

За хімічним складом розчинені форми мікроелементів у водах можуть бути досить різноманітними. Так, залежно від рН води та концентрації неорганічних і органічних лігандів у розчині можуть бути незакомплексовані йони металів, гідроксикомплекси, карбонатні,

сульфатні та хлоридні комплекси, а також координаційні сполуки йонів металів з багатьма органічними лігандами. Деякі з домінуючих форм, вміст яких може перевищувати 1% від загальної концентрації металу, наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

Найбільш характерні розчинені форми мікроелементів у поверхневих водах суші

Мікро-елемент	Форми існування та їх відносний вміст	
	pH 6,5	pH 8,5
Mn	$Mn^{2+} \gg [MnL_n]^{z-} \geq [MnHCO_3]^+ > [Mn(\Phi K)_n]^{z-} > [MnCO_3]^0$	$[MnCO_3]^0 > [Mn(\Phi K)_n]^{z-} > Mn^{2+} > [MnL_n]^{z-} \geq [MnHCO_3]^+$
Cu	$[Cu(\Phi K)_n]^{z-} \gg [CuL_n]^{z-}$	$[Cu(\Phi K)_n]^{z-} \gg [CuL_n]^{z-} \approx [CuCO_3]^0 > [CuOH]^+ \approx [Cu(OH)_2]^0$
Zn	$[ZnL_n]^{z-} \gg [Zn(\Phi K)_n]^{z-} > [ZnHCO_3]^+ > [ZnCO_3]^0 \approx [ZnOH]^+$	$[ZnCO_3]^0 > [Zn(\Phi K)_n]^{z-} \geq [ZnL_n]^{z-} > [ZnOH]^+ > [ZnHCO_3]^+$
Co	$[CoL_n]^{z-} > [CoHCO_3]^+ \gg Co^{2+} > [Co(\Phi K)_n]^{z-} \approx [CoSO_4]^0$	$[CoL_n]^{z-} \geq [CoHCO_3]^+ \geq [Co(\Phi K)_n]^{z-} > Co^{2+} > [CoSO_4]^0$
Ni	$[Ni(\Phi K)_n]^{z-} \gg [NiHCO_3]^+ > [NiL_n]^{z-} > Ni^{2+}$	$[Ni(\Phi K)_n]^{z-} \gg [NiL_n]^{z-} \approx [NiHCO_3]^+ \approx [NiCO_3]^0$
Cd	$[CdL_n]^{z-} \gg Cd^{2+} > [Cd(\Phi K)_n]^{z-}$	$[CdL_n]^{z-} \gg [Cd(\Phi K)_n]^{z-} \approx [CdOH]^+ > Cd^{2+}$
Pb	$[PbL_n]^{z-} > [Pb(O)_n]^{z-} > [Pb(\Phi K)_n]^{z-} > [Pb(OH)]^+ > Pb^{2+}$	$[PbL_n]^{z-} \gg [Pb(\Phi K)_n]^{z-} > [Pb(OH)]^+ \approx [PbCO_3]^0$
Hg	$[Hg(\Phi K)_n]^{z-}$ та $[Hg(\Gamma K)_n]^{z-}$	$[Hg(\Phi K)_n]^{z-}$ та $[Hg(\Gamma K)_n]^{z-}$

L_n - цитратні комплекси ; ΦK – фульвокислоти; HL – глутамінатні комплекси; ΓK – гумінові кислоти.

Ці дані є розрахунковими з використанням констант стійкості комплексних сполук і відповідають найбільш характерним для природних вод концентраціям лігандів. Цитратні та глутамінатні комплекси взяті як модельні для оксикарбонових кислот.

З даних таблиці 2.6 випливає, що у водах для більшості йонів металів-мікроелементів, крім йонів мангану, найбільш характерним є утворення комплексів з органічними лігандами. В цьому аспекті особливо виділяється ртуть, яка практично повністю, більш ніж на 99%, зв'язана у

сульфатні та гуматні комплекси. Значна частка металів зв'язується у карбонатні та гідрокарбонатні комплекси. Входження металів до складу не закомплексованих катіонів та гідроксокомплексів є значно менш характерним.

Однак для мангану, на відміну від інших металів, найбільш поширеними формами в поверхневих водах суші є аквакомплекси - йонів Mn(II) та комплекси складу $[\text{MnCO}_3]^0$ і $[\text{Mn}(\text{ФК})_n]^{2-}$, причому співвідношення між цими формами залежить від рН води. Експериментальні дані, одержані на Київському водосховищі, підтверджують результати теоретичних розрахунків. Дійсно, в зимово-весняний період, коли інтенсивність фотосинтезу незначна і у воді збільшується вміст CO_2 , що призводить до зниження її рН, відповідно домінуючою формою є йони Mn(II) і їх концентрація може навіть перевищити ГДК. Навпаки, в теплі пори року в умовах інтенсивного фотосинтезу рН води зростає і при цьому йони Mn(II) окиснюються розчиненням у воді киснем, що призводить до осадження сполуки у вигляді MnO_2 .

Внаслідок цього загальна концентрація розчинених сполук мангану у воді значно зменшується і розчиненими формами виступають переважно комплексні сполуки.

Молекулярна маса розчинених у воді гумінових і фульвокислот змінюється від сотень до десятків і сотень тисяч атомних одиниць маси. Комплексні сполуки мікроелементів з органічними лігандами у природних водах характеризуються також високими молекулярними масами (табл.4). Однак розподіл йонів металів між комплексами з лігандами різної молекулярної маси неоднаковий. Так, наприклад, для йонів ртуті (II) характерним є утворення комплексів з молекулярною масою менше 10 тис., для йонів свинцю - понад 10 тис., а комплекси інших мікроелементів мають найбільш характерні молекулярні маси від 1 до 100 тис.

Комплексні сполуки йонів металів з органічними лігандами природних вод є досить стійкими і характеризуються константами стійкості в межах $10^4 - 10^{12}$. Міцне зв'язування йонів металів у комплекси з органічними речовинами, лігандами природного походження часто, заважає їхньому кількісному визначенню. Тому для одержання надійних результатів при визначенні валового вмісту йонів металів у водах органічні сполуки попередньо необхідно зруйнувати.

Слід зауважити, що визначення концентрації окремих форм йонів металів у природних водах має важливе еколого-токсикологічне значення. На багатьох прикладах встановлено, що токсичність незакомплексованих йонів та гідроксокомплексів важких металів для гідробіонтів значно вища, ніж токсичність їх комплексних сполук з іншими лігандами, особливо з високомолекулярних органічними сполуками природного

походження (гумусовими речовинами тощо). В той же час токсичність металоорганічних сполук, наприклад триметилхлориду олова, діетилхлориду свинцю тощо, значно вища за токсичність незакомплексованих йонів цих металів. У зв'язку з цим виникає серйозна проблема щодо взаємозв'язку між гранично допустимими концентраціями (ГДК) йонів металів, встановленими шляхом дії неорганічних солей металів на біологічні тест-об'єкти, і загальним вмістом цих металів у природних водах. Очевидно, що норми ГДК для важких металів є певною мірою умовними, тому що в реальній природній воді концентрація токсичних форм та інтенсивність їхньої дії на гідробіоти може бути не адекватною параметрам, установленим у дослідях з простими солями металів.

- ***Органічні речовини***

Крім неорганічних речовин, розчинені й суспендовані органічні сполуки природного та антропогенного походження є неодмінними складовими компонентами природних вод і відіграють важливу роль у формуванні їхнього хімічного складу. Як зазначено вище, природні органічні речовини є одним із основних джерел надходження в природні води неорганічних форм Нітрогену та Фосфору, без яких існування та розвиток водних організмів неможливе. З іншого боку, самі органічні сполуки теж споживаються гідробіотами і виділяються у воді в процесі їхньої життєдіяльності та відмирання. Багато органічних сполук природних вод здатні утворювати з йонами металів стійкі комплекси і цим самі сприяють їх переходу в розчинні форми, які доступні для споживання гідробіотами. Особливу роль у цих процесах відіграють гумінові та фульвокислоти, які добре вимиваються водою з донних ґрунтів.

Багато органічних сполук різних класів надходять до природних вод із стічними водами підприємств органічного синтезу, а також з комунально-побутовими та сільськогосподарськими стоками. Такі сполуки, особливо відходи хімічних виробництв, часто є дуже токсичними, і їх вміст у природних водах треба ретельно контролювати.

Незважаючи на особливе значення органічних сполук для формування якості природних вод, методи їх контролю розроблені значно гірше, ніж для головних йонів. Тому характеристика складу природних вод за вмістом органічних сполук в цілому є менш змістовною, ніж за вмістом інших інгредієнтів.

Вміст органічних сполук у поверхневих водах суші можна охарактеризувати трьома групами показників.

Перша група показників адекватна сумі всіх органічних сполук природних вод (так званій органічній речовині) або сумі окремих класів таких сполук. Це інтегральні показники. При цьому вміст органічної

речовини виражають у формі $C_{\text{орг.}}$, тобто зв'язаного органічного Карбону в мг/дм^3 . У наявній більшості сполук природних вод Карбон становить близько 50% їхньої маси, тому величину $C_{\text{орг.}}$ помножують на два і знаходять вміст органічної речовини (мг/дм^3). У поверхневих водах суші вміст $C_{\text{орг.}}$ залежно від типу водного об'єкта (річка, водосховище, озеро тощо) і пори року становить від 1-2 до 30-50 мг/дм^3 . Органічну речовину природних вод характеризують також іншими показниками – вмістом органічного Нітрогену ($N_{\text{орг.}}$) та органічного Фосфору ($P_{\text{орг.}}$).

До другої групи показників, які характеризують органічну речовину природних вод, входять найбільш поширені органічні сполуки природного походження. Серед них треба назвати гумінові та фульвокислоти, білковоподібні сполуки, вільні та зв'язані амінокислоти, аміни, карбонові та оксикарбонові кислоти, карбонільні сполуки, складні ефіри, які здатні відновлювати, та вуглеводні. Найбільш характерні концентрації цих сполук у поверхневих водах суші наведено на рис.2.1 Для зручності порівняння концентрації білковоподібних речовин, амінокислот та амінів (мгк N/дм^3), а також органічних кислот та складних ефірів подано на рисунку в мг C/дм^3 . Такий перерахунок дає наближені результати, через те що різні органічні сполуки мають неоднакову молекулярну масу, а процентний вміст Нітрогену та Карбону в них також не є однаковим. Наприклад, для білків та амінокислот білкового походження $\text{мг C/дм}^3 = 1,7 \text{ мг N/дм}^3$, а для амінів $\text{мг C/дм}^3 = 3.4 \text{ мг N/дм}^3$. Для аліфатичних карбонових кислот C_2-C_7 , які є найбільш поширеними з цього класу сполук у поверхневих водах суші, середня молекулярна маса становить $M = 95$, а середній вміст Карбону дорівнює 55%, тому $\text{мг C/дм}^3 = C_{\text{моль/дм}^3} \cdot 95 \cdot 1000 \cdot 55 / 100 = C_{\text{моль/дм}^3} \cdot 5,2 \cdot 10^4$. Для складних ефірів залежність приблизно така сама. Вміст інших органічних речовин у водах, які наведено на рис.2.1, виражають у мг C/дм^3 .

Незважаючи на наближений характер даних рис.2.1, можна дійти висновку, що основну масу органічної речовини незабруднених та слабо забруднених поверхневих вод суші становлять карбонові кислоти, гумусові речовини, складні ефіри та карбонільні сполуки (1,5-30 C/дм^3). Сума інших органічних сполук природного походження значно менша і становить 0,2 – 12 C/дм^3 . Третю групу показників органічної речовини природних вод становлять численні сполуки антропогенного походження, вміст яких у першу чергу залежить від інтенсивності забруднення вод і змінюється в дуже широких межах - від аналітичного нуля до декількох мг/дм^3 .

Серед найбільш важливих груп органічних сполук антропогенного походження, для яких розроблено надійні аналітичні методи визначення на рівні ГДК, слід назвати ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, стирол, феноли, нафталін тощо), галогенорганічні сполуки (хлороформ, дихлоретан, дихлофос тощо), азотовмісні сполуки

(аміни, піридинові основи, поліакриламід, капролактам, сечовина тощо), органічні кислоти, метанол, бензиловий спирт, бензилацетат, мастила, нафтопродукти, барвники, синтетичні поверхнево - активні речовини та ін.

Органічні сполуки

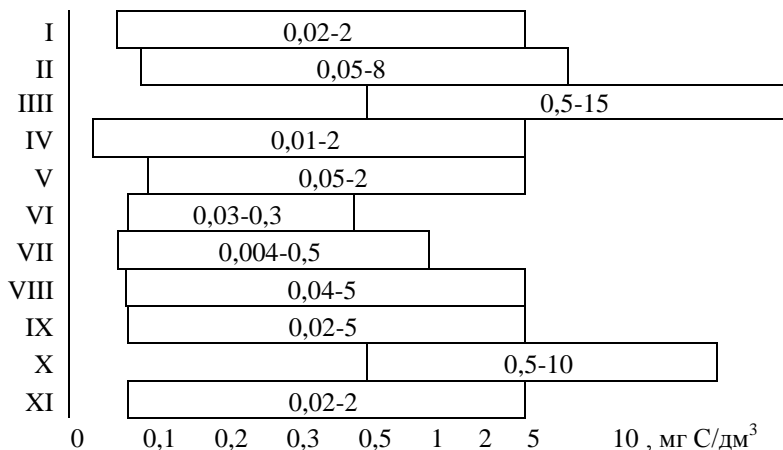


Рис. 2.1 Характерні інтервали концентрацій деяких органічних сполук природного походження в поверхневих водах суші:

I-карбонільні сполуки; II-складні ефіри; III-органічні кислоти; IV-вуглеводні; V-сахари; VI-аміни; VII-вільні амінокислоти; VIII-зв'язані амінокислоти; IX-білки; X-фульвокислоти; XI-гумінові кислоти.

Кількість органічних сполук різних класів, що потрапляють до природних вод із стічними водами промислових підприємств, сільськогосподарських комплексів та комунально - побутових закладів, невпинно зростає, і визначення їхнього вмісту в природних екосистемах є одним із складних завдань екологічного моніторингу.

Вимоги до якості питних вод

В Україні якість питної води регулюється Державними санітарними правилами і нормами (ДСанПіН – 383-96), затвердженими Міністерством охорони здоров'я України, „Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого водопостачання” (введено з 01.01.2000р.).

Ступінь можливого використання води для тих чи інших потреб (питних, зрошення тощо) характеризується поняттям „якість води”. Якість води – це поняття хімічного і біологічного складу та фізичних властивостей води, яке зумовлює її придатність для конкретних видів водокористування. Найвищі вимоги висуваються до якості питної води.

Питна вода має бути безпечною з епідемічного погляду, мати нешкідливий хімічний склад, сприятливі органолептичні властивості і бути радіаційно безпечною для людини.

Якість питної води з епідеміологічного погляду

Передусім використання питної води має бути епідемічно безпечним. У воді не повинно бути хвороботворних (патогенних) бактерій і вірусів. Водний шлях поширення характерний для збудників холери, черевного тифу, паратифів і лептоспірозів, певною мірою також для збудників дизентерії, туляремії та епідемічного бруцельозу. З водою в організм людини можуть потрапляти цисти дизентерійної амеби, яйця аскарид та ін. Епідемічна безпечність питної води досягається очищенням та знезараженням її на водопровідних станціях, а також шляхом проведення заходів санітарної охорони водних об'єктів, які слугують джерелами водопостачання.

Необхідну якість питної води з епідемічного погляду може бути підтверджено лише аналітичним шляхом. Але перелік інфекційних захворювань людини, які передаються через воду, є настільки широким, що для дослідження всіх мікроорганізмів лише в одній пробі води доводиться тривалий час працювати великому колективі бактеріологів. Тому свого часу виникла потреба вибору основного санітарно-показового мікроорганізму води. Він має слугувати індикатором загального забруднення води бактеріями, пов'язаними з життєдіяльністю людини. Таким мікроорганізмом виявилася кишкова паличка (*Escherichia coli*), яка, з одного боку, є постійно у товстому кишечнику людини, а з іншого – за тривалістю збереження у водному середовищі дещо перевищує строки перебування в ньому інших патогенних бактерій. У всіх свійських тварин у виділеннях є кишкова паличка. Її також містять і ті представники фауни, які живуть поблизу людського помешкання, - голуби, ворони, миші, щури. У кишкового тракту диких тварин, які не контактують з людиною (наприклад, куріпки, зайці, білі полярні ведмеді, моржі), кишкова паличка трапляється надзвичайно рідко.

Таким чином, забруднення водних об'єктів бактеріями кишкової групи тісно пов'язані з надходженням у них фекалій людини, домашніх тварин, господарсько-побутових стічних вод, а відповідно, і з наявністю патогенних бактерій. Тому важливим завданням контролю якості питної води, яку отримують на водопровідній станції після знезараження природної води з джерела водопостачання, є визначення вмісту в ній кишкової палички – так званого колі-індексу. Згідно із санітарно-гігієнічними вимогами колі-індекс питної води (кількість кишкових паличок у 1 дм³) не має перевищувати 3.

Безпека питної води з епідемічного погляду визначається відсутністю небезпечних для здоров'я людини бактерій, вірусів та інших

мікроорганізмів, а саме: термостабільних кишкових паличок (фекальні коли-форми) – у 100 см³ води, що досліджується; патогенних мікроорганізмів – у 1 дм³ води. Допускається наявність загальної кількості бактерій не більше 100 мікроорганізмів у 1 см³ води.

За паразитологічними показниками (клітини, цисти: лямблій, криптоспоридій, а також у разі епідемічних ускладнень – дизентерійних амеб, балантидій, хламідій та ін.; клітини, личинки, яйця гельмінтів) питна вода має відповідати таким вимогам: не виявляються патогенні кишкові найпростіші (клітини, цисти) в 25 дм³ води, що досліджується; кишкові гельмінти (клітини, яйця, личинки) – в 25 дм³ води, що досліджується.

За фізіологічною повноцінністю мінерального складу питної води ДСанПіН рекомендує значення мінералізація загальна - $\geq 100 \leq 1000$ мг/ дм³; твердість загальна - $\geq 1,5 \leq 7,0$ мг-екв/дм³; лужність загальна - $\geq 0,5 \leq 6,5$ мг-екв/дм³; Магній - $\geq 10 \leq 80$ мг/дм³; Флуор - $\geq 0,7 \leq 1,5$ мг/дм³.

Нешкідливість хімічного складу питної води визначається токсикологічними показаннями, гранично допустимі концентрації яких встановлено санітарно-токсикологічними дослідженнями.

Таблиця 2.7

Токсикологічні показники нешкідливості хімічного складу питної води (мг/дм³)

Показник	Норматив, не більше	Клас небезпеки
<i>Неорганічні компоненти</i>		
Алюміній	0,2 (0,5)*	2
Барій	0,1	2
Арсен	0,01	2
Селен	0,01	2
Плюмбум	0,01	2
Нікель	0,1	3
Нітрати	45,0	3
Флуор	1,5	3
<i>Органічні компоненти</i>		
Тригалогенометани (ТГМ), сума	0,1	2
Хлороформ	0,06	2
Дибромхлорометан	0,01	2
Тетрахлорометан	0,002	2
Пестициди, сума	0,0001**	3
<i>Інтервальні показники</i>		
Окиснюваність (KMnO ₄)	4,0	-
Загальний органічний Карбон	3,0	-

Примітки:

* величина, зазначена у дужках, допускається при обробці води реагентами, що містять алюміній;

** перелік контрольованих пестицидів установлюють з урахуванням конкретної ситуації.

Вода не повинна містити інші токсичні компоненти (Меркурій, Талій, Кадмій, нітрати (III), ціаніди, хром (6+), 1,1-дихлоретан, 1,2-дихлоретан, бензпірен у концентраціях, що визначаються стандартними методами досліджень.

Вимоги до вмісту деяких речовин у питній воді звичайній і вищої якості, які рекомендовані Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) у 1994 році можуть слугувати еталоном, до якого треба постійно прагнути (табл. 2.7).

Таблиця 2.7

Вимоги до деяких речовин у питній воді звичайною і вищої якості, які рекомендовані Всесвітньою організацією охорони здоров'я -ВООЗ (2004 р.), (мг/ дм³)

Показник	ГДК	Питна вода вищої якості., концентрація		
		Макс.	Мін.	Опт. діапазон
Мінералізація	1000	600	150	250 – 400
pH (одиниці)	-	8	7	7,5 – 8
Твердість, ммоль/дм ³	7	5	2,5	3 – 4
Гідрокарбонати (НСО ₃ ⁻)	-	360	90	180 – 300
Хлориди (Сl ⁻)	250	30	-	<20
Сульфати (SO ₄ ²⁻)	250	40	-	<25
Кальцій (Са ²⁺)	-	100	40	50 – 70
Магній (Mg ²⁺)	-	30	6	10 – 15
Натрій (Na ⁺)	200	30	-	≤20
Калій (K ⁺)	-	10	-	5 – 7
Нітрати (NO ₃ ⁻)	50	5	-	<5
Нітриди (NO ₂ ⁻)	3	0,01	-	<0,01
Амоній (NH ₄ ⁺)	1,5	0,05	-	<0,05
Алюміній (Al ³⁺)	0,2	0,05	-	<0,05
Ферум (Fe заг.)	0,3	0,1	-	≤0,05
Манган (Mn заг.)	0,5	0,1	-	≤0,02
Купрум (Cu заг.)	1,0	0,05	-	≤0,05
Плюмбум (Pb заг.)	0,01	0,01	-	≤0,005
Флуор (F)	1,5	1,2	0,6	0,8 – 1,0
Цинк (Zn ²⁺)	1,0	0,1	-	≤0,1

Радіаційна безпека питної води визначається за гранично допустимими рівнями сумарної об'ємної активності альфа- і бета-випромінювачів (природних): альфа-випромінювачі – не більше 0,1 Бк/дм³, бета-випромінювачі – не більше 1,0 Бк/дм³. Для особливих

регіонів нормативи радіаційної безпеки питної води погоджуються державним санітарним лікарем України.

Найбільш чиста і корисна – вода з артезіанських свердловин, глибина яких може бути 100, 200, 300 чи 400 метрів.

РОЗДІЛ 3

Основні етапи аналізу природних об'єктів

Відбір проб води є надзвичайно важливою частиною аналізу, яка повинна забезпечити представництво одержаних результатів і наукову обґрунтованість їхнього подальшого використання для розв'язання екологічних та народногосподарських завдань. Помилки, які можуть виникнути внаслідок неправильного підбору проб, неможливо виправити ніякими експериментальними або розрахунковими методами.

Величина проби залежить від очікуваного вмісту визначуваного інгредієнта та чутливості вимірюваного аналітичного сигналу. Наприклад, для визначення вмісту кальцій йонів, які у природній воді містяться в межах 20-100 мг/дм³ об'ємним комплексонометричним методом треба взяти не менше 50-100 мл проби, тоді як для визначення тих самих йонів методом фотометрії полум'я досить мати 5-10 см³, а методом йонної хроматографії достатньо лише 0,5 см³ і менше об'єм проби води. Зменшення величини проби особливо важливе у разі необхідності транспортування великої кількості відібраних проб до місця аналізу.

Результат аналізу може бути правильним тільки у тому випадку, коли проба представницька, тобто склад проби і всього досліджуваного об'єкта повинні бути однаковими (ідентичними). Тому відбір і підготовка проби – одні з найважливіших стадій аналітичного процесу.

Відбір проби складається з взяття початкової (генеральної, первинної) проби від великої маси (об'єму) речовини і скорочення різними способами відібраної генеральної проби до такої кількості, що використовують для аналізу. Така необхідність виникає, зокрема, при дослідженні гідрохімічного режиму водосховищ, озер та річок, коли десятки проб води відбираються під час експедицій і практично немає можливості виконати хімічний аналіз безпосередньо на місці відбору проб.

Можливість виконання аналізу безпосередньо на місці відбору проби є важливою характеристикою методу. Це зокрема, стосується аналізу природних вод, хімічний склад яких може змінюватися в процесі транспортування та зберігання відібраних проб унаслідок протікання в них різноманітних біологічних та фізико-хімічних процесів. Наприклад, визначити концентрацію розчиненого кисню та компонентів карбонатної системи, а також рН та E_h води обов'язково треба на місці відбору проби з

урахуванням її температури, тому що ці показники є досить лабільними і їх практично неможливо стабілізувати шляхом консервації проби (додавання до проби певної речовини, яка дозволяє зберегти хімічний склад досліджуваного об'єкта впродовж певного періоду без змін).

При відборі проб необхідно врахувати багато специфічних обставин, що є типовими при аналізі вод, повітря та ґрунтів. Однак можна відзначити головні принципи, які слід враховувати при відборі проб з будь-якого об'єкту природного середовища:

1) проба або серія проб, відібраних для аналізу, повинна бути характерною для даного природного об'єкта в місці їх вибору;

2) відбір проб їх транспортування, зберігання та подальша обробка повинні виконуватись так, щоб не змінювався вміст визначуваного інгредієнта або групи інгредієнтів;

3) об'єм або маса проби повинні повністю забезпечити можливість виконання запланованих аналітичних визначень.

Характерною особливістю природних об'єктів є те, що визначувані в них інгредієнти часто можуть бути у різному агрегатному стані. Це слід враховувати при відборі проб та їх підготовці до аналізу. Окрім того, багато інгредієнтів містяться в природних об'єктах у різних хімічних формах, які мають неоднакові фізико-хімічні та аналітичні властивості. Для визначення валового вмісту таких інгредієнтів їх треба заздалегідь перевести в одну і ту ж аналітичну форму, концентрація якої буде адекватною вимірюваному аналітичному сигналу. Нарешті, вміст багатьох хімічних речовин у природних об'єктах настільки малий, що їх неможливо визначити без попереднього концентрування та відокремлення від основних компонентів.

3.1. Види, відбір та підготовка до аналізу проб води ***Пробовідбір. Види проб.***

Пробовідбір – важливий етап аналізу об'єктів навколишнього середовища і від правильності його проведення, у значній мірі, залежать результати аналізу.

Проби води можуть бути *простими* та *змішаними*. Прості проби одержують одноразовим відбором такого об'єму води, який необхідний для аналізу. Аналізуючи такі проби, встановлюють хімічний склад води в певному місці і на час відбору проби.

Змішані проби являють собою суміш простих проб, які відібрані одночасно в різних місцях досліджуваного водного об'єкта або в одному місці через різні проміжки часу. Такі проби характеризують середній хімічний склад даного об'єкта в просторі або за певний проміжок часу.

Змішану пробу, не рекомендується відбирати за період більший ніж за одну добу. Змішані проби не можна відбирати для визначення таких

показників, які швидко змінюються з часом, наприклад, для розчинених газів, E_h , каламутності тощо. Тому змішані проби відбирають переважно при аналізі стічних вод, стік яких протягом доби може сильно змінюватися відповідно до режиму їх скидання.

Відбір проб води може бути *одноразовим* (нерегулярним) або *серійним* (регулярним).

Одноразовий відбір використовують в основному тільки при аналізах глибинних підземних вод, хімічний склад яких є досить сталим у часі, просторі та глибині. Одноразовий відбір використовують також для періодичного контролю якості води природного водного об'єкта, для якого раніше були вивчені закономірності зміни концентрацій визначуваних інгредієнтів і мета аналізу полягає лише у виявленні можливих відхилень від встановлених закономірностей.

Надійну та достовірну інформацію про хімічний склад природних вод одержують при серійному відборі проб, які узгоджуються між собою з урахуванням місця та часу відбору. Найбільш поширені варіанти серійного відбору проб води такі:

- **зональний** відбір, при якому проби води відбирають за певною схемою та з різних глибин у різних місцях водного об'єкта. Аналіз таких проб дає змогу виявити закономірності зміни хімічного складу води у просторі;

- відбір проб через певні **проміжки** часу, зокрема, сезони, декади, доби та години з метою з'ясування зміни якості води з часом;

- **погоджені** проби, які відбирають в різних місцях за течією річки або стічних вод з урахуванням часу проходження води від одного пункту до другого. На підставі аналізу таких проб можна оцінити напрямок та інтенсивність перебігу фізичних, фізико-хімічних та біологічних процесів, які спричиняють зміну хімічного складу води. Ці процеси можуть призводити до так званого самоочищення або самозабруднення природних вод.

Необхідний об'єм проби води для аналізу розраховують, виходячи з кількості визначуваних інгредієнтів, чутливості обраних методів аналізу та особливостей підготовки проби для аналізу. Так, для визначення основних неорганічних інгредієнтів та деяких показників органічної речовини ($X_{СК}$, $C_{орг.}$, $N_{орг.}$) для трьох повторів досить мати 1,5 – 2 л проби води. Однак для повного хімічного аналізу, особливо для визначення вмісту неорганічних та органічних мікрокомпонентів, об'єм проби води повинен бути значно більшим.

При відборі проб використовують посуд з безбарвного скла або поліетилєну тих марок, які дозволені для контакту з питною водою. Посуд повинен бути ретельно вимитим миючими засобами, багаторазово промитий водопровідною водою, а безпосередньо перед забором води посуд декілька разів ополіскують досліджуваною водою. Корок бажано

використовувати скляний або поліетиленовий, гумові корки обгортають поліетиленовою плівкою.

На практиці зручно користуватися банкою чи бутлем. У місцях, важкодоступних до води, банку чи бутель, можна прикріпити до жердини. Для взяття проб з певної глибини використовуються батометри. За відсутності даного пристрою можна зробити саморобний батометр, який складається з бутля (1 дм³) з прикріпленням до нього тонким міцним шнуром необхідної довжини. Бутель закривають корком зі шнуром і поміщають у футляр, що має важок і петлю. До петлі прив'язують мотузку з відмітками, які вказують глибину занурення. На потрібній глибині висмикують корок з бутля і після наповнення водою піднімають його.

Відбір проб води на проточних водоймах відбувається за 1 км вище найближчого за течією пункту водовикористання (водозабір для питного водопостачання, місце купання, організованого відпочинку, територія населеного пункту), а на не проточних водоймах і водосховищах – на відстані 1 км по обидві сторони від пункту водокористування.

Зазвичай проби у закритих водоймах відбирають у трьох точках (біля обох берегів і на фарватері); при обмежених технічних можливостях або на невеликих водоймах допускається відбір проб в одній – двох точках (в місцях найсильнішої течії). Об'єктом особливої уваги повинні стати забруднені потоки.

Якщо на річці є відходи стічних вод від промислових підприємств, стоки тваринних ферм тощо, то відбір проб води проводять нижче викиду на 500 м, що дозволяє контролювати ступінь забрудненості води в річці стічними водами (для порівняння слід взяти пробу на 500 м вище місця скидання стічних вод).

Якщо є підозра, що, в результаті викиду стічних вод, в шарах біля дна накопичуються осідаючі шкідливі речовини, які можуть стати джерелом забруднення води, то відбирають проби шарів води біля дна на відстані 30-50 см від нього.

3.2. Відбір проб з різних водних об'єктів

Річки та струмки. Проби води відбирають у місцях найбільш швидкої течії у фарватері. Якщо не зумовлені якісь особливі цілі дослідження, то не слід відбирати проби зі стоячої води перед греблею або відразу після неї та в глухих рукавах річок. Справа в тому, що хімічний склад води в таких місцях може значно відрізнятись від середнього складу, який характеризує даний водний об'єкт. У випадку змішування вод двох річок або річкової води зі стічною проби для аналізу треба відбирати в місцях повного перемішування водних мас, які встановлюють спеціальними дослідженнями. Проби відбирають під

поверхнею води, краще у верхній третині загальної глибини, як правило, на глибині до 50 см.

Водосховища, озера, ставки. Проби води відбирають на стаціонарних точках, розміщених по акваторії, і, як правило, на глибинах - біля поверхні (0,2-0,5 м) та біля дна (0,5 м). На проміжних глибинах проби відбирають залежно від термічної стратифікації та при спеціальних дослідженнях.

Змішану пробу у водосховищах, озерах та ставках відбирати не рекомендується тому, що в стоячих водах, внаслідок великої різниці між хімічним складом проб у різних місцях, окремі компоненти при змішуванні води можуть взаємодіяти між собою. Через це якість води не відповідатиме хімічному складу окремих проб, який був характерним до їх змішування.

Атмосферні опади (дощ, сніг), лід. Хімічний склад атмосферних опадів формується в основному у повітрі, і після їх випадання на поверхню землі опади перетворюються у різновид природних вод.

Пробу дощової води вловлюють широкою лійкою (скляною або пластиковою). Якщо треба визначити середній хімічний склад дощової води, то її відбирають протягом усього часу випадання дощу. При необхідності визначити якість чистої дощової води пробу відбирають через 5-10 хвилин після початку дощу.

Сніг уловлюють у лійку або в широку та глибоку чашку і розморожують. Снігове покриття відбирають у тих місцях, де його шар найтовщий. Спочатку лопатою знімають верхній шар, який відкидають, а потім заповнюють снігом широкогорлий посуд.

Лід відбирають шматками з різних місць, очищують поверхню долотом або ножем, кладуть в чашку і витримують деякий час, а потім переносять у широкогорлий посуд, у якому розморожують при кімнатній температурі. Дрібні шматочки льоду насипають у лійку Бюхнера, змивають гарячою дистильованою водою і переносять у посуд для проби.

3.3. Підготовка води до аналізу

Для одержання достовірних результатів аналіз необхідно проводити якомога швидше. У воді відбуваються процеси окиснення-відновлення, фізико-хімічні, біохімічні, викликані діяльністю мікроорганізмів, сорбції, десорбції, седиментації тощо. Можуть змінюватися і органолептичні властивості води – запах, колір тощо. Деякі сполуки або йони окремих елементів здатні адсорбуватися на стінках посуду (Ферум, Алюміній, Купрум, Кадмій, Манган), а зі скла бутлів можуть вилугуватися мікроелементи. Якщо неможливо дослідити воду у встановлені для відповідних показників терміни (табл.3.1) її охолоджують або консервують.

Біохімічні процеси у воді можна уповільнити, охолодивши її до 4°C. У цих умовах повільніше розкладається і більшість органічних сполук.

Після відбору проби іде її підготовка до аналізу, яка відбувається у декілька стадій:

- консервація, транспортування та зберігання проб води;
- визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїдно-дисперсійній формі та зависях;
- концентрування мікрокомпонентів;
- усунення речовин, що заважають аналізу.

3.4. Консервація, транспортування та зберігання проб води

Консервація проб води має на меті зберегти їх фізичні властивості та хімічний склад в такому стані, в якому вони були у момент відбору проби. Консервацію проводять у тих випадках, коли немає можливості виконати аналіз на місці відбору. Однак треба пам'ятати, що консервація проб води не може повністю запобігти зміні їхнього хімічного складу, яка зумовлена протіканням у воді різноманітних фізико-хімічних та біологічних процесів.

Універсального методу консервації природних вод немає, тому часто для визначення різних інгредієнтів відбирають окремі проби води і по-різному їх консервують.

Проби води не консервують їх не можна консервувати при визначенні багатьох показників: температури, E_h , CO_2 , HCO_3^- , кислотності, лужності, сульфідів, озону, хлору, біохімічного споживання кисню, смаку, запаху, кольоровості, розчиненого кисню, зависей, каламутності, щільності, прозорості, питомої електропровідності, розчинених речовин, рН, ароматичних вуглеводнів, жирних кислот, фенолів, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , боратів.

Найбільш поширеними консервантами води є такі:

- 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти на 1 дм³ води;
- 5 см³ концентрованої нітратної кислоти на 1 дм³ води;
- 2 - 4 см³ хлороформу на 1 дм³ води.

Таблиця 3.1

Консервування природних та стічних вод

Показники якості води	Термін зберігання з консервацією	Термін зберігання без консервації	Спосіб консервування і кількість консерванту на 1 дм ³ води
Смак і присмак		2 год	не консервують
Запах		2 год	не консервують
Прозорість		4 год	не консервують
Забарвленість		6 год	не консервують
pH	1-2 доби	При відборі	2-4 см ³ хлороформу
Окиснюваність	1 доба	4 год	50 см ³ H ₂ SO ₄ (1:3) (для перманганатної) або 10 см ³ H ₂ SO ₄ (1:3) (для дихроматної)
Твердість		2 доби	не консервують
Сухий залишок	1-2 доби	6 год	2 см ³ хлороформу
Розчинений кисень		3 год	не консервують
БСК		1 доба	не консервують
Амоніак та амоній- іони	1-2 доби	4 год	1 см ³ H ₂ SO ₄ (конц.) або 2-4 см ³ хлороформу
Нітрати(V)	1-2 доби	4 год	те ж
Нітрати(III)	1-2 доби	4 год	2-4 см ³ хлороформу
Сульфати		7 діб	не консервують
Гідроген сульфід і сульфід		1 доба	не консервують
Фосфати	1 доба	8 год	2-4 см ³ хлороформу
Хлориди		7 діб	не консервують
Хлор (активний)		На місці відбору	не консервують
СПАР		8 год	2-4 см ³ хлороформу
Феноли	1-2 доби	8 год	4 г NaOH
Метал-іони	до 1 місяця	1 доба	3 см ³ HCl чи HNO ₃ (pH 2)

Іноді застосовують спеціальні способи консервації, які пов'язані з хімічними властивостями визначуваного інгредієнта. Наприклад, для визначення загального вмісту феруму пробу консервують, додаючи 25 см³ концентрованої нітратної кислоти на 1 дм³ води. При цьому гідроксиди та інші малорозчинні сполуки феруму (II, III), а також їх комплекси з органічними речовинами природних вод розкладаються і всі форми феруму переходять в аква-йони Fe³⁺, які визначають фотометрично. Якщо потрібно окремо визначити вміст феруму (II) та феруму (III), то пробу води консервують сумішню ацетатної кислоти з натрій ацетатом і зберігають, не допускаючи контакту з повітрям. Для визначення розчинених сульфідів пробу консервують, додаючи до 1 дм³ води 10 см³ 10% розчину кадмій або цинк ацетату. При цьому осідають малорозчинні сульфід цинку металів, які тривалий час зберігаються і можуть бути потім визначені після їх розчинення в сульфатній кислоті.

Для транспортування проби води відбирають у скляний або поліетиленовий посуд з пробками і герметично закривають. Треба стежити за тим, щоб під пробкою не залишалися пухирці повітря. Проби води бажано зберігати в холодильнику при температурі 3-4°C. Аналізувати проби починають після того, як їх температура зрівняється з кімнатною.

3.5. Визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїдно-дисперсійній формі та в зависях

У природних і стічних водах завжди містяться, розчинені і нерозчинені речовини. Тому визначення концентрації багатьох хімічних інгредієнтів у нефільтрованій та профільтрованій природній воді дає різні результати. Це особливо стосується сполук йонів металів, через те що вони значною мірою сорбуються на зависях та колоїдних частках. Тому часто виникає потреба визначити не тільки загальний вміст певних інгредієнтів, а також роздільно у зависях, в колоїдному та в розчиненому у воді стані. Наприклад, установлено, то токсичність води р. Дунай, яка є дуже каламутною, майже повністю зникає, якщо воду профільтрувати, це зумовлено сорбцією сполук токсичних металів, таких, як ртуть, кадмій, свинець, хром тощо на зависях та колоїдних частках.

Для виділення зависей із природних вод застосовують відстоювання проби води, фільтрацію, центрифугування та ультрафільтрацію (мембранну фільтрацію). Найбільш поширені останні два методи. Фільтрація крізь мембранні фільтри з діаметром пор 300-500 нм (0,3 - 0,5 мк) або центрифугування протягом 20-30 хвилин при 7-8 тис. об./хв забезпечує практично повне виділення зависей.

Щодо виділення колоїдів, які також є добрими сорбентами, немає єдиної точки зору. Деякі дослідники відносять до колоїдів частки розміром 1-200 нм, інші - частки, які затримуються на ультрафільтрах з діаметром пор 20-25 або 4-17 нм. У той же час встановлено, що через целюфанові мембрани не дифундує до 90-95% високомолекулярних забарвлених органічних речовин природних вод. Проте їх не можна віднести до колоїдів, тому що вони мають головні ознаки істинно розчинених речовин, а саме: термодинамічно стабільні, в системі відсутня поверхня розділу фаз, вони є гідрофільними сполуками і не виділяються навіть при тривалому центрифугуванні. Однозначне розв'язання цієї проблеми неможливе через те, що колоїдні властивості диспергованих у водному середовищі часток зумовлені не тільки розмірами, але також їхньою структурою та хімічними властивостями, які впливають на їхню гідрофільність. Тому раціональним є такий підхід, який об'єднує дві характеристики колоїдних та істинно розчинених високомолекулярних речовин - їхні розміри та молекулярну масу.

Суть такого підходу полягає в тому, що враховують як розміри так і молекулярні маси зависей, колоїдів та розчинених речовин. За цим підходом до зависей відносять частки, розмір яких перевищує 300 нм та молярною масою більшу за 300 тис. в.о.м. Їх можна виділити, як відзначено вище, фільтруванням природної воли через мембранний фільтр з діаметром пор 300-500 нм. У гідрохімічній практиці для цього рекомендують використовувати ультрафільтри з діаметром пор 450 нм.

До колоїдів віднесені дисперговані у воді частки, розміри яких коливаються в межах 5-500 нм. Очевидно, що зависі та колоїди можна разом виділити фільтруванням проби води через мембранний фільтр з діаметром пор 5-10 нм. При цьому через фільтр не пройдуть також розчинені сполуки з молекулярною масою 100 тис. і більше в.о.м.

Нарешті, істинно розчинені сполуки можна характеризувати їх молекулярною масою до 300 тис. в.о.м. або розмірами, що не перевищують 5-15 нм.

Тобто між зависями і колоїдно-дисперсними розчинами, а також між колоїдними й істинно розчиненими частками немає чіткої межі і зони їх існування за характеристиками розміру та молекулярної маси дещо перехреснюються.

Вміст певного хімічного інгредієнта в зависях, у колоїдній формі та в істинно розчиненому у воді стані визначають так. Спочатку пробу води обробляють кислотою або іншим реагентом для переведення всіх форм визначуваного інгредієнта в істинно розчинений стан і визначають його загальну концентрацію $C_{заг}$. Потім другу порцію цієї ж води фільтрують через мембранний фільтр з розміром пор 450 нм і у фільтраті визначають концентрацію C_2 . Нарешті, третю порцію води фільтрують через мембранний фільтр з розміром пор 10 нм і у фільтраті визначають C_3 .

Концентрацію визначуваного інгредієнта в кожній формі визначають за формулами

$$C_{завислі} = C_{заг} - C_1; C_{колоїдні} = C_1 - C_2; C_{розчинені} = C_2.$$

3.6. Концентрування мікрокомпонентів

Концентрування мікродомішок неорганічних та органічних сполук доцільно проводити після попереднього фільтрування води або центрифугування, для того щоб позбутися нерозчинних сполук.

Для концентрування мікрокомпонентів використовують дві групи методів.

До **першої** з них належать випарювання та виморожування, які призводять до зменшення загального об'єму проби води і, як наслідок, до збільшення концентрації всіх інгредієнтів. Загальний недолік цих методів полягає в тому, що при значній концентрації голошійх йонів вони випадають в осад у вигляді солей, наприклад, кальцій карбонату або сульфату, тощо. При цьому на поверхні осаду здатні сорбуватись органічні та неорганічні мікродомішки, внаслідок чого хімічний склад і вміст розчинених компонентів змінюється.

При випарюванні проби води з неї можуть виділятися не тільки осад солевих компонентів, але також відганяються леткі органічні сполуки. Встановлено, наприклад, що в період «цвітіння» дніпровської води, коли вона насичена органічними сполуками, результати визначення хімічного споживання кисню у прокип'яченій протягом 15-20 хвилин воді можуть бути на 30-40% меншими від результатів аналізу некип'яченої проби води. Тобто випарювання природної води з метою концентрування мікродомішок може змінювати її хімічний склад, особливо концентрацію легких органічних речовин.

Метод виморожування з метою концентрування меншою мірою впливає на хімічний склад проби води. Виморожувати воду можна в холодильнику, але більш зручним і швидким є спосіб з використанням установки, зображеної на рис. 3.1. При обертанні колби з пробю води з швидкістю 40-60 об/хв, яка занурена в охолодну суміш, на стінках колби утворюється лід, а концентрат розчинених речовин залишається всередині колби. За 30-40 хвилин виморожування об'єм проби можна зменшити у 5-6 разів. Проте слід мати на увазі, що при виморожуванні певна кількість розчинених у природній воді речовин переходить у фазу льоду, причому чим більший ступінь концентрування, тим значніші втрати концентрату (рис. 3). Через те виморожувати пробу води із зменшенням її об'єму більш ніж у 8-10 разів не рекомендується.

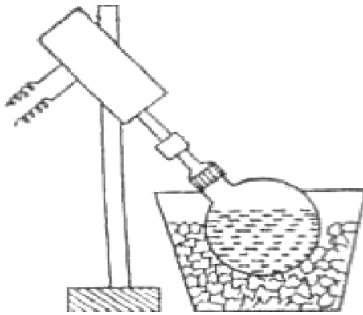


Рис.3.1 Установка для виморожування води

До другої групи належать методи концентрування, які ґрунтуються на екстракції, сорбції, співосадженні або електрохімічному виділенні мікрокомпонентів без зміни загального об'єму проби води. Ці методи дозволяють не тільки концентрувати мікро-компоненти, але також відокремлювати їх від матриці та речовин, що заважають аналізу, тому вони є більш ефективними в порівнянні з випарюванням або виморожуванням.

Екстракційне концентрування полягає в тому, що певний об'єм природної води ($V_{\text{вод}}$) енергійно збовтують у ділительній лійці з меншим об'ємом органічного розчинника ($V_{\text{орг.}}$), який практично не змішується з водою, до встановлення рівноваги. Звичайно для цього потрібно не більше 3-5 хв. Мікрокомпоненти у вигляді органічних сполук або комплексів йонів металів, які у неводному розчиннику розчиняються краще, ніж у воді, переходять в органічну фазу. Розподіл компонента A між двома фазами описується коефіцієнтом розподілу

$$D = \frac{A_{\text{орг.}}}{A_{\text{вод}}} \quad (3.1)$$

де $[A]_{\text{орг.}}$ і $[A]_{\text{вод}}$ — рівноважні концентрації A в органічній та водній фазі відповідно.

Якщо мікрокомпонент міститься у водному розчині або в органічній фазі в різних молекулярних чи йонних формах (наприклад, оцтова кислота у водному розчині міститься в формі HAc та Ac^- , а у неводному — у вигляді димерів $(\text{HAc})_2$ та мономерів HAc , то $[A]_{\text{орг.}}$ та $[A]_{\text{вод}}$ дорівнюють сумі всіх форм у кожній із фаз.

Повноту екстракції з практичної точки зору зручніше характеризувати через ступінь екстракції R (фактор вилучення), %:

$$R = \frac{A_{\text{орг.}}}{C_A} \cdot 100 \quad (2)$$

де C_A — загальна концентрація компонента A у водній фазі до екстракції.

Величини D та R пов'язані між собою рівняннями

$$R = \frac{100 \cdot D}{D + V_{\text{вод}}} ; \quad D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}} \quad (3)$$

Співвідношення об'ємів водної та органічної фаз при практично повній екстракції дорівнює кратності концентрування.

З рівняння (3) випливає, що ступінь екстракції залежить не тільки від значення коефіцієнта розподілу, але також від співвідношення об'ємів водної та органічної фаз. Ця залежність показана на рис. 4, з якого видно, що при одноразовій екстракції $\geq 99\%$ -го вилучення речовини в органічну фазу при кратності концентрування ≤ 10 можна досягти лише в системах, у яких коефіцієнт розподілу $D \geq 1000$. При менших значеннях D або при збільшенні співвідношення $V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$, значна кількість речовини, що розподіляється, залишається у водній фазі.

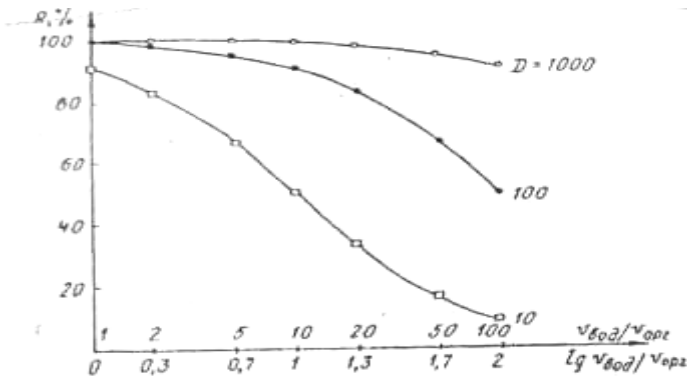


Рис. 3.2. Залежність ступеня екстракції R , від кратності концентрування $V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$ і коефіцієнта розподілу D .

У багатьох випадках для концентрування не вдається знайти екстракційних систем з високими значеннями D . У такому разі для практично повного вилучення речовини слід використовувати багаторазову екстракцію. Розрахунок кількості екстракцій n , необхідних для практично повного вилучення, можна провести за формулою

$$n = \lg \frac{C_A}{C_{\text{вод}}} / \lg(D \cdot r + 1) \quad (4)$$

де C_A - загальна концентрація речовини A у пробі води до екстракції; $[A]_{вод.}$ - рівноважна концентрація у водній фазі після екстракції; $r = V_{вод.}/V_{орг.}$

Для 99%-ї екстракції ця формула набирає вигляду

$$n = \lg 100 / \lg(D \cdot r + 1) \quad (5)$$

Багаторазову екстракцію можна замінити методом екстракційної хроматографії, тобто екстракцією в динамічних умовах. Для цього органічний розчинник наносять на поверхню твердого сорбенту, яким заповнюють сорбційну колонку. При пропусканні проби через таку колонку відбувається багаторазовий перерозподіл речовин, які екстрагуються, між нерухомою фазою (органічним розчинником) та рухомою фазою (водою), що є адекватним багаторазовій екстракції. Внаслідок цього речовини, що екстрагуються, практично повністю переходять у колонці в органічну фазу. Після цього їх можна вилучити з колонки малим об'ємом групового реагенту. В разі потреби з використання цієї ж колонки можна провести хроматографічне розділення сорбованих речовин.

Екстракційне концентрування застосовують в основному для вилучення з природної води органічних сполук та йонів металів у вигляді їх комплексів з органічними лігандами. Ці інгредієнти можна потім визначити безпосередньо як в екстракті, так і після екстракції у водному середовищі.

Сорбційне концентрування проводять на молекулярних та йонообмінних сорбентах у статичних або динамічних умовах. При концентруванні в статичних умовах до проби природної води додають певну кількість сорбенту і витримують протягом 20-30 хв при інтенсивному перемішуванні.

Серед молекулярних сорбентів найчастіше використовують силікагель, алюміній оксид або активоване вугілля. Для сорбції катіонів та аніонів застосовують відповідно такі іоніти - катіоніти та аніоніти.

При концентруванні мікрокомпонентів на молекулярних сорбентах ізотерма сорбції у більшості випадків є прямолінійною або близькою до неї і описується рівнянням прямої, яка проходить через початок координат:

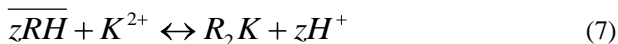
$$Q_A = \Gamma \cdot C_A \quad (6)$$

Γ - коефіцієнт Генрі. При достатньому надлишку сорбенту величина Γ для даної речовини не залежить від наявності інших речовин, зокрема від присутності мікрокомпонентів природної води. Після практично повної сорбції мікрокомпонентів з великого об'єму води сорбент відокремлюють фільтруванням і обробляють його малим об'ємом розчину відповідного реагенту для десорбції. Ступінь або кратність

концентрування дорівнює відношенню об'єму проби води до об'єму розчину, яким проводилась десорбція.

При концентруванні за допомогою йонообмінних сорбентів слід враховувати, що стан рівноваги розподілу йонів між розчином і сорбентом залежить не тільки від концентрації йонів, які поглинаються, а також від концентрації протийонів, які переходять у розчин при йонному обміні:

- концентрування на катіоніті в H^+ -формі



- концентрування на аніоніті в OH^- формі



З наведених рівнянь йонообмінних реакцій видно, що при використанні катіонітів або аніонітів в H^+ та OH^- формах коефіцієнти розподілу йонів залежать відповідно від рН води, тобто від концентрації протийонів. На значення коефіцієнтів розподілу впливає також концентрація головних йонів, які складають матрицю природної води і які можуть бути конкурентами в реакціях йонного обміну при недостатньому надлишку йоніту. Окрім того, стан рівноваг (7), (8) залежить також від маси йонообмінного сорбенту, який містить певну «концентрацію» протийонів. Через те коефіцієнт розподілу виражається формулою

$$K_d = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{v}{m} \quad (9)$$

де R — ступінь сорбції (вилучення). %; v — об'єм природної води, cm^3 ; m - маса йонообмінного сорбенту, г. При визначенні коефіцієнтів розподілу йонів треба вказувати концентрацію протийону. оскільки він впливає на значення K_d

Коефіцієнт розподілу даного йону не залежить від присутності інших йонів (крім протийонів) при умові, якщо ємність взятої маси йонообмінного сорбенту перевищує загальну кількість всіх катіонів чи аніонів, які знаходяться в природній воді. Ємність більшості синтетичних катіонів та аніонів складає приблизно 5-10 ммоль екв/г. У прісних поверхневих водах максимальна сума катіонів або аніонів сольового складу дорівнює приблизно 10-15 ммоль екв/г. Таким чином, для забезпечення 2-3 кратної надлишкової ємності іонів відносно вмісту головних йонів з метою запобігти їх конкуренції при сорбції мікрокомпонентів до 1 dm^3 природної води досить додати 10-15 г йонообмінного сорбенту. При концентруванні мікродомішок йонів з більш солонуватих вод кількість йонообмінного сорбенту слід відповідно збільшити.

При невеликих значеннях K_d концентрування доцільно проводити на сорбційних колонках, тобто в динамічних умовах, як при методі екстракційної хроматографії. Після сорбції йонів мікрокомпонентів з великого об'єму природної води їх легко десорбувати промиванням катіоніту концентрованою кислотою або аніоніту розчином лугу. Це забезпечує практично повне вилучення мікрокомпонентів з колонки внаслідок зсуву вліво рівноваг реакцій (7), (8). Наприклад, на колонці з катіонітом можна сорбувати катіони з 10 дм³ природної води, а потім їх десорбувати промиванням колонки всього 10 мілілітрами хлоридної кислоти, тобто досягти ступеня концентрування 1000. В разі - потреби на цій же колонці можна провести і хроматографічне розділення сорбованих йонів.

При катіонообмінному концентруванні та розділенні слід враховувати, що в природних водах йони металів значною мірою зв'язані в електронейтральні та аніонні комплекси, які не сорбуються катіонітами. Тому для забезпечення повної сорбції ці комплексні сполуки треба попередньо зруйнувати.

Співосадження застосовують в основному для концентрування мікрокількостей йонів металів. Співосадження — це процес захоплення мікродомішок йонів певним осадом в умовах, коли ці йони самі не утворюють малорозчинних сполук. Наприклад, при осадженні сульфату барію з осадом співосаджується незначна кількість нітрату барію, хоча він є добре розчинною сполукою; при осадженні ферум (III) гідроксиду надлишком амоніаку в присутності купруму до фази осаду переходить певна кількість йонів купруму, хоча вони в умовах осадження утворюють добре розчинний амоніачний комплекс. Механізм співосадження найчастіше полягає в адсорбції або оклюзії мікродомішок твердою фазою осаду, який називається *колектором*. При аналізі природних вод застосовують різні колектори – ферум (III) гідроксид, манган діоксид, магній гідроксид. Зручним колектором є магній гідроксид, який після відділення та розчинення практично не заважає подальшому визначенню співосаджених мікрокомпонентів фотометричними та іншими методами. Концентрат, одержаний на магній гідроксиді, можна також аналізувати методом емісійної спектроскопії, не переводячи осад у розчин.

Інверсійна вольтамперометрія з нагромадженням є ефективним методом концентрування та визначення мікрокількостей металів у природних водах. Концентрування йонів металів здійснюється попереднім електролізом на висячому ртутному краплинному електроді (стаціонарний ртутний електрод) або на твердих електродах (графітовий, ртутно-графітовий, скловуглецевий, платиновий, ртутно-срібний тощо). Електроліз проводять при інтенсивному перемішуванні розчину протягом 30-40 хвилин при потенціалі катоду значно більш від'ємному, ніж потенціали полярографічних напівхвиль визначуваних йонів металів. При

цьому досягається практично повне виділення та концентрування на катоді йонів визначуваних елементів у вигляді атомів нульового ступеня окислення, твердих розчинів, хімічних або інтерметалічних сполук тощо. Після закінчення концентрування проводять електрохімічне (анодне) розчинення концентрату виділених металів з поверхні електроду шляхом поступового накладання на електрод змінного потенціалу і реєструють вольтамперну залежність. На полярограмі “ $I_{\text{диф.}} - E$ ” з’являються мінімуми, потенціали яких якісно характеризують природу металу, а глибина мінімумів пропорційна їх концентрації. Таким чином, інверсійна вольтамперометрія є одночасно методом концентрування та якісного визначення переважно полярографічно активних йонів металів і дозволяє проводити багатоелементний аналіз.

3.7. Усунення речовин, що заважають аналізу

Впливу речовин, що заважають аналізу, можна позбутися різними методами. Найбільш зручним є спосіб маскування, що використовується в основному при визначенні йонів металів оптичними або електрохімічними методами. Для цього йони, що заважають аналізу, зв’язують в стійкі комплексні сполуки, які не дають аналітичного сигналу, властивого визначуваному металу. У той же час доданий до розчину комплексоутворювальний реагент не повинен впливати на вимірюваний аналітичний сигнал, тобто не повинен практично зв’язувати визначуваний йон. Для дотримання цих умов потрібно, щоб константа стійкості комплексної сполуки визначуваного йона з маскуючим реагентом була значно меншою від константи стійкості йона, що заважає аналізу, з цим же реагентом. При аналізі природних вод таких умов досягти важко через те, що у водах завжди присутні неорганічні та органічні комплексоутворюючі сполуки, вилив яких на йони, що визначаються та заважають, врахувати практично неможливо. Тому для маскування тих йонів, що заважають аналізу, при можливості їх переводять у такий ступінь окислення, в якому вони не заважають аналізу, руйнують комплекси або попередньо відокремлюють йони металів екстракційним, сорбційним чи електрохімічним методами. У випадку, коли йони металів визначають у досить кислому розчині у вигляді стійких забарвлених комплексів, наприклад, при визначенні загального вмісту феруму у вигляді його комплексу з о-фенатроліном (Phen), зв’язування феруму в комплексні сполуки з природними лігандами води в більшості випадків не заважає аналізу.

Визначенню загальної концентрації йонів металів особливо заважають органічні високомолекулярні сполуки, які утворюють з йонами металів кінетично інертні стійкі комплекси, що маскують елементи, які необхідно визначати. Через те перед визначенням металів ці комплекси треба зруйнувати, тобто знешкодити вплив розчинених органічних

сполук. Використовують методи «мокрого спалювання», фотохімічної деструкції органічних речовин

Для, яке полягає в окисленні органічних речовин природних вод, пробу води підкислюють сумішшю концентрованої сульфатної та нітратної кислот у співвідношенні 1:1 і випарюють до появи густих парів сульфатної кислоти. Після цього розбавляють дистильованою водою, додають розчин калій тетраоксоманганату і кип'ятять 3-5 хв. Якщо розчин став безбарвним, тоді ще додають калій тетраоксоманганат і знову кип'ятять. Залишок калій тетраоксоманганат розкладають кип'ятінням з хлоридною кислотою або додаванням по краплинах розведеного розчину оксалатної кислоти до знебарвленого розчину. Для «мокрого спалювання» використовують кислоти особливої чистоти, в яких вміст важких металів незначний.

При аналізі профільтрованої природної води доцільно використовувати спосіб фотохімічної деструкції органічних речовин.

Фотохімічну деструкцію проводять за такою методикою. В склянку місткістю 50-100 см³ наливають проби природної води і додають декілька краплин розведеної сульфатної кислоти до рН 1. Потім проби розмішують під променями ртутної лампи потужністю 1000 Вт так, щоб відстань від лампи до поверхні води була не більшою 5-6 см. Склянки охолоджують, продуваючи повітря збоку вентилятором. Фотохімічну деструкцію проводять протягом 50-60 хв. При наявності каталізатора меркурій (II) хлориду деструкція основної маси органічних сполук закінчується за 15-20 хв. Повноту деструкції контролюють визначенням ХСК окремої порції води, обробленої аналогічно.

Ультразвукове опромінювання проб води значно прискорює розклад органічних сполук.

При визначенні у природних водах органічних сполук їх при необхідності відокремлюють від компонентів, що заважають аналізу, і концентрують екстракційним або сорбційним методом.

РОЗДІЛ 4

Водопідготовка

4.1. Методи очистки води

Для подачі питної води населенню великих і малих міст використовується комплекс інженерних споруд, який називається господарсько-питним водопроводом. Усі сучасні міські водопроводи є централізованими, тобто з одного джерела забезпечується велика кількість користувачів. Вода поверхневих джерел водопостачання без спеціальної обробки є непридатною для пиття через значну каламутність і

вищий, ніж це допустимо для питної води, вміст бактерій. Тому перед подачею води в господарсько-питний водопровід на водопровідній станції у спеціальних спорудах проводиться водопідготовка. Передусім освітлюють (вилучають завислі та колоїдні частинки) і знезаражують (звільняють від хвороботворних бактерій). Тобто очищують. Можуть виконуватися й інші види водопідготовки.

Необхідність елементарного очищення і знезараження води перед вживанням люди розуміли давно. Перші відомості про це містяться у написаній в Індії близько 4 тис. років тому на санскриті медичній книзі „Ісрупта Сангіта”, де говориться: „Добре тримати воду в мідних ємкостях, виставляти її на сонячне світло і фільтрувати через дерев'яне вугілля”. Давньогрецький лікар Гіппократ рекомендував з метою запобігання захворювань вживати кип'ячену воду. Але першу водопровідну станцію із застосуванням технологічних методів очищення (так звані повільні фільтри) було збудовано в Лондоні лише у 1829 р. У Києві перший централізований водопровід із забором води з Дніпра і очищення її на піщаних фільтрах був збудований у 1872 р.

Хоча природні запаси прісних вод значні, але з різних причин не всяка прісна вода придатна для пиття. Через це воду доводиться попередньо очищувати і тільки після цього використовувати. Водопідготовка – це комплекс технологічних процесів обробки й очищення води, в результаті яких вона має відповідати вимогам споживачів (рис. 1).

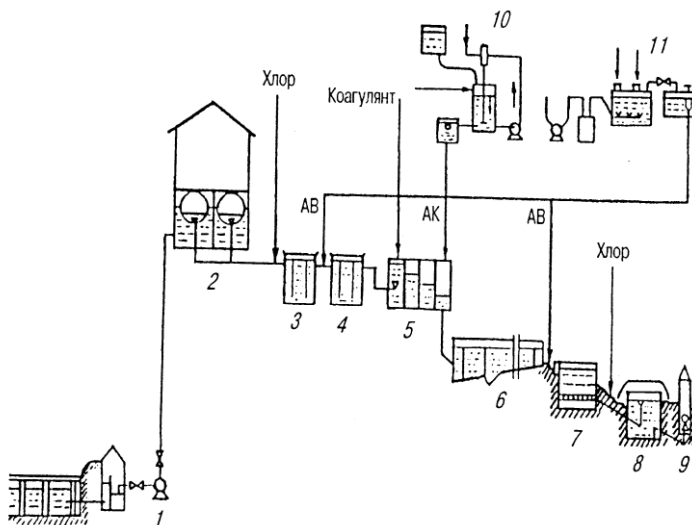


Рис. 1. Технологічна схема очищення води, що збирається з водойм

Перед використанням воду забирають з водойми за допомогою насосів (1), проціджують, щоб виділити великі предмети або часточки (2), потім проводять процес освітлення (3), (4), і (5). Суть цього процесу полягає у видаленні з води колоїдних мінеральних і органічних домішок, які забарвлюють її. Для освітлення воду обробляють коагулянтами – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , FeCl_3 і флокулянтами – поліакриламідом, активованою H_2SiO_3 , активованим вугіллям. Після цього у воді утворюється об'ємна пухка маса, що складається з гідроксидів і основних солей відповідних металів, вугілля, кремнієкислоти. Тому воду витримують у відстійниках (6) і вже потім пропускають крізь фільтр (7). Очищена вода збирається в окремому резервуарі (8), а звідти за допомогою насосних станцій другого підйому подається споживачам.

Знезараження води є обов'язковим процесом водопідготовки на водопровідних станціях. Як правило, перед цим проводиться освітлення води, в результаті чого вона звільняється від завислих частинок, які утруднюють знезараження, і від частини бактерій (при фільтруванні затримується 98 – 99% усіх бактерій). Знезараження води може здійснюватися за допомогою спеціальних реагентів і без них.

4.2. Реагентні методи знезараження води

Реагентними методами називаються такі, за яких для знезараження води використовуються речовини, від яких мікроорганізми гинуть. Такими речовинами є багато окисників (хлор, озон). А також солі деяких важких металів (в основному Аргентуму і Купруму). Солі Купруму через свою отруйність для організму людини використовуються лише для води, яка йде для технічних потреб (боротьба з наростами на поверхні труб).

За безреагентних методів знезараження вода підлягає впливу ультрафіолетових променів, які мають бактерицидні властивості, чи високої температури (кип'ятіння). Вивчаються можливості використання для знезараження води ультразвукових хвиль, струму високої частоти та інших фізичних агентів.

Найпоширенішим у водопровідній практиці методом знезараження води, якому вже понад 100 років, є хлорування рідким хлором, але можуть застосовуватися і препарати, що містять активний хлор (хлорне вапно, кальцій- і натрій-гіпохлориди, хлораміни, хлор діоксид та ін.). може застосовуватися активний хлор, отриманий методом електролізу на місці використання. Збудники холери, тифу, дизентерії й бруцельозу є дуже чутливими до хлору, їх клітини руйнуються навіть під дією невеликих його доз.

Бактерицидний ефект хлору значною мірою залежить від його початкової дози, тривалості контакту з водою, а також наявності у воді завислих частинок як органічного, так і мінерального походження.

Частіше за все на руйнування клітин мікроорганізмів затрачається лише незначна частина хлору. Більша його частина йде на реакції з різноманітними органічними і мінеральними речовинами, які містяться у воді (відбувається так зване хлоропоглинання води). На практиці при визначенні необхідної дози хлору виходять із загальної потреби хлору для води. Це включає її хлоропоглинання і деякий надлишок хлору, який забезпечує протягом певного часу бактерицидний ефект. Надлишок хлору необхідний для запобігання повторного бактеріального забруднення води під час проходження водопровідною мережею.

Після хлорування в основному гинуть мікроорганізми, окиснюються і руйнуються органічні речовини, в результаті чого вода стає прозорішою, зникають запахи, поліпшуються інші показники, які пов'язані з наявністю у воді органічних речовин. Але відомі випадки, коли хлорування призводить до утворення продуктів. Що мають сильний запах. Особливо стійкими і неприємними є хлорофенольні запахи і присмаки. Вони виникають при хлоруванні води, забрудненої стічними водами, що містять феноли та інші ароматичні сполуки.

Хлорування сприяє очищенню води від сполук Феруму, Мангану і деяких токсичних речовин. При хлоруванні води великими дозами відбувається перехід частини карбонатної твердості в не карбонатну. Таким чином, хлорування води, поряд із знезараженням, відіграє велику роль також як чинник, що поліпшенню процесів коагулювання, відстоювання і фільтрування.

Основні особливості хлору – висока ефективність знезаражувальної дії, можливість консервувати оброблену воду протягом тривалого часу, а також відносна доступність і дешевизна – зумовили широке використання методу хлорування на водопровідних станціях у всьому світі. Але як показують сучасні дослідження, за умов значного вмісту органічних речовин у воді при її обробці активним хлором можуть утворюватися небезпечні для здоров'я людини хлорорганічні сполуки. Зокрема, це хлороформ (має канцерогенну активність); дихлоробромометан, хлоробромометан, трибромометан (мають мутагенні властивості): 2,4,6-трихлорофенол, дихлорацетонітрил, хлоропіридин, полі хлоровані біфеніли (є імунотоксичними та канцерогенними). Можлива поява шкідливих для здоров'я людини високотоксичних хлорорганічних сполук у питній воді є основним недоліком методу хлорування води, виявлена наприкінці ХХ ст.

Заходами, які рекомендуються для попередження появи цих небезпечних речовин під час хлорування природних вод при водопідготовці, є: усунення основної маси органічних речовин з води коагулюванням і адсорбцією до хлорування; зменшення концентрації хлору в зоні реакції; скорочення тривалості контакту з вільним хлором; заміна попереднього хлорування озонуванням.

Широкомасштабне застосування на міських водопровідних станціях для знезараження великих об'ємів води інших окисників (озону, йоду, броду, калій перманганату, гідроген пероксиду та ін.) як основних реагентів стримується їх дефіцитом, високою вартістю, слабкою консервуючою дією. Так, лише озонування недостатньо для підтримання рівня надійного знезараження питної води під час її руху водопровідною мережею через дуже малий період після озону. Озонування ефективно застосовується в комбінації з хлоруванням для деструкції органічних, токсичних чи важкоокиснюваних речовин.

Озонування води ґрунтується на властивості озону розкладатися у воді з утворенням атомарного кисню ($O_3 \rightarrow O_2 + O$), який руйнує ферменти системи мікробних клітин, окиснює деякі сполуки, що надають воді неприємного запаху (наприклад, гумінові основи). З позиції гігієни озонування є одним з найкращих способів знезараження води. У воді при цьому не утворюються додаткові сполуки. Крім зазначених вище обставин, які стримують широке застосування озону, є ще лімітуючі технічні умови. Озонування води є відповідальним технологічним процесом. Який потребує великої кількості електроенергії, застосування складних приладів і висококваліфікованого технічного складу, оскільки концентрований озон – надзвичайно отруйний газ (більше, ніж чадний газ CO). За літературними даними, у світі діє понад 3 тис. озонаторних установок різної потужності.

Знання бактерицидних властивостей Аргентуму свого часу знайшли своє втілення у використанні срібного посуду. Механізм бактерицидної дії срібла пояснюється тим, що воно викликає порушення обміну речовин у клітинах бактерій внаслідок блокування активних груп (-COOH та SH) деяких ферментів.

Збагачення води йонами Аргентуму досягається кількома способами: методом контакту води з розвинутою поверхнею металу (посріблені кільця Рашига, пісок Краузе тощо); безпосереднім розчиненням у воді препаратів Аргентуму електролітичним методом. Найбільшу практичну цінність має електролітичний метод. Він забезпечує можливість швидкого отримання необхідних концентрацій Аргентуму у воді, дає змогу за допомогою приладів точно дозувати і регулювати процес. „Срібна вода”, яку одержують внаслідок електролітичного розчинення срібла, має високі бактерицидні властивості і з успіхом може бути використана для очищення води від шкідливих мікроорганізмів, дезінфекції та консервування продуктів харчування, для ліквідувальних цілей тощо. Завдяки мізерним концентраціям Аргентуму вона є зовсім не шкідливою. Стаціонарні й переносні вітчизняні установки різної продуктивності для отримання електролітичної срібної води були розроблені в Інституті колоїдної хімії та хімії води НАН України під керівництвом Л.А.Кульського.

Негативну дію світла на розвиток більшості бактерій теж було помічено давно. Але механізм дії світла тривалий час залишався невідомим. За детальнішого вивчення цього явища наприкінці ХІХ ст. було встановлено, що бактерицидну дію має переважно короткохвильова частина спектра, тобто ультрафіолетове проміння. Воно впливає на білкові молекули і ферменти цитоплазми клітин мікроорганізмів, спричиняє їхню загибель.

Знезараженню ультрафіолетовим промінням краще за все піддається очищена прозора вода, оскільки завислі та колоїдні частинки розсіюють світло і заважають проникненню ультрафіолетового проміння. Установки для знезараження води ультрафіолетовими променями застосування для обробки порівняно невеликих об'ємів питної води. Використання методу обмежується високою вартістю обробки води й відсутністю післядії. Короткочасність знезаражувального ефекту виключає час застосування методу, якщо існує небезпека повторного зараження води.

Після короткого розгляду різних методів знезараження питної води зазначимо, що у 90-ті роки в установах НАН України була розроблена концепція поліпшення якості питної води в країні згідно з прийнятою урядом 1991 р. науковосоціальною програмою „Питна вода”. Концепція передбачає розробку і впровадження технологій отримання якісної питної води на водопровідних станціях з використанням озону, гідроген пероксиду, що у перспективі виключатиме застосування хлору в технології очищення води і запобігатиме утворенню високотоксичних хлорорганічних сполук, сприятиме раціональному використанню водних ресурсів.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ДО ТЕМИ «Хімія гідросфери»

Лабораторна робота № 1

Тема:

Визначення тимчасової (карбонатної) твердості води методом кисотно-основного титрування

Теоретичні відомості

Твердістю води називається властивість води, яка зумовлена вмістом у ній кальцій- і магній - йонів. Одиницею твердості води в нашій країні є моль (твердості) на кубічний метр моль/м³ (звичайне доповнення «твердості» після слова «моль» опускається). Числове значення твердості, виражене в моль/м³, дорівнює числовому значенню твердості, вираженому в мілімоль - еквівалентах на дм³ (ммоль/дм³); 1 ммоль/дм³ відповідає вмісту у воді 40,08 мг/дм³ Ca²⁺- йонів або 24,32 мг/дм³ Mg²⁺- йонів. Величину твердості можна визначити за рівнянням:

$$H = m(Ca^{2+})/M(Ca^{2+}) \cdot f(Ca^{2+}) + m(Mg^{2+})/M(Mg^{2+}) \cdot f(Mg^{2+}),$$

де H – твердість води, ммоль/дм³;

$m(Ca^{2+})$ і $m(Mg^{2+})$ – маси йонів кальцію і магнію в 1 дм³, мг/дм³;

$f(Ca^{2+})$ і $f(Mg^{2+})$ – фактори еквівалентності йонів ($f(Ca^{2+}) = f(Mg^{2+}) = 1$);

$M(Ca^{2+})$ і $M(Mg^{2+})$ – молярні маси кальцій – і магній – йонів.

Обумовлену рівнянням твердість прийнято називати *загальною твердістю* води, оскільки у воді розрізняють карбонатну (усувається кип'ятінням води) і не карбонатну твердість води, що не усувається кип'ятінням води.

У інших країнах для вираження значень твердості води використовуються різні одиниці виміру. Так, наприклад, німецький градус твердості відповідає вмістові у воді 10 мг CaO/дм³. Один французький градус твердості відповідає вмістові у воді 10 мг CaCO₃/дм³. Один американський градус твердості відповідає вмістові у воді 1 мг CaCO₃/дм³. Між цими одиницями виміру твердості можна записати співвідношення:

1 моль/м³ = 2,804 німецьких градусів твердості;

1 моль/м³ = 5,005 французьких градусів твердості;

1 моль/м³ = 50,050 американських градусів твердості.

Під *карбонатною твердістю* мають на увазі кількість кальцій - і магній - йонів, зв'язаних з карбонат - і гідрогенкарбонат - йонами. Тому числове значення карбонатної твердості дорівнює сумі концентрацій карбонат - і гідрогенкарбонат - йонів, виражених у ммоль/дм³.

Некарбонатна твердість води визначається як різниця значень загальної і гідрогенкарбонатної твердості та являє собою твердість, що не видаляється при кип'ятінні.

За величиною загальної твердості природні води прийнято поділяти на ряд груп:

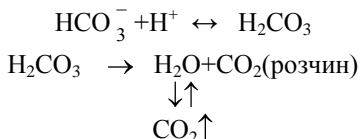
Таблиця 1

Групи води за твердістю

Твердість, ммоль/дм ³	Група води
<1,5	Дуже м'яка
1,5-3,0	М'яка
3,0-5,4	Середньої твердості
5,4-10,7	Тверда
> 10,7	Дуже тверда

Карбонатна твердість називається *тимчасовою*. Карбонатна твердість визначається загальною кількістю мілімоль еквівалентів речовин HCO₃⁻ в 1дм³ води.

Визначення карбонатної твердості води проводять шляхом титрування стандартним розчином хлоридної кислоти аліквотного об'єму води, яку аналізують. При цьому відбуваються реакції:



pH в точці еквівалентності розраховується за формулою:

$$\text{pH} = 1/2\text{p}K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) - 1/2\lg c_{\text{кислоти}}$$

Концентрація карбонатної кислоти визначається її розчинністю при даному атмосферному тискові.

$$\text{pH} = 1/2(6,35) - 1/2\lg 5 \cdot 10^{-2} = 3,715 + 0,65 = 3,83$$

Значення pH в точці еквівалентності показує, що визначення карбонатної твердості води можна проводити шляхом титрування розчином хлоридної кислоти з метиловим-оранжевим.

Хід виконання роботи

Аліквотною піпеткою відбираємо в конічну колбу 100 см³ водопровідної води, додаємо 3 краплі розчину метилового-оранжевого і відтитруємо робочим розчином хлоридної кислоти до зміни жовтого забарвлення на оранжеве. Титрування проводимо три рази.

Результати титрування і розрахунок тимчасової твердості води.

V(HCl)I титрування....., см³
 II титрування....., см³
 III титрування....., см³

$$\overline{V(\text{HCl})}_{\text{середнє знач.}} \dots \dots \dots, \text{см}^3$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl});$$

$$n(\text{HCO}_3^-)_{\text{в аліквоті}} = c(\text{HCl}) \cdot \overline{V(\text{HCl})}, \text{ ммоль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{тимчасова}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V_{\text{ал.}}(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/дм}^3.$$

5. Висновок: тимчасова твердість водопровідної води становить.....ммоль HCO_3^- йонів у 1 дм³ води.

Лабораторна робота № 2

Тема:

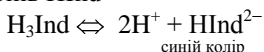
Визначення загальної твердості води Визначення вмісту Ca^{2+} , Mg^{2+} - йонів у воді *Визначення загальної твердості водопровідної води комплексометричним методом.*

1. Підбір аліквоти води і титрування.

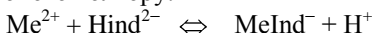
В бюретці – стандартний розчин ЕДТА (комплексона III).

В колбі для титрування – аліквота води (100 см³). До аліквоти води додаємо 15 см³ амоніачної буферної суміші до рН = 10. Індикатор – хромоген чорний (20-30 мг сухої суміші його з NaCl або KCl). Розчин перемішуємо до розчинення індикатора (винно-червоний колір).

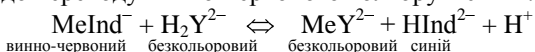
При рН = 7-11 хромоген чорний – слабка трьохосновна кислота дисоціює з утворенням аніонів HInd^{2-}



В присутності йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} утворюються комплекси з аніонами індикатора винно-червоного кольору:



Титруємо до переходу винно-червоного кольору в синій.



$$V_a(\text{H}_2\text{O}) = \dots \dots \dots, \text{см}^3$$

$$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \text{ 1 титрування} \dots \dots \dots, \text{см}^3$$

$$2 \text{ титрування} \dots \dots \dots, \text{см}^3$$

$$3 \text{ титрування} \dots \dots \dots, \text{см}^3$$

$$\overline{V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})} \dots \dots \dots, \text{см}^3$$

2. Розрахунок загальної твердості води

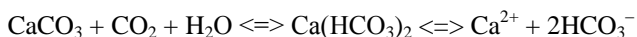
$$H(H_2O)_{\text{загальна}} = \frac{c(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{V_a(H_2O)}, \text{ ммоль/дм}^3$$

3. Аналізуємо одержаний результат

Порівнюємо одержаний результат твердості питної води з даними Держстандарту.

Визначення вмісту кальцій(II)- і магній(II)-йонів у воді при їх спільній присутності.

Головними джерелами надходження Ca^{2+} - йонів в поверхневі води є процеси хімічного вивітрювання і розчинення мінералів, насамперед вапняків, доломітів, гіпсу, що містять кальцій, силікатів і інших осадових і метаморфічних порід.



Розчиненню сприяють мікробіологічні процеси розкладу органічних речовин, що супроводжуються зниженням рН.

Великі кількості Ca^{2+} - йонів виносяться зі стічними водами силікатної, металургійної, скляної, хімічної промисловості, зі стоками сільськогосподарських угідь, особливо при використанні мінеральних добрив, що містять кальцій.

Характерною рисою Ca^{2+} - йонів є здатність утворювати у поверхневих водах досить стійкі пересичені розчини кальцій карбонату. Йонна форма (Ca^{2+}) характерна тільки для мало мінералізованих природних вод. Відомі досить стійкі комплексні сполуки кальцію з органічними речовинами, що містяться у воді. У деяких мало мінералізованих, але забарвлених водах до 90-100% йонів кальцію можуть бути пов'язані з гумусовими кислотами. У річкових водах вміст кальцію рідко перевищує 1 г Ca^{2+} - йонів у 1 дм³. Звичайно ж його концентрації значно нижча.

Концентрація кальцію в поверхневих водах схильна до помітних сезонних коливань. У період зниження мінералізації (весна) йонам кальцію належить переважна роль, що пов'язано з легкістю вилугування розчинних солей кальцію з поверхневого прошарку ґрунтів і порід. ГДК Ca^{2+} - йонів складає 180 мг/дм³.

Досить жорсткі вимоги до вміст кальцію подаються до вод, що живлять парові установки, оскільки з карбонатів, сульфатів і ряду інших аніонів кальцій утворює тривкі накипи. Дані про вміст кальцію у водах необхідні також при вирішенні питань, пов'язаних із формуванням хімічного складу природних вод, їхнім походженням, а також при дослідженні карбонатно-кальцієвої рівноваги.

У поверхневій воді Mg^{2+} - йони надходять в основному за рахунок процесів хімічного вивітрювання і розчинення доломітів, мергелів й інших мінералів. Значні кількості магнію можуть надходити у водні об'єкти зі стічними водами металургійних, силікатних, текстильних і інших підприємств. У річкових водах вміст магнію звичайно коливається від декількох одиниць до десятків міліграмів у 1 дм^3 .

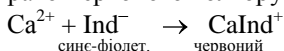
Вміст магнію в поверхневих водах схильний до помітних коливань: як правило, максимальні концентрації спостерігаються в межений період, мінімальні - у період паводків. ГДК Mg^{2+} - йонів складає 40 мг/дм.

Хід виконання роботи

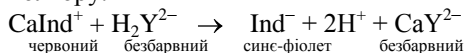
Визначення засноване на попередньому визначенні загального вмісту Ca^{2+} - і Mg^{2+} - іонів титруванням аліквотного об'єму розчину, який аналізують стандартним розчином ЕДТА і наступним визначенням в аліквотному об'ємі вмісту Ca^{2+} -іонів титруванням стандартним розчином ЕДТА в лужному середовищі ($pH > 12$) з індикатором мурексидом.

В лужному середовищі Mg^{2+} -іони осаджуються у вигляді $Mg(OH)_2$ і не реагують з ЕДТА. Вміст Mg^{2+} -іонів розраховують за різницею.

Мурексид ($C_8H_8N_6O_6$) – амонійна сіль пурпурної кислоти при $pH > 11$ присутня у вигляді аніонів синьо-фіолетового кольору. З катіонами Ca^{2+} він утворює комплекси яскраво-червоного кольору



При титруванні ЕДТА комплекс Ca^{2+} з індикатором мурексидом руйнується, а аніони індикатора накопичуються в розчині, надаючи йому синьо-фіолетового кольору.



1. Титрування

В бюретці – стандартний розчин ЕДТА. В колбі для титрування – аліквота води, яку аналізують, 5 см 20% розчину NaOH, 20-30 мг сухої суміші мурексиду з NaCl. Розчин, який аналізують, перемішуємо до розчинення індикатора. Розчин повинен мати яскраво-червоний колір.

Титруємо розчином комплексону III до синьо-фіолетового кольору.

$$V_a(H_2O) = .100,00, \text{ см}^3$$

$$V(Na_2H_2Y) \text{ 1 титрування....., см}^3$$

$$2 \text{ титрування....., см}^3$$

$$3 \text{ титрування....., см}^3$$

$$V(Na_2H_2Y) \text{ сер. значення....., см}^3$$

2. Розрахунок вмісту Ca^{2+} -іонів та Mg^{2+} -іонів в ммоль/дм³ і мг/дм³

$$n(Ca^{2+}) = \frac{c(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot 1000}{V_a(H_2O)}, \text{ ммоль/дм}^3;$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = N(\text{H}_2\text{O})_{\text{загальна}} - n(\text{Ca}^{2+}), \text{ ммоль/дм}^3;$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Mg}^{2+}) \cdot M(\text{Mg}^{2+}) \text{ мг/дм}^3;$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) \text{ мг/дм}^3.$$

Висновок: (порівняти вміст Ca^{2+} - і Mg^{2+} - йонів у воді з даними ГДК).

Лабораторна робота № 3

Тема:

Органолептичне визначення запаху води

Органолептичні визначення - метод встановлення стану водного об'єкта шляхом безпосереднього його огляду. При органолептичних спостереженнях особлива увагу звертають на явища, незвичні для даної водойми або водотоку: загибель риби й інших водяних організмів, рослин, що свідчить часто про його забруднення, виділення пухирців газу з донних відкладень, поява підвищеної каламутності, стороннього кольору, запаху, цвітіння води.

Запах води характеризується **видами й інтенсивністю запаху**. Інтенсивність запаху води вимірюється в балах. Запах води викликають леткі речовини, що пахнуть, і надходять у воду в результаті процесів життєдіяльності водяних організмів, при біохімічному розкладанні органічних речовин, при хімічній взаємодії компонентів, що містяться у воді, а також із промисловими, сільськогосподарськими і господарсько- побутовими стічними водами.

На запах води впливають: склад речовин, температура, значення рН, ступінь забруднення водяного об'єкта, біологічна обстановка, гідрологічні умови і тощо.

Запах води водойм не повинен перевищувати *двох балів*, що визначаються безпосередньо у воді або (для водойм господарсько-питного призначення) після її хлорування. Визначення базується на органолептичному дослідженні характеру й інтенсивності запаху води за температури 20-60°С.

Обладнання: колби (об'єм 200 см³), годинникове скло або притертий корок, водяна баня.

Хід виконання роботи

100 см³ досліджуваної води кімнатної температури наливають в колбу ємністю 200 см³ з широким горлом, накривають годинниковим склом або притертим корком, струшують коловим рухом, відкривають корок або зсувають годинникове скло і швидко визначають характер та інтенсивність запаху. Потім колбу нагрівають до температури 60°С на водяній бані і також оцінюють запах.

За характером запахи поділяють на дві групи:

- Запахи природного походження (від організмів, що живуть у воді та від омертвілих, від впливу ґрунтів, тощо) знаходять за класифікацією, наведеною в таблиці 3.1.

Таблиця 2

Характер і особливість запаху води природного походження

Характер запаху	Особливість запаху
Ароматичний	Огірковий, квітковий
Болотний	Мулистий, тінистий
Гнилісний	Фекальний, стічної води
Дерев'янистий	Мокрої щепи, деревної кори
Землистий	Прілий, свіжообробленої землі, глинистий
Пліснявий	Затхлий, застійний
Рибний	Риби, рибного жиру
Дигідроген сульфідний	Тухлих яєць
Трав'янистий	Скошеної трави, сіна
Невизначений	Не підходить під попередні визначення

2. Запахи штучного походження (від промислових викидів, для питної води – від обробки води реагентами на станціях водопідготовки, тощо) називаються за відповідними речовинами: хлорфенольний, камфорний, хлорний, тощо.

Інтенсивність запаху води також оцінюється за температури 20-60°C за 5-бальною системою згідно таблиці 3.2. ГДК інтенсивності кольору – 2 бали.

Запах води слід визначати в приміщенні, де немає побічних запахів. Бажано, щоб характер та інтенсивність запаху відмічали кілька дослідників.

Таблиця 3.

Інтенсивність запаху води

Бал	Інтенсивність запаху	Якісна характеристика
0		Відсутність відчутного запаху
1	Дуже слабкий	Запах, що не визначається користувачем, але визначається в лабораторії дослідним шляхом
2	Слабкий	Запах, що не привертає уваги користувача, але визначається, якщо на нього звернути увагу

3	Помітний	Запах, що легко визначається і дає привід відноситися до води з несхваленням
4	Чіткий	Запах, що звертає на себе увагу і робить воду непридатною для пиття
5	Дуже сильний	Запах настільки сильний, що вода стає непридатною для пиття

Висновок:

Лабораторна робота № 4

Тема:

Органолептичне визначення смаку води

Обладнання: пробірки, пробіркотримач, спиртівка.

Хід виконання роботи

Визначають смак тільки доброякісної води. Недоброякісну воду на смак пробувати не можна.

Для визначення смаку воду нагрівають до 25-30⁰С, набирають у рот близько 15-20 см³ і тримають кілька секунд, ковтати воду не потрібно.

Розрізняють 4 види смаку: солодкий, кислий, солоний, гіркий, але слід відзначити і сильно виражені присмаки, як гірко-солоний, болотистий, рибний, металічний, затхлий та інші.

Інтенсивність смаку та присмаку оцінюють за п'ятибальною шкалою і відповідно вимогам поданим у таблиці 6.

Таблиця 4

Інтенсивність смаку та присмаку питної води

Інтенсивність	Характер прояву смаку та присмаку	Оцінка (бал)
Немає	Смак і присмак не відчувається	0
Дуже слабкий	Смак і присмак не відчувається споживачем, але визначається при лабораторному дослідженні	1
Слабкий	Смак і присмак помічає споживач, якщо на це звернути його увагу	2
Помітний	Смак і присмак легко помічаються і викликають негативний відгук	3
Чіткий	Смак і присмак звертають на себе увагу і примушують утриматися від	4

	пиття	
Дуже сильний	Смак і присмак дуже сильний, що робить воду непридатною до пиття	5

Висновок:

Лабораторна робота № 5

Тема:

Кольоровість природних вод

Кольоровість природних вод зумовлена головним чином присутністю гумінових речовин і комплексних сполук ферум (III)-іонів. Кількість цих речовин залежить від геологічних умов, водоносних горизонтів, характеру ґрунту, наявності боліт і торф'яників у басейні річки.

Кольоровість води визначають візуально, порівнюючи з розчинами, що імітують кольоровість природних вод, наявності боліт і торфовищ в басейні ріки і т.п. Стічні води деяких підприємств також можуть створювати досить інтенсивне забарвлення води. Кольоровість природних вод коливається від одиниць до тисяч градусівРозрізняють "натуральний колір", обумовлений тільки розчиненими речовинами, і "вдаваний колір", викликаний присутністю у воді колоїдних і зважених часток, співвідношення між який значною мірою визначаються розміром рН. Гранично припустимий розмір забарвлення у водах, використовуваних для питних цілей, складає 35 градусів.

Відповідно до вимог до якості води в зонах рекреації забарвлення води не повинно виявлятися візуально в стовпчику висотою 10 см.

Значне забарвлення води погіршує її органолептичні властивості і має негативний вплив на розвиток водних рослинних і тваринних організмів за рахунок різкого зниження концентрації розчинного кисню у воді, що витрачається на окиснення сполук заліза (II) і гумусових речовин.

Реактиви: дистильована вода, калій дихромат (крист.), кобальт сульфат-вода(1/7) (крист.), сульфатна(VI) кислота (конц).

Обладнання: пробірки, мірні колби, ваги.

Хід виконання роботи

Готують два розчини.

Розчин № 1. У мірній колбі об'ємом 1 дм³ розчиняють у дистильованій воді 0,0875 г калій дихромату і 2 г кобальт(II) сульфат-

вода (1/7), додають 1 см³ розчину концентрованої сульфатної кислоти (густиною 1,84 г/см³). Перемішують, доводять до мітки дистильованою водою. Цей розчин відповідає забарвленості 500⁰.

Розчин № 2. 1 см³ концентрованої сульфатної (VI) кислоти доводять дистильованою водою до 1 дм³ (КИСЛОТУ ЛИТИ У ВОДУ!)

Змішуючи розчини № 1 і № 2 у співвідношеннях, вказаних у таблиці 5.1., готують шкалу забарвленості.

Таблиця 5.

Шкала забарвленості із калій дихромату і кобальт сульфату

Розчин	Градуси забарвленості											
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80
№ 1, см ³	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
№ 2, см ³	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84

При візуальному визначенні в прозорий циліндр із безбарвного скла з рівним дном наливають 100 см³ досліджуваної, при необхідності профільтрованої води і, проглядаючи зверху на білому фоні, підбирають розчин шкали з подібним забарвленням.

Якщо досліджувана вода має забарвленість вищу 80⁰, то її попередньо розводять дистильованою водою. Величину забарвленості в цьому випадку множать на кратність розведення.

Висновок:

Лабораторна робота № 6

Тема:

Водневий показник (рН)

Питна вода повинна мати нейтральну реакцію (рН близько 7). Величина рН води водойм господарського, питного та культурного призначення регламентується в межах 6,5-8,5. У більшості природних вод водневий показник відповідає цьому значенню і залежить від співвідношення концентрацій вільного карбон діоксиду і гідрокарбонат-іона. Більш низькі значення рН можуть спостерігатися в кислих болотних водах завдяки підвищеному вмісту гумінових та фульвокислот. Літом при інтенсивному фотосинтезі рН може підвищуватись до 9. На величину рН впливає вміст карбонатів, гідроксидів, солей, що піддаються гідролізу, гумінових речовин тощо. У результаті хімічних і біологічних процесів, що відбуваються у воді, втрат карбонатної кислоти рН води може швидко змінюватись, тому величину рН слід визначати одразу ж після відбору проби, бажано на водоймі.

Оцінювати величину рН можна різними способами:

1. Наближене визначення рН.
В пробірку наливають 5 см³ досліджуваної води, 0,1 см³ універсального індикатора, перемішують і за кольором розчину оцінюють величину рН:
 - рожево-оранжевий – рН близько 5;
 - світло-жовтий – 6;
 - світло-зелений – 7;
 - зеленувато-блакитний – 8.
2. рН можна визначити за допомогою універсального індикаторного паперу, порівнюючи його значення зі шкалою.
3. Найбільш точне значення рН можна визначити за даними вимірювань рН-метром.

Висновок:

Лабораторна робота № 7

Тема:

Сухий залишок (мінералізація вод)

Теоретичні відомості

Загальну кількість розчинених речовин – *мінералізацію води* – прийнято визначати за масою сухого залишку попередньо відфільтрованої і випареної проби після висушування до постійної маси при температурі 150°C. Добра питна вода містить не більш 0,5 г/дм³ солей. Але в деяких районах для споживання використовують і води, що містять 1-3 г/дм³ розчинених солей. Солоні води з загальною мінералізацією 3-10 г/дм³ придатні тільки для деяких видів домашніх тварин (овець, верблюдів). Ультрапрісні води мають здатність виводити сполуки кальцію з організму людини, тому їх дозволено вживати в обмеженій кількості

В даний час за величиною мінералізації природні води прийнято поділяти на вісім видів, або класів (табл.6.):

Таблиця 6.

Види вод в залежності від мінералізації

Мінералізація, г/дм ³	Найменування вод
Менш 0,2	Ультрапрісні
0,2-0,5	Прісні
0,5-1,0	3 відносно підвищеною мінералізацією

1-3	Солонуваті
3-10	Солоні
10-35	З підвищеною солоністю
35-50	Перехідні до розсолів
50-400	Розсоли

Сухим залишком називають залишок, одержаний після випарювання відфільтрованої проби води і висушеної до постійної маси за температури 110°-150°С. Сухий залишок характеризує вміст мінеральних і частково органічних домішок, що утворюють з водою істинні і колоїдні розчини. Безпосереднє випарювання води при визначенні сухого залишку дає дещо завищені результати, внаслідок гідролізу і гігроскопічності магній та кальцій хлоридів та важкої віддачі кристалізаційної води кальцій та магній сульфатами. Ці недоліки усувають, додаючи до випарюваної води хімічно чистий натрій карбонат. При цьому хлориди, сульфати кальцію і магнію переходять в безводні карбонати. Із нагрієвих солей лише натрій сульфат містить кристалізаційну воду, яка повністю видаляється висушуванням за температури 150°С. Норма солевмісту для питної води становить 1000 мг/дм³.

Реактиви: досліджувана вода, розчин натрій карбонату з титром 50 мг/мл.

Обладнання: скляна паличка, фарфорова чашка, сушильна шафа.

Хід виконання роботи

У фарфорову чашку, доведену до постійної маси при температурі 150°С, поміщають 100 см³ досліджуваної води і випарюють. Після додавання останньої порції води в чашку вносять розчин натрій карбонату, з таким розрахунком, щоб маса карбонату, який додають, приблизно в 2 рази перевищувала масу сухого залишку. Для звичайних прісних вод досить додати 20 см³ цього розчину. Розчин добре перемішують скляною паличкою, обмивають її дистильованою водою, збираючи воду в чашку з осадом. Випаровують і висушують до постійної маси при 150°С. Щоб не відбувалося розтріскування солей, чашку поміщують в холодну сушильну шафу, а потім підвищують температуру до 150°С.

Величину сухого залишку m (мг/дм³) виражають за формулою:

$$m = \frac{(m_1 - m_2 - m_3) \cdot 1000}{V}, \text{ де}$$

m_1 – маса чашки з сухим залишком, г;

m_2 – маса пустої чашки, г;

m_3 – маса доданого натрій карбонату ($T \cdot V$), мг;

V – об'єм води, взятої на аналіз, дм^3 .

Висновок:

Лабораторна робота № 8

Тема:

Визначення вільного залишкового хлору титруванням метиловим оранжевим

Теоретичні відомості

Метод заснований на окисненні вільним хлором метилового-оранжевого, стандартний окисно-відновний потенціал якого менший за окисно-відновний потенціал дихлору.

Хлор використовують для бактерицидної обробки води. Його доза залежить від вмісту бактерій, хоча хлор як сильний окисник окиснює численні органічні та неорганічні сполуки, що містяться у воді.

Хлор – надзвичайно токсична сполука, тому залишковий вміст в очищеній воді контролюють і він не має перевищувати в питній воді 0,5 мг/л. Хлор легко взаємодіє з численними органічними речовинами, зокрема гуміновими та фульвіновими кислотами і їх солями, фенолом, що містяться в природних водах, утворюючи надзвичайно отруйні діоксини. Тому в багатьох країнах відмовилися від хлору та його сполук для знезараження води для питних потреб, використовуючи для цього озон, УФ-випромінювання, радіаційні методи.

Хлор та його активні сполуки надходять у водойми і зі стічними водами виробництва хлору, пестицидів, підприємств органічного синтезу тощо.

Метод включає сумарне визначення Cl_2 , ClO^- , HClO , NH_2Cl , NHCl_2 , які використовуються чи утворюються в процесі хлорування питної води.

Обладнання: колби для титрування 250 мл (шт), крапельниця, бюретка.

Реактиви: хлоридна кислота (5 моль/дм^3), метиловий-оранжевий (W(%) - 0,005).

Хід виконання роботи

1. Відмірюють в колби для титрування три аліквоти водопровідної води ($V_{\text{ал.}} - 100 \text{ см}^3$).
2. Додають в колби по 2-3 краплі хлоридної кислоти.
3. Бюретку заповнюють метиловим оранжевим, титрують до появи стійкого рожевого забарвлення.

$V(\text{метил.-оранж.})$

1 титрування - см^3 ,

2 титрування - см³,
 3 титрування - см³,
 V(серед.) - см³.

4. Вміст вільного залишкового дихлору розраховують за формулою:

$$X(\text{Cl}_2) = 0,04 + (V_{\text{серед.}} \cdot 0,0217) \cdot 1000 / V \text{ ал. } (\text{H}_2\text{O}), (\text{мг/дм}^3)$$

де 0,0217 - титр метил-оранжевого,

0,04 - емпіричний коефіцієнт

Висновок:

Лабораторна робота № 9

Тема:

Титриметричне визначення розчинного у воді кисню йодометричним методом за Вінклером

Теоретичні відомості

Вода при контакті з повітрям насичується киснем, рівноважна концентрація якого залежить від атмосферного тиску та температури.

Ця залежність описується формулою:

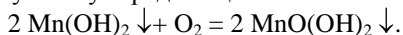
$$c_0(\text{O}_2) = 4,505 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 - 3,716 \cdot 10^{-1} \cdot t + 14,650, (\text{мг/дм}^3)$$

Мінералізація (концентрації розчинних у воді солей) природних вод також впливає на розчинність кисню, зменшуючи її на 0,04 – 0,08 мг/дм³ на кожні 1000 мг солей залежно від температури. Цей вплив добре помітний при мінералізації понад 1 г/дм³ і зменшується при підвищенні температури води.

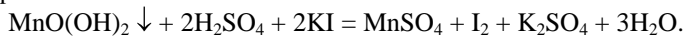
Концентрація кисню у поверхневих водах суші може змінюватися практично від 0 до 14-15 мг/дм³ і залежить від впливу двох груп протилежно спрямованих процесів. До першої групи процесів, які збагачують воду киснем, належать адсорбція кисню з атмосфери та його виділення водними рослинами при фотосинтезі. Останній значною мірою залежить від температури та інтенсивності освітлення природного водного об'єкта. До другої групи процесів, які зменшують вміст кисню у воді, належать біохімічне окиснення органічних речовин та хімічне окиснення відновників (Fe²⁺, Mn²⁺, NO₂⁻, H₂S тощо). Внаслідок цього в незабруднених водах концентрація розчиненого кисню в літній період вища, ніж взимку, і також вища в поверхневих шарах порівняно з придонними. Глибинна стратифікація ще залежить від інтенсивності перемішування водних мас. Для малих та стрімких річок глибина стратифікації менша, ніж для великих рік або озер, водоймищ, ставків, особливо в штилевую погоду. Оскільки основним постачальником кисню в поверхневі води є фотосинтез водними рослинами, то найбільше насичення води киснем спостерігається приблизно о 14-15 годині, а

найменше - приблизно о 4-6 ранку. Коливання вмісту кисню протягом доби може досягати 2-3 мг/дм³ і більше. Тому для характеристики кисневого режиму певного водного об'єкта необхідно провести серійний аналіз, відбираючи проби води з різних глибин, у різних точках акваторії та в різні години доби, й аналізувати їх негайно після відбору проби.

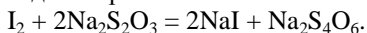
Титриметричне визначення розчиненого у воді кисню йодометричним методом за Вінклером ґрунтується на його взаємодії з гідроксидом мангану у лужному середовищі:



При цьому відбувається фіксація розчиненого кисню. При розчиненні виділеного осаду $\text{MnO}(\text{OH})_2$ у кислоті (pH < 1) в присутності надлишку йодистого калію утворюється йод, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню:



Йод, який виділився, титрують розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю як індикатора:



За кількістю витраченого на титрування розчину натрій тіосульфату можна розрахувати вміст кисню у воді. Мінімальна кількість кисню, яку можна визначити цим методом, дорівнює 0,05мг О/дм³.

Визначенню кисню у воді заважають великі кількості суспендованих речовин (зависей). Їх видаляють, додаючи перед фіксацією кисню до одного літра проби 10 см³ 10% розчину алюмокалієвих галунів та 2 см³ концентрованого розчину амоніаку. Після відстоювання пробу за допомогою сифона переносять у кисневу склянку. Якщо проба містить органічні зависі, які погано осідають, її освітлюють, оскільки ці речовини можуть спричинити зменшення концентрації кисню внаслідок інтенсивної життєдіяльності мікроорганізмів. Освітлення проби проводять, додаючи 10 см³ суміші сульфанілової кислоти та гідраргірум (II) хлориду (32 г сульфанілової кислоти та 56 г гідраргірум (II) хлориду розчиняють в 1 дм³ води).

При високому вмісті у воді органічних сполук, хімічне споживання кисню в якій перевищує 15мг О/дм³, вводять поправку на їх окиснення йодом. Для цього до окремої порції води вводять надлишок робочого розчину йоду, який відтитровують тіосульфатом. Об'єм розчину тіосульфату, витраченого на титрування, віднімають від об'єму, використаного на титрування після фіксації кисню.

Якщо в пробі вміст нітритного Нітрогену перевищує 0,05мг/дм³, тоді перед розчиненням осаду манган (IV) гідроксиду в кислоті вносять у склянку кілька крапель 5% розчину натрій азиду або 40% розчину сульфанілової кислоти.

Іони заліза (III) в кількостях, менших за 1 мг/дм^3 , не заважають визначенню кисню, однак при високій концентрації (до 200 мг/дм^3) їхнього впливу позбуваються додаванням 1 см^3 40 % розчину калій флуориду в 1 дм^3 води.

Реактиви:

1. MnSO_4 , 1 М розчин. Розчиняють 480 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 дм^3 . Реактив перевіряють на наявність Fe^{3+} -іонів.
2. Лужний розчин KI (15 г KI розчинити у 20 см^3 дистильованої води, 50 г NaOH розчиняють у 50 см^3 H_2O , одержані розчини змішують і розводять до 100 см^3 . Якщо розчин каламутний, його фільтрують крізь скляний фільтр).
3. H_2SO_4 (1:4). 4. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,02 н.). 5. Крохмаль (0,5%).

Обладнання:

1. Колби з $V=100\text{мл}$ з пробками прокалібровані.
2. Піпетки: 1мл(2шт), 5мл(1шт), 50мл(1шт).
3. Колби для титрування(2шт).
4. Бюретка.

Хід виконання роботи

1. Калібровка склянок. Їх ємність знаходять зважуванням (калібруванням). Ретельно висушені колби зважують з точністю $0,01\text{г}$ (m_1), заповнюють при 20°C водою без пухирців повітря і зважують знову (m_2). За різницею ($m_2 - m_1$) знаходять об'єм колби:

$$V = \frac{m_2 - m_1}{\rho}$$

ρ в межах $15\text{-}20^\circ\text{C}$ дорівнює 1 г/см^3 .

2. Заповнити склянку природною водою по вінця, щоб на внутрішній поверхні не залишилось пухирців повітря, і ввести окремими піпетками 1 см^3 1 моль/дм³ розчину MnSO_4 і 1 см^3 лужного розчину KI. Для цього піпетку занурюють до половини склянки і по мірі витікання розчину піпетку піднімають. Потім швидко закривають склянку і перемішують. Об'єм води, який витікає, необхідно відняти при розрахунках.

3. Осад залишають відстоюватися протягом 10 хв і додають 5 см^3 H_2SO_4 (піпетку занурюють до поверхні осаду і в міру витікання розчину повільно піднімають, щоб осад не скаламутився, частина прозорого розчину, який при цьому виділився з склянки, не впливає на результат аналізу). Склянку закривають пробкою і перемішують.

4. Відбирають піпеткою 50 см^3 розчину, переносять в конічну колбу для титрування і титрують $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до світло-жовтого кольору. Додають 1 см^3 0,5% розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього кольору.

Увага! Розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ попередньо стандартизують за стандартним розчином калій дихромату.

5. Вміст розчиненого кисню обчислюють за формулою:

$$c(\text{O}_2) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_0 \cdot 8 \cdot 1000}{50 \cdot (V_0 - V_1)}, \text{ мг/дм}^3$$

де: V_0 -об'єм колби з пробом води;

8-молярна маса еквіваленту кисню;

V_1 -загальний об'єм реактивів, який додавали до води (об'єм води, яка витікла).

6. Ступінь насиченості води киснем визначають за формулою:

$$w(\%) = \frac{c(\text{O}_2) \cdot 100}{c_0(\text{O}_2)},$$

в якій: c – знайдена концентрація розчинного кисню, мг/дм³;

c_0 – рівноважна концентрація кисню при $t^\circ\text{C}$ і атмосферному тиску 760 мм. рт. ст. Величина береться з таблиці [2, С.45] або розраховується.

Таблиця 7.

Розчинність кисню у воді
за різних значень температури й тиску 760 мм рт. ст.

$t, ^\circ\text{C}$	$C_0, \text{мг/л}$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_0, \text{мг/л}$	$t, ^\circ\text{C}$	$C_0, \text{мг/л}$
0	14,7	10,5	11,35	20,5	9,31
0,5	14,5	11	11,23	21	9,23
1	14,3	11,5	11,11	21,5	9,14
1,5	14,11	12	10,99	22	9,06
2	13,92	12,5	10,87	22,5	8,98
2,5	13,74	13	10,76	23	8,91
3	13,56	13,5	10,65	23,5	8,83
3,5	13,39	14	10,54	24	8,76
4	13,22	14,5	10,43	24,5	8,69
4,5	13,05	15	10,33	25	8,62
5	12,89	15,5	10,23	25,5	8,55
5,5	12,73	16	10,13	26	8,48
6	12,58	16,5	10,03	26,5	8,41
6,5	12,43	17	9,93	27	8,35
7	12,29	17,5	9,83	27,5	8,28
7,5	12,14	18	9,74	28	8,22
8	12	18,5	9,65	28,5	8,16
8,5	11,86	19	9,56	29	8,1
9	11,73	19,5	9,47	29,5	8,04
9,5	11,6	20	9,39	30	7,98
10	11,47	–	–	–	–

Перерахунок на певний атмосферний тиск проводять за формулою:

$$c_1 = \frac{c_0 \cdot P}{760}, \text{ де}$$

c_1 – концентрація кисню при тискові P , мг/дм³;
 P – атмосферний тиск, мм. рт. ст.

Висновок:

Лабораторна робота № 10

Тема:

Вивчення наявності та кількості нітрат(III) - йонів у природних водах Теоретичні відомості

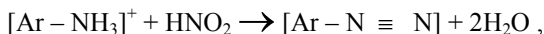
Нітроген у воді може знаходитися в органічних сполуках (білкових, небілкових) і неорганічних у вигляді амонійного, нітратного(III) і нітратного (V).

Підвищена кількість Нітрогену у природній воді в органічних сполуках або в амонійній формі свідчить про забруднення вододжерела стічними водами, як побутовими, так і виробничими. Тому в питній воді взагалі не допускається присутність органічного і амонійного Нітрогену. Присутність же окиснених форм Нітрогену, особливо нітратів (V), дозволяє говорити або про ліквідацію внесеного забруднення, тобто про те що окиснення амонійних сполук закінчилось, або про їх неорганічне походження, тобто про відсутність зовнішнього забруднення взагалі.

У водоймище не повинні потрапляти азотні сполуки ні у відновленій, а ні в окисненій формах. Тому сьогодні дуже часто на спорудження каналізації покладаються задачі очистити стічну воду не тільки від органічних домішок, але й від надлишкової кількості сполук Нітрогену.

Денітрифікація – процес складний, багатостадійний і може протікати по різним схемам в залежності від умов середовищ. Кінцевими продуктами розпаду можуть бути або молекулярний Нітроген, або Нітроген оксиди, але що стосується стічних вод денітрифікація проходить, як правило, до молекулярного азоту.

Метод визначення нітрат(III)-іонів за допомогою реактива Гріса заснований на тому, що первинні ароматичні аміни в кислих розчинах взаємодіють з нітрат(III)-іонами, утворюючи катіони діазосполуки:



які можуть взаємодіяти з тим же або іншим первинним ароматичним аміном, даючи забарвлені катіони амілоазосполук з загальною формулою



Інтенсивне забарвлення азобарвника, який утворюється з безбарвних компонентів, використовують для визначення дуже малих кількостей нітрат(III)--іонів.

В класичній реакції Гріса сульфанілова кислота в розведений оцтовій кислоті з нітрат(III) – йонами дає червоне забарвлення. При цьому сульфанілова кислота діазотується азотистою кислотою, а діазосполука, яка утворилася з – нафтиламіном, утворює азобарвник червоного кольору

Обладнання: пробірки 10 шт. на 50 мл, штатив, скляні палички, водяна баня, ФЕК, кювети, фільтрувальний папір, зливна банка.

Реактиви: реактив Гріса (10 г сухого р-ву Гріса, зваженого з точністю 0,1 г розчиняють у 12 % ацетатній кислоті об'ємом 100 см³; 12 % ацетатну кислоту готують розведенням 25 см³ льодяної кислоти в 200 см³ води), розчин натрій нітрату(III)(Г = 0,001 мг/см³).

Хід виконання роботи

1. Побудова колориметричної шкали.

В пробірки об'ємом 50 см³ помістити розчин NaNO₂ з титром 0,001 мг/см³ об'ємом 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 см³, додати 2 см³ реактива Гріса, довести дистильованою водою до 50 см³.

2. У досліджувану воду об'ємом 25 см³ додати 2 см³ реактива Гріса і довести об'єм цією ж водою до 50 см³.

3. Пробірки нагріти на водяній бані 10-15 хв.

4. Виміряти оптичну густину розчинів (6 світлофільтр 520 нм, кювети 5 см).

5. Побудувати градувальний графік і визначити вміст NO₂⁻ - іонів у воді, яку досліджували.

Висновок:

Лабораторна робота № 11

Тема:

Кількісне визначення хлоридів

Теоретичні відомості

Хлориди визначають титруванням проби води, що аналізують, аргентум нітратом в присутності калій хромату як індикатора. дає з хлорид-йонами білий осад, а з калій хроматом – цегляно-червоний осад аргентум хромату. Попередньо розчин аргентум нітрату стандартизують за стандартним розчином нвтрій хлориду. Після того, як хлорид-йони будуть повністю зв'язані Ag⁺-йонами починається утворення червоного аргентум хромату. Поява слабо-оранжевого забарвлення свідчить про закінчення

реакції. Титрування можна проводити в нейтральному або слабколужному середовищі. Якщо рН води нижче 5, то проводять її нейтралізацію натрій гідрокарбонатом.

Обладнання і реактиви: штатив Бунзена, бюретка, білий фон, конічні колби, мірні колби, піпетки, бюкс, технохімічні й аналітичні терези, різноважки, промивалка, кристалічний натрій хлорид марки „х. ч.”, розчин аргентум нітрату $\approx 0,02$ М, концентрований розчин амоніаку, 5%-ний або насичений розчин дикалій хромату, банка для зливання, склянки для відходів сполук Аргентуму.

Хід виконання роботи

1. Стандартизація розчину аргентум нітрату за розчином натрій хлориду

1. Приготування 100 мл стандартного розчину натрій хлориду з молярною концентрацією речовини 0,02000 моль/л.

2. Розрахунок характеристик одержаного розчину натрій хлориду: $c(NaCl)$, $T(NaCl)$, $K(NaCl)$.

3. Встановлення молярної концентрації розчину аргентум нітрату.

В бюретку: розчин аргентум нітрату.

В колбу для титрування:

$V^a(NaCl) = \dots$, мл (відміряємо аліквотною піпеткою);

$\approx 0,5$ мл 5% розчину K_2CrO_4 (відміряємо мірною пробіркою).

Титруємо до появи рожевого забарвлення.

Результати титрування:

I титрування $V(AgNO_3) \dots \dots \dots$, мл

II титрування $\dots \dots \dots$, мл

III титрування $\dots \dots \dots$, мл

$\bar{V}(AgNO_3) \dots \dots \dots$, мл

4. Розрахунок $c_{\text{практ.}}(AgNO_3)$ робочого розчину аргентум нітрату.

2. Визначення вмісту хлоридів у природній воді

1. *В бюретку:* робочий розчин аргентум нітрату.

В колбу для титрування:

$V^a(H_2O) \dots \dots \dots$, мл (аліквотною піпеткою);

$\approx 0,5$ мл 5% розчину K_2CrO_4 (мірною пробіркою).

титрують стандартизованим аргентум нітрату при постійному перемішуванні до появи слабо-червоного забарвлення.

Результати титрування $V(\text{AgNO}_3)$:

I титрування....., cm^3

II титрування....., cm^3

III титрування....., cm^3

$\bar{V}(\text{AgNO}_3)$, cm^3 .

2. Розрахунок вмісту хлорид-іонів в воді, mg/dm^3 .

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{AgNO}_3)$$

$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3(p)) \cdot M(\text{Cl}^-);$$

в аліквоті води

$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3(p)) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot \frac{1000}{V^a(\text{H}_2\text{O})}, \text{мг.}$$

в 1 л води

Висновок:

Техніка безпеки! Після роботи обов'язково вимити руки.

Посуд сполоснути розчином амоніаку!

Лабораторна робота № 12

Тема:

Хімічне споживання кисню (ХСК)

Теоретичні відомості

Теоретичне значення хімічного споживання кисню (ХСК) - це кількість кисню або іншого окисника у розрахунку на кисень) у mg/dm^3 , яка необхідна для повного окиснення органічних речовин, що містяться у пробі води. Такі елементи, як С, Н, S, Р та інші(крім нітрогену), які присутні в органічній речовині, окиснюються до CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_3 , а Нітроген у кислому середовищі утворює амоній йони.

Методи, які використовуються для визначення ХСК, дають результати, близькі до теоретичних значень, однак можливе відхилення в той чи інший бік. Так, наприклад, витрати кисню при спалюванні висушеної проби в потоці кисню з утворенням нітроген(II) оксиду вищі за теоретичні значення ХСК. Якщо окиснення органічної речовини води відбулося не повністю, то результат буде нижчий за $\text{ХСК}_{\text{теор}}$. Крім того, при визначенні ХСК разом з органічними сполуками окиснюються також відновники. Їх вміст визначають спеціальними методами і віднімають від знайденого значення ХСК.

Вода вважається придатною для господарсько-питних цілей, якщо $\text{ХСК} < 3,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ однак для живлення парових котлів вона може мати $\text{ХСК} < 5,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Для визначення ХСК природних вод запропоновано багато методів, які відрізняються природою окисників та

умовами проведення реакції. За хімічною природою окисника розрізняють методи: перманганатний, йодатний, дихроматний та церієвий. Максимальний ступінь окиснення органічної речовини води досягається при застосуванні дихроматного та йодатного методів. Найбільш поширеним для визначення ХСК як природних, так і стічних вод є дихроматний метод з використанням сульфатної кислоти. Для аналізу питних вод, які містять $< 300 \text{ мг СГ/дм}^3$, застосовують перманганатний метод з йодометричним закінченням. Крім того, при кип'ятінні розчинів, які містять надлишок перманганату, останній розкладається з утворенням кисню та манган діоксиду. Кількість осаду, що утворюється при цьому, різна, залежно від складу проби та умов аналізу, і через це поправка на холостий дослід недоцільна.

Визначення ХСК треба проводити у свіжовідібраних пробах. Якщо це неможливо, тоді проби консервують, додаючи 2 мл розведеної (1:2) сульфатної кислоти на 100 см^3 проби. Проби питних, поверхневих та стічних вод консервують, якщо аналіз не буде проведений протягом 48 годин.

Прискорений дихроматний метод

Цей метод використовують для серійних аналізів з метою контролю за станом води у водоймищі. Результати визначення ХСК можуть бути дещо нижчі за одержані арбітражним методом. Розходження між двома методами можуть бути значними, якщо проби містять речовини, які важко окиснюються (ацетатна кислота, анілін, бензен та інші).

Головна особливість цього методу полягає у використанні надлишку концентрованої сульфатної кислоти. При цьому нагрівання розчину непотрібне, оскільки необхідна температура реакційної суміші досягається за рахунок тепла, що виділяється при змішуванні води з концентрованою сірчаною кислотою.

Обладнання:

1. Штатив.
2. Колби для титрування (250мл).
3. Мірні піпетки (5мл, 10мл, 25 мл).
4. Мірні пробірки.

Реактиви:

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (с $(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$).
2. HgSO_4 тв. або насичений розчин
3. H_2SO_4 конц.
4. Сіль Мора (с $(\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 0,2 \text{ моль/дм}^3$).
5. Індикатор феніллантранілова кислота 0,33 % (0,1 г речовини розчинити в 30 см^3 0,6% р-ну натрій карбонату)

Хід виконання роботи

1. Якщо ХСК води, яку аналізують, у межах 500-4000 мг О/дм³, то на аналіз відбирають 1,00 см³ проби; при вмісті 50-500 мг О/дм³–5,00 см³ проби; понад 4000 мг О/дм³ – проби розбавляють. Якщо ХСК води нижчий за 50 мг О/дм³, то цей метод застосовувати неможливо.

2. У пробу води вводять 2,5 см³ розчину калій дихромату, потім 0,2 г сульфату гідраргірум (II) сульфату і додають при перемішуванні концентровану сульфатну кислоту (7,5 см³ на 1,00 см³ проби, 15 см³ на 5,00 см³ проби).

3. Через 2 хв охолоджують розчин до кімнатної температури, додають 100 см³ дистильованої води і титрують надлишок дихромату розчином солі (індикатор фенілантранілова кислота, перехід від синьо-фіолетового до зеленого).

4. Зробити холостий дослід. Відбирають 20 см³ дистильованої води і виконують усі названі вище операції.

5. ХСК, виражене числом мг О/дм³, обчислюють за формулою:

$$c_x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot M \cdot 1000}{V}, \text{ мг О/дм}^3;$$

де V_2 - об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, см³; V_1 - об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування холостого розчину, см³; c - концентрація титрованого розчину солі Мора, ; V - об'єм проби води, см³; M – молярна маса еквівалента кисню, $M(1/2\text{O}) = 8,00$ г/моль.

Висновок:

Лабораторна робота № 13

Тема: Визначення окиснюваності води

Мета: визначити окиснюваність природної колодязної води титруванням розчином калій тетраоксоманганату(VII) методом піпеткування, порівняти одержані дані з токсикологічним показником нешкідливості хімічного складу питної води (ГДК за окиснюваністю становить 4 мг О₂/дм³)

Теретичні основи визначення окиснюваності води титруванням калій тетраоксоманганатом (VII)

Оскільки окисна здатність калій тетраоксоманганату(VII) (KMnO₄) менша, ніж K₂Cr₂O₇ чи KIO₃, то за умов визначення окиснюваності окиснюються не всі органічні сполуки, а саме окиснення не проходить до кінця. Тому цінність цього способу визначення окиснюваності води невелика, але він широко використовується у практиці водопостачання у зв'язку з винятковою простотою і оперативністю одержування результату.

Є кілька різновидностей визначення окиснюваності води з використанням калій тетраоксоманганату (VII) (KMnO_4) – на холоді або за слабого нагрівання в кислому або лужному середовищі тощо.

Окиснюваність води визначається за певних температурних умов (залежно від вимог споживача) обробкою її протягом 10 хв розчином калій тетраоксоманганату(VII) у присутності невеликої кількості речовини сульфатної (VI) кислоти – H_2SO_4 . Частіше всього це визначення проводиться за кімнатної температури (приклад: при аналізі води для молочного виробництва) або за температури кипіння води (приклад: для пиття і деяких інших цілей).

Окиснюваність води визначають у кислому або лужному середовищі залежно від вмісту речовини хлорид-йонів. Якщо вміст речовини хлорид-йонів у воді до 300 мг/дм^3 , то окиснюваність води визначають титруванням калій тетраоксоманганатом (VII) у кислому середовищі, при вмісті речовини хлорид-йонів $300\text{-}1000 \text{ мг/дм}^3$ – у лужному середовищі, а при вмісті речовини хлорид-йонів понад 1000 мг/дм^3 окиснюваність визначають йодометричним методом у лужному середовищі.

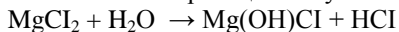
Але будь-яка різновидність дозволяє оцінити наявність у воді лише речовин, які легко окиснюються калій тетраоксоманганатом (VII) – KMnO_4). Майже для всіх без винятку реальних природних або стічних вод (а не для їх імітацій) окиснюваність, визначена за допомогою калій тетраоксоманганату(VII) – KMnO_4 , менша, ніж ХСК (хімічне споживання кисню).

Визначення окиснюваності води відноситься до елементів технічного аналізу, тобто аналізу різної сировини і продуктів її переробки стосовно до тих вимог і запитів, які ставляться до їх складу для даних цілей споживання і умов виробництва.

Так, приклад: вода, яка використовується для живлення парових котлів, аналізується головним чином на вміст у ній кальцій і магній гідроген карбонатів [$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$], а також солей, які при кип'ятінні води дають кислу реакцію (приклад: MgCl_2 і т.п.), оскільки ці домішки у воді мають найбільш шкідливий вплив на парові котли, а саме, гідрогенкарбонати утворюють накипи на стінках котлів:



а солі з кислотою реакцією обумовлюють їх корозію:



Якщо ж вода використовується для пиття і харчових цілей, то вона контролюється на запах, кольоровість, мітність і особливо на вміст можливих у воді шкідливих для організму людини домішок важких металів (наприклад, сполук Меркурію, Цинку, Плюмбуму, Барію та інших важких метал-йонів, а також сполук Арсену) чи різних органічних сполук.

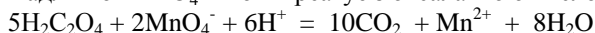
Найшвидшим окисником органічних сполук, які є у воді, є не діоксиген, а хімічний окисник, приклад: калій тетраоксоманганат(VII), який практично і використовується для визначення окиснюваності води. В основі визначення окиснюваності води лежить титрування калій тетраоксоманганатом(VII).

Органічні сполуки окиснюються калій тетраоксоманганатом(VII) з невеликою швидкістю, тому окиснення їх ведуть за нагрівання.

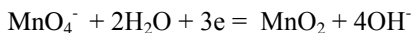
Відновлення тетраоксоманганат(VII)-йона в кислому середовищі проходить за рівністю:



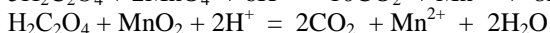
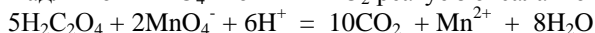
Надлишок MnO_4^- - йонів реагує з оксалатною кислотою:



Відновлення тетраоксоманганат(VII)-йона в лужному середовищі проходить за іншою схемою:



Надлишок MnO_4^- йонів і MnO_2 реагує з оксалатною кислотою:



Надлишок оксалатної кислоти відтитровують стандартним розчином калій тетраоксоманганату (VII).

Обладнання та реактиви:

Конічні колби 250 см³

Аліквотна піпетка 100 см³

Піпетки 10 см³, 5 см³

Годинникове скло.

Розчин калій тетраоксоманганату(VII) 0,05 моль/дм³, розчин оксалатної кислоти 0,05 моль/дм³

Хід виконання роботи

1. Підготовка води до аналізу.

В конічну колбу об'ємом 250 см³ відміряти:

100 см³ (аліквотною піпеткою) досліджуваної води;

5 см³ (мірною піпеткою) сульфатної кислоти;

10 см³ (аліквотною піпеткою) розчину калій тетраоксоманганату(VII).

2. Колбу закривають годинниковим склом, нагрівають і кип'ятять протягом 10 хвилин від початку кипіння.

3. Титрування.

До гарячої суміші у колбі піпеткою додають 10 см³ розчину оксалатної кислоти і залишок кислоти, який не прореагував з калій тетраоксоманганатом(VII), відтитровують розчином калій тетраоксоманганату(VII) до появи незникаючого впродовж 1-2 хвилин блідо-рожевого кольору.

4. Проводять три досліди і обчислюють середнє значення величину об'єму титранту

Результати титрування:

I титрування $V(KMnO_4)$, мл

II титрування....., мл

III титрування....., мл

$\bar{V}(KMnO_4)$, мл

5. Обчислення окиснюваності води.

$$O = \frac{c(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot \bar{V}(KMnO_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_{(проби)}} , \text{ мг } O_2/\text{дм}^3,$$

де O - окиснюваність води;

$c(\frac{1}{5} KMnO_4)$ - молярна концентрація речовини еквіваленту калій

тетраоксоманганату(VII)

$\bar{V}(KMnO_4)$ - середній об'єм калій тетраоксоманганату(VII)

витрачений на титрування;

8 - молярна маса речовини еквіваленту кисню ($M(1/4 O_2) = 8$ г/моль);

1000 - коефіцієнт для перерахунку у мг/дм³;

$V_{(проби)}$ - об'єм проби води.

Висновок

Лабораторна робота № 14

Тема: Визначення вмісту Fe^{3+} - йонів у питній воді
методом колориметричного титрування

Обладнання: два однакових циліндра об'ємом 200 см³, скляні мішалки, мікропіпетка

Рактиви: розчин нітратної кислоти (1:1), 10% розчин амоній тіоціанату, стандартний розчин Fe^{3+} -йонів ($T(Fe^{3+})=0,1$ мг/см³)

Хід виконання роботи

Беруть два однакових циліндра об'ємом 200 см³. У перший циліндр наливають 100 см³ досліджуваної водопровідної води, доливають 1 см³ розчину нітратної кислоти (1:1), (відбирають піпеткою за допомогою груші), 5 см³ розчину амоній тіоціанату і перемішують.

У другий циліндр наливають 100 см³ дистильованої води, 1 см³ розчину нітратної кислоти (1:1), 5 см³ розчину амоній тіоціанату і перемішують. Циліндри ставлять поряд на фоні листка білого паперу.

У другий циліндр із мікропіпетки додають по краплях стандартний розчин Fe^{3+} -йонів ($T(Fe^{3+})=0,1 \text{ мг/см}^3$), старанно перемішують розчин після кожної доданої краплі стандартного розчину Fe^{3+} -йонів. Паралельно з титруванням у другому циліндрі, в перший циліндр для врівнювання об'ємів доливають дистильовану воду і також старанно перемішують розчин.

Титрують до врівнювання інтенсивності забарвлення обох розчинів. Визначають об'єм доданого стандартного розчину Fe^{3+} -йонів. За об'ємом (см^3) стандартного розчину Fe^{3+} -йонів і його титром розраховують вміст Fe^{3+} -йонів у водопровідній воді (мг/дм^3).

$$m(Fe^{3+}) = T(Fe^{3+}) \cdot V_{\text{см. р-ну}}(Fe^{3+}), \text{ мг (в аліквоті)}$$

$$m(Fe^{3+}) = \frac{m(Fe^{3+})_{\text{ал}} \cdot 1000}{V^a(H_2O)} = m(Fe^{3+}) \cdot 10, \text{ мг/дм}^3.$$

Висновок: (порівняти одержані дані з ГДК)

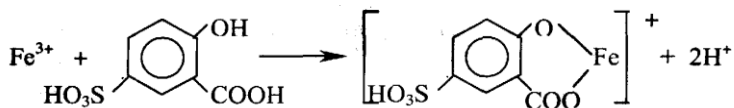
Лабораторна робота № 15

Тема:

Визначення Fe^{3+} - йонів у мінеральній воді

У виробництві напоїв якість питної води має першорядне значення. Вода визначає смак і стійкість напоїв. Присутність у воді Fe^{3+} погіршує органолептичні показники напоїв.

Визначення Fe^{3+} -йонів засновано на утворенні в кислому середовищі інтенсивно забарвленого в пурпурний колір продукту взаємодії Fe^{3+} -йонів із сульфосаліциловою кислотою:



Комплексна сполука має смугу поглинання з $\lambda_{\text{опт}} = 510 \text{ нм}$ і $\epsilon = 1,8 \cdot 10^3$.

Обладнання та реактиви:

Фотоелектроколориметр КФК-2 чи ФЕК-56.

Кювети з товщиною поглинаючого шару 1 см.

Аналітичні ваги 2-го класу точності.

Мірні колби ємністю 50 см^3 – 6 шт.

Мірна колба ємністю 1 дм^3 .

Градуйовані піпетки місткістю $1,5$ і 10 см^3 – по 1 шт.

Піпетка Мора місткістю 25 см^3 .

Стандартний розчин залізо-амонійних галунів з концентрацією Fe^{3+} - йонів $0,1000 \text{ мг/см}^3$.

Розчин сульфосаліцилової кислоти з масовою часткою $10,0 \%$.

Розчин сульфатної кислоти з концентрацією $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

Хід виконання роботи

1. **Побудова градуовального графіка.** У мірні колби поміщають послідовно $0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ і $1,00 \text{ см}^3$ стандартного розчину залізо-амонійних галунів, додають по $3,00 \text{ см}^3$ розчину сульфосаліцилової кислоти і $1,00 \text{ см}^3$ розчину сульфатної кислоти, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

Вимірюють оптичну густину забарвлених у пурпурний колір розчинів при $\lambda = 490\text{-}530 \text{ нм}$. Розчин порівняння не містить Fe^{3+} - йонів. Оптичну густину записують у таблицю і будують градуовальний графік на міліметровому папері у координатах $A = f(c)$. Обраховують за методом найменших квадратів. Результати вимірювань заносять в таблицю.

$V (Fe^{3+}), \text{ см}^3$					
Маса Fe^{3+} - йонів у розчині, $\text{мг/ в } 50 \text{ см}^3$.					
Оптична густина, A					

2. **Аналіз.** У мірну колбу ємністю 50 см^3 поміщають $25,00 \text{ см}^3$ аналізованої води, додають $3,00 \text{ см}^3$ сульфосаліцилової кислоти і $1,00 \text{ см}^3$ розчину сульфатної кислоти, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Вимірюють оптичну густину забарвленого розчину в тих же умовах, що і стандартних розчинів. За градуовальним графіком або розрахованою формулою знаходять вміст Fe^{3+} - йонів у пробі.

3. **Розрахунок.** Вміст Fe^{3+} (m^1 , мг/дм^3) в аналізованій воді розраховують за формулою:

$$m^1 (Fe^{3+}) = \frac{m(Fe^{3+}) \cdot 1000, \text{ мг/дм}^3}{V_n}$$

де $m(Fe^{3+})$ - вміст Fe^{3+} - йонів, знайдених за градуовальним графіком, $\text{мг/ в } 50 \text{ см}^3$; V_n - об'єм проби аналізованої води, см^3 .

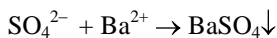
Висновок

Лабораторна робота № 16

Тема: **Визначення сульфатів у мінеральній воді**

Теоретичні основи

Визначення засноване на переведенні сульфатів у малорозчинні сполуки і фотометруванні отриманої суспензії. В основі знаходиться реакція осадження барій сульфату:



Для забезпечення вибіркової визначення сульфатів щодо карбонатів, фосфатів і оксалатів реакцію проводять у кислому середовищі.

Обладнання та реактиви

Фотоелектроколориметр КФК-2 чи ФЕК-56 і набір кювет.

Мірні колби ємністю 50 см³ – 6 шт.

Мірні циліндри ємністю 10 см³ – 2 шт.

Градуйовані піпетки ємністю 10 см³ – 2 шт.

Стандартний розчин натрій сульфату з титром 0,2000 мг/см³.

Розчин барій хлориду з масовою часткою 10,0 %.

Розчин желатину з масовою часткою 5,0 %.

Розчин електроліту (240 г NaCl і 20,5 см³ HCl із густиною $\rho = 1,17$ г/см³ розчинити у дистильованій воді в мірній колбі об'ємом 1 дм³).

Хід виконання роботи

1. Приготування стандартних розчинів.

Вихідний розчин натрій сульфату розбавляють у 10 разів, одержують стандартний розчин з титром 0,0200 мг/см³. У мірні колби поміщають 1,00; 2,00; 4,00; 6,00 і 8,00 см³ стандартного розчину натрій сульфату, мірним циліндром додають по 10 см³ розчину електроліту і дистильованої води до об'єму 20 см³. Потім у кожен колбу для стабілізації осаду вводять по 3 см³ розчину желатину. По черзі в кожен колбу, починаючи з розчину натрій сульфату мінімальної концентрації, додають по 7,00 см³ розчину барій хлориду, перемішують, доводять до мітки дистильованою водою і знову перемішують. Витримують розчин 5 хв. для повного утворення суспензії і фотометрують отриману суспензію.

* Необхідно дотримувати зазначену послідовність введення розчинів і швидкість їхнього змішування. Кожен розчин не повинний перестоювати більш 5хв., інакше може змінитися структура осаду.

2. Побудова градувального графіка. Послідовно вимірюють оптичну густину отриманих розчинів відносно розчину порівняння. Вимір проводять при синьому світлофільтрі ($\lambda = 440$ нм) і товщині поглинаючого шару 0,5-1 см. При виборі оптимальної товщини шару користаються критерієм: $0,1 < A < 0,8$. Результати вимірів заносять у таблицю.

Маса Na ₂ SO ₄ у розчині, мг/ в 50 см ³ .					
Маса SO ₄ ²⁻ у розчині, мг/ в 50 см ³ .					
Оптична густина, A					

За одержаними даними будують градувальний графік $A = f(c)$, на міліметровому папері. Обраховують за методом найменших квадратів.

3. **Визначення сульфатів у мінеральній воді.** Пробу аналізованої води (об'єм 0,10-0,50 см³) поміщають у мірну колбу ємністю 50,0 см³. Об'єм води вибирають таким, щоб розведення проби відповідало інтервалу вмісту SO₄²⁻ – йонів у стандартних розчинів ($4 \cdot 10^{-4} - 3,2 \cdot 10^{-3}$ мг/в 50 см³). До проби води додають розчини електроліту, желатину й осаджувача в такій же послідовності і кількостях, як і при приготуванні стандартних розчинів, доводять до мітки дистильованою водою і фотометрують через 5 хв. у тих же умовах.

Розрахунок. За градувальним графіком або за розрахованою формулою знаходять вміст SO₄²⁻ – йонів (m , мг/в 50 см³), в аналізованій воді. Розраховують вміст SO₄²⁻ – йонів у мінеральній воді (мг/дм³).

Висновок

РОЗДІЛ 5 ХІМІЯ ГРУНТІВ

5.1. Елементний склад ґрунтів

Під ґрунтом розуміється природно-історичне органомінеральне природне тіло, що виникло на поверхні Землі в результаті тривалого впливу біотичних, абіотичних і антропогенних факторів, що складається з твердих мінеральних і органічних часточок, води і повітря, і має специфічні генетичноморфологічні ознаки і властивості, що обумовлюють ріст і розвиток рослин.

Таким чином, ґрунт являє собою багатофазову полідисперсну систему. Вона складається з твердих часток (тверда фаза ґрунту), води (ґрунтового розчину) і ґрунтового повітря. Частка твердої фази складає 40-65% ґрунтової маси. До 35% об'єму ґрунту звичайно займає ґрунтове повітря.

Для типових ґрунтів характерно наступне співвідношення мас твердої, рідкої і газоподібної фаз:

$$Т:Р:Г = 2:1:1.$$

ґрунтового розчин — це рідка фаза ґрунту, що існує в природних умовах. Склад ґрунтових розчинів змінюється в дуже широких межах. У незасолених ґрунтах концентрація ґрунтового розчину знаходиться в межах від десятих часток до декількох г/л, або приблизно від 5-7 до 100-150 ммоль/л катіонів і аніонів. Найбільш типовими компонентами ґрунтових розчинів, концентрації яких значно перевершують концентрації інших іонів, є катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ і аніони HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- і Cl^- . При зміні вологості ґрунту концентрація окремих іонів змінюється по-різному. Так, концентрація йонів Na^+ , Cl^- , NO_3^- зростає пропорційно вологості ґрунту, а концентрація фосфат-іона, обумовлена добуток розчинності фосфатів, майже не змінюється.

ґрунтового повітря відрізняється від атмосферного більш високим вмістом карбон (IV) оксиду (звичайно від 0,1 до 2-3%), а в торф'яних ґрунтах на глибині 20-30 см концентрація карбон (IV) оксиду досягає 10-12%(об.). Вміст кисню в повітрі верхнього шару ґрунту (товщиною 20 м) 1,5% нижче його концентрації в атмосферному повітрі. У ґрунтовому повітрі можуть утримуватися дигідрогенсульфід, метан, нітроген (III) оксид і органічні сполуки (вуглеводні, спирти, ефіри, альдегіди).

Тверда фаза типового родючого ґрунту на 95% складається з неорганічних і на 5% — з органічних сполук. Деякі води ґрунтів, наприклад торф'яні ґрунти, містять іноді більше 95% органічних сполук, тоді як у так званих «бідних» кількість органічних речовин може бути менше 1%.

ґрунти, що В. І. Вернадський називав *біокосним тілом*, за якісним і кількісним вмістом елементів істотно відрізняються від живих організмів і гірських порід (табл.1). Однією з особливостей ґрунтів є присутність у них

великого набору елементів. Як видно з табл.1, усі види ґрунтів відрізняє високий зміст Карбону і Сіліцію, що, безумовно, зв'язано з процесом ґрунтоутворення. Звертає на себе увага і великий діапазон концентрацій елементів, що присутні у ґрунті. Різниця у вмісті окремих елементів у ґрунті досягає 9-10 порядків.

За абсолютним вмістом в ґрунтах всі елементи можуть бути об'єднані в кілька груп. У першу групу варто віднести Оксиген і Сіліцій, вміст яких складає десятки відсотків. Друга група включає елементи, вміст яких у ґрунті міняється від десятих часток до декількох відсотків: це Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C. Перші дві групи — типові макроелементи. У третю групу входять: Ti, Mn, N, P, S, H, концентрації яких вимірюються десятими і сотими частками відсотка. Вони складають перехідну групу. Мікро- і ультрамікроелементи містяться в ґрунтах у кількості 10^{-3} - $10^{-10}\%$; до них можна віднести всі інші елементи, що зустрічаються в ґрунтах, наприклад Ba, Sr, B, Rb, Cu, V, Cr, Co, Li, Mo, Cs, Se.

Ґрунти різного механічного складу значно відрізняються один від одного, особливо за вмістом таких елементів, як Si, Al, Fe, лужні і лужноземельні метали. У легких ґрунтах підвищена концентрація Si і знижена частка всіх інших елементів (за винятком кисню). Основну масу складає SiO₂. Порівняно з середнім вмістом порід ґрунт збагачений органічним Карбоном, Нітрогеном, Фосфором, Сульфуром, іншими словами біогенними елементами, які накопичуються в результаті діяльності живих організмів. Такі елементи, як Si, Al, Fe, Mg, K, Na, практично усадковані ґрунтами від ґрунтоутворюючої породи.

Таблиця 5.1.

Середній елементний склад (у %) метрового шару ґрунтів
європейської частини в перерахунку абсолютно сухе зважування
(за Кудріним)

Елементи Ґрунти	O	H	C	N	P	Si	Al	Fe
			Гуму су					
Тундрові	47,86	0,25	3,49	0,125	0,105	29,70	6,65	3,58
Торф'яні	36,86	5,33	53,33	1,900	0,200	1,00	0,12	0,50
Підзолисті:								
суглинні	49,60	0,06	0,66	0,080	0,054	34,86	6,33	3,02
супіщані	50,66	0,05	0,67	0,066	0,022	39,57	4,31	1,16
Піщані	52,20	0,04	0,64	0,060	0,022	43,77	1,72	0,55
Сірі лісові	49,27	0,09	1,25	0,115	0,044	33,45	6,67	3,80
Чорноземи	48,74	0,16	2,20	0,200	0,071	31,71	6,86	3,59
Бурі лісові	47,93	0,11	1,59	0,150	0,062	28,89	8,23	5,77
Ґрунт у середньому	49,09	0,10	1,40	—	0,06	32,94	6,60	3,24
Материнські породи	51,03	0,10	—	—	0,04	33,00	6,25	3,30

Приведені в табл.5.1 данні про елементний вміст ґрунту показують усереднений вміст мертвого шару ґрунту. Цей шар включає 2 – 3 (а іноді і більше) ґрунтових горизонтів – генетично зв'язаних між собою шарів ґрунту, які формуються в результаті розділення материнської породи в процесі ґрунтоутворення.

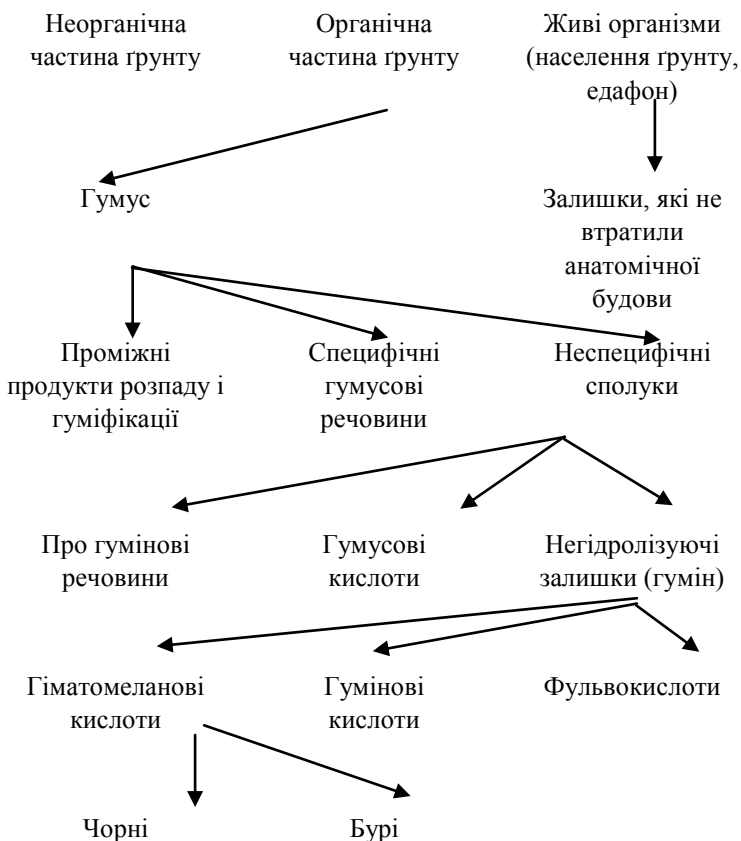
Ґрунтові горизонти виникають в результаті заносу, виносу, перерозподілення і перетворення речовин. Тому ґрунтові горизонти можуть значно відрізнятися один від одного за елементним і механічним складом. У поверхневих горизонтах, наприклад, накопичуються органічні речовини, Азот, Фосфор, обмінні сполуки Алюмінію, Кальцію, Магнію, Натрію, Калію, в багатьох випадках відбувається втрата силікатних сполук (за винятком SiO₂ в формі кварцу).

Сукупність ґрунтових горизонтів, які генетично спряжені і закономірно змінюються, на які ділиться ґрунт в процесі ґрунтоутворення, визначаються як ґрунтовий профіль. В ґрунтовому профілі прийнято розрізняти три головні генетичні горизонти: А – поверхносно гумусо-аккумулятивний; В – перехідний до материнської породи; С – материнська гірська порода. Можливе

більш детальне розподілення. Прийнято наступне розділення і утворення ґрунтових горизонтів: A_0 – лісна підстилка або степовий волок; A – гумусовий; A_1 – гумусово-аккумулятивний; A_2 – підзолистий; A_n (або $A_{\text{пах}}$) – пахотний; B – ілювіальний, або перехідний, з розділенням на B_1, B_2, B_3 ; B_k – карбонатний; G_1 – глеевий; C – материнська гірська порода; D – підстилаюча порода. Виділяються також перехідні горизонти, наприклад AA_2, A_2B, BC . Інколи використовують і допоміжні позначення властивостей ґрунту і гірських порід. Кожний вид ґрунту характеризується деякими сполучення генетичних горизонтів, тому можна казати про будову ґрунту, або його профілів. Використання системи символів ґрунтових горизонтів дозволяє спростити запис при описі типу ґрунту.

5.2. Органічні речовини ґрунту

Класифікація органічних речовин ґрунту (за Д. С. Орловим)



На долю органічних речовин припадає, як уже відзначалося вище, 5-95% загальної маси твердої фази ґрунтів. Їх кількісний і якісний склад визначає практично всі агрономічні якості і властивості ґрунтів. Набір різних органічних сполук, що входять до складу ґрунтів, дуже великий, їхній вміст у ґрунтах змінюється в широких межах — від декількох відсотків до великих кількостей — і визначається в основному процесами ґрунтоутворення.

5.2.1. Класифікація органічних речовин ґрунту

В даний час органічною речовиною ґрунту називають усю сукупність органічних сполук, що є присутніми у ґрунті, за винятком речовин, що входять до складу живих організмів (мал. 3.3).

Всі органічні речовини за своїм походженням, характером і функціями поділяються на дві групи: органічні залишки і гумус. Першу з них складають залишки тварин і рослин, які не втратили вихідної анатомічної будівлі; у ґрунтових горизонтах А1-С це, в основному, залишки кореневої системи рослин.

Гумус — частина органічної речовини ґрунту, що складається з сукупності специфічних і неспецифічних органічних речовин ґрунту, за винятком сполук, що входять до складу живих організмів і їхніх залишків. Отже, гумус складають індивідуальні органічні сполуки, а також органічні сполуки, що знаходяться у формі органомінеральних утворень. У складі гумусу виділяють три групи сполук: специфічні гумусові речовини, неспецифічні органічні сполуки і проміжні продукти розпаду і гуміфікації. Третя група містить у собі продукти часткового розкладання органічних залишків, що по сумі ознак ще не можуть бути віднесені до специфічних гумусових речовин, але вже не є речовинами, характерними для живих організмів. Специфічні речовини і неспецифічні гумусові сполуки утворюються в результаті протікання процесів утворення ґрунтів. Тому їхній вміст і склад цілком визначаються умовами ґрунтоутворення.

Неспецифічні гумусові сполуки синтезуються в живих організмах і надходять у ґрунт у складі рослинних і тваринних залишків. Специфічні гумусові речовини утворюються безпосередньо в ґрунті в результаті протікання процесів гуміфікації. Серед них виділяють прогумінові речовини, гумусові кислоти і гумін.

Гумін, або негідролізований залишок — це та частина органічної речовини ґрунту, що не розчинна у кислотах, лугах і органічних розчинниках.

Прогумінові речовини подібні з проміжними продуктами розпаду органічних залишків. Їхня присутність виявляється при детальному фракціонуванні виділених із ґрунту препаратів.

Гумусові кислоти — клас високомолекулярних азотовмісних оксикислот з ароматичним ядром, що входить до складу гумусу і утворюючихся в процесі гуміфікації. На підставі різної розчинності у воді, кислотах, лугах і спирті гумусові кислоти підрозділяють на гумінові кислоти, гіматомеланові кислоти і фульвокислоти.

Гумінові кислоти — група темно-забарвлених гумусових кислот, розчинних у лугах і не розчинних у кислотах.

Гіматомеланові кислоти — група гумусових кислот, розчинних у етанолі.

Фульвокислоти — група гумусових кислот, розчинних у воді, лугах і кислотах.

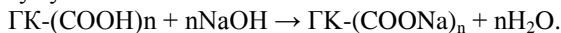
Звичайно при проведенні аналізів гумусові кислоти екстрагують із ґрунту розчинами лугів (0,1-0,5 моль/дм³ NaOH). При підкисленні лужної витяжки до рН (1-2) гумусові і гіматомеланові кислоти випадають в осад. У розчині залишаються тільки фульвокислоти. При обробці осаду, що утворився, етанолом гіматомеланові кислоти переходять у спиртовий розчин, забарвлюючи його у вишнево-червоний колір. Групу гумінових кислот розділяють на дві підгрупи: чорні (сірі) і бурі гумінові кислоти. Гумінові кислоти, збагачені вуглецем (переважно в чорноземних ґрунтах), у вітчизняній літературі називають чорними, а в закордонній — сірими. Чорні і бурі гумінові кислоти можуть бути розділені методом висалювання: при обробці з молярною концентрацією розчином NaCl 2 моль/дм³ чорні гумінові кислоти коагулюють і випадають в осад.

5.2.2. Органомінеральні сполуки в ґрунтах

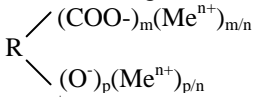
Усі види продуктів взаємодії неспецифічних речовин ґрунту або специфічних гумусових речовин з мінеральними компонентами (катоінами металів, гідроксидами, неорганічними аніонами, силікатами і т.д.) поєднують у поняття «органомінеральних сполук». Часним випадком органомінеральних сполук, що утворюються в ґрунтах, є продукти взаємодії органічних речовин із ґрунтовими мінералами, названі мінералоорганічними сполуками.

Відповідно до класифікації, розробленої Л. Н. Александровою, органомінеральні сполуки ґрунтів поділяють на три групи: 1) гетерополярні солі; 2) комплексно-гетерополярні солі; 3) сорбційні комплекси.

Гетерополярні, або прості, солі гумусових кислот утворюються в результаті протікання реакцій нейтралізації гумусових кислот:



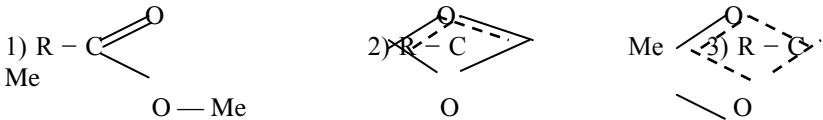
В залежності від рН середовища заміщення протонів протікає як по карбоксильним, так і по фенольних ОН-групах. Склад таких солей виражається формулою:



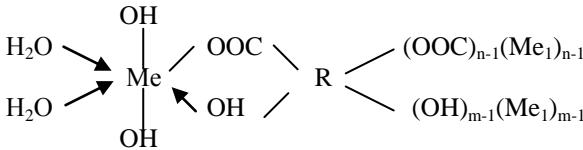
де Me^{n+} — відповідний катіон (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} і ін.).

Гумати лужних металів і амонію добре розчинні у воді і зустрічаються тільки в деяких солонцях і содових солончаках. Гумати кальцію погано розчинні у воді при будь-яких значеннях, що зустрічаються в ґрунтах, рН і схильні до утворення на поверхні мінеральних компонентів плівок. Гумати магнію розчиняються краще, ніж гумати кальцію. Вони можуть переходити в розчин і мігрувати в межах ґрунтового профілю.

Індивідуальні гумати або фульвати різних металів рідко зустрічаються в ґрунті. Частіше формуються більш складні органомінеральні похідні, у яких катіони металів входять в аніонну частину молекули. При цьому карбоксильні групи гумусових кислот можуть зв'язувати катіони металів трьома різними способами:



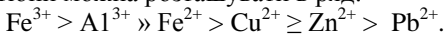
У випадку додаткового залучення фенольних груп гумусових кислот відбувається утворення хелатних комплексних сполук. Вільні карбоксильні і фенольні гідрокси – групи комплексних солей металів гумусових кислот можуть вступати в подальшу взаємодію з катіонами металів з утворенням комплексно-гетерополярних солей:



де $\text{Me} — \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{Me}_1 — \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$.

Гумусові кислоти схильні утворювати комплексні сполуки з усіма перехідними металами, що знаходяться в ґрунті у виді мікроелементів або надходять з антропогенними викидами.

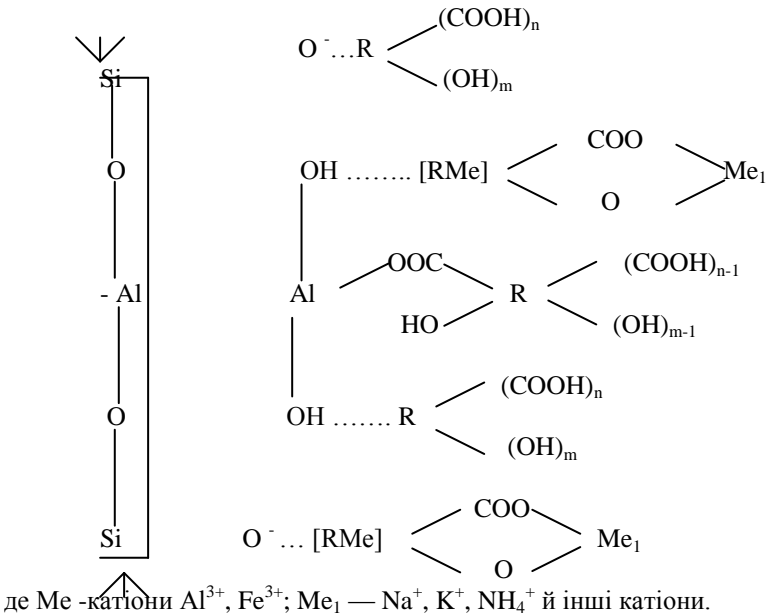
За здатністю утворювати сполуки з гумусовими речовинами різні катіони можна розташувати в ряд:



Положення металів у цьому ряді може змінюватися в залежності від природи гумусових кислот і рН середовища.

Утворення комплексних сполук і гетерополярних солей гумусових кислот відіграє важливу роль у процесах міграції і трансформації мінеральних компонентів ґрунту. Ці процеси частково знижують небезпеку забруднення ґрунтів, оскільки при достатній кількості органічних речовин у ґрунті відбувається зв'язування токсичних металів.

Ще один вид органомінеральних сполук, що утворюються в ґрунті в процесі взаємодії гумусових речовин із кристалічними або аморфними мінералами ґрунтів, називають глино-гумусними, або сорбціоними, комплексами. Глино-гумусні комплекси алюмосилікатних мінералів (монтмориллоніта, гідрослюд, каолініту й ін.) можна представити схемою:



5.3. Поглинальна і катіонообмінна здатність ґрунтів

Поглиняльна здатність ґрунту - це властивість поглинати (затримувати в собі) гази, рідини, сольові розчини і тверді частки. Розрізняють п'ять видів поглиняльної здатності ґрунтів: механічну, фізичну, хімічну, біологічну і фізико-хімічну.

Механічна поглиняльна здатність - властивість затримувати зважені частки в процесі фільтрації води через ґрунт. У результаті

процесу механічного поглинання в заплавлених і зрошуваних ґрунтах утвориться наілок, відбувається очищення стічних вод від грубих домішок на полях фільтрації при міграції по профілю глинистих і колоїдних часток, утвориться ілювіальний горизонт.

Фізична поглинальна здатність — зміна концентрації розчиненої речовини в шарі розчину, прикордонному з твердою фазою ґрунту, обумовлене дією фізичних сил. Ґрунтові колоїди (тверді частки розміром менше 0,01 мкм); здатні адсорбувати на своїй поверхні аніони і катіони ґрунтового розчину і диполі води. У ґрунтах найбільш часто відбувається збільшення концентрації розчинених компонентів у поверхневому шарі. Однак можливо і зменшення концентрації компонентів, наприклад аніонів, поблизу колоїдних часток і збільшення їхнього вмісту у фільтруючому розчині. У результаті протікання цього процесу можлива втрата живильних компонентів ґрунту. Тому, наприклад, добрива, що містять іони NO_3^- , не рекомендується вносити в ґрунт задовго до посіву і восени. Хімічна поглинальна здатність — утворення нерозчинних або малорозчинних солей у ґрунтових розчинах. Дуже часто ця здатність ґрунтів виявляється в карбонатному горизонті при утворенні кальциту — CaCO_3 . При внесенні в ґрунт фосфорних добрив, наприклад суперфосфату $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, можливе утворення нерозчинних солей заліза FePO_4 або кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Біологічна поглинальна здатність — поглинання різних речовин із ґрунтового розчину живими організмами. Істотною особливістю цього процесу є вибіркове поглинання визначених, найбільш важливих для життєдіяльності організмів речовин. Завдяки цій важливій для життєдіяльності організмів речовин. Завдяки цій вибірковій біологічній здатності рослин у верхніх горизонтах ґрунту разом з гумусом акумулюються багато біогенних елементів.

Фізико-хімічна (або обмінна) поглинальна здатність — властивість ґрунту еквівалентно обмінювати йони ґрунтового розчину і твердої фази ґрунтів. На поверхні часток твердої фази ґрунтів присутні активні центри, що мають позитивний або негативний заряд. Тому за характером іонообмінної здатності ґрунту варто віднести до амфіболітів. Однак практично у всіх видах ґрунтів кількість активних центрів, що мають негативний заряд, значно більша, ніж заряджених позитивно, тому для ґрунтів характерна переважно катіонообмінна здатність.

Катіонообмінну здатність ґрунтів відносять до числа фундаментальних властивостей ґрунту. Катіонний обмін — це оборотний процес стехіометричного обміну іонами між двома контактуючими фазами. Реакцію обміну в загальному виді можна представити наступним рівнянням:

$$ГВК(M_1^{n+}) + M_2^{m+} \rightleftharpoons ГВК(M_2^{m+})_n + M_1^{n+},$$

де M_1^{n+} і M_2^{m+} - обмінний катіони; ГВК - ґрунтово-вбирний комплекс.

ґрунтово-вбирний комплекс — матеріальний носій катіонообмінної здатності ґрунтів. Це поняття поєднує сукупність мінеральних, органічних і органомінеральних компонентів твердої фази ґрунтів, що володіють іонообмінною здатністю. Катіони, що входять до складу ґрунтово-вбирного комплексу і можуть бути заміщені в процесі іонного обміну, називають обмінними катіонами. Найбільш часто в реакціях обміну беруть участь катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} .

Однією з найважливіших характеристик ґрунтово-поглинаючого комплексу є ємність катіонного обміну (ЕКО). В даний час розрізняють стандартну, реальну і диференціальну ЕКО.

Стандартна ЕКО - загальна кількість катіонів одного роду, утримуваних ґрунтом при стандартних умовах і здатних до обміну на катіони взаємодіючого з ґрунтом розчину. При визначенні стандартної ЕКО ґрунт насичують іонами Ba^{2+} з буферного розчину з рН 6,5. Після насичення ємність визначають за кількістю поглинутих ґрунтом Ba^{2+} -йонів і виражають в смоль (p^+)/кг (сантімолях достатніх зарядів в 1 кг ґрунту).

Реальну, або ефективну, ЕКО визначають при обробці ґрунту не буферними розчинами солей. Про реальну ємність катіонного обміну можна судити за сумою обмінних катіонів.

Диференційну ЕКО характеризують прирощення катіонного обміну зі збільшенням рН рівноважного розчину: $\Delta EKO / \Delta pH$. Для визначення диференціальної ЕКО ґрунт насичують катіонами буферних розчинів одного роду з різними значеннями рН (наприклад, 6,5 і 8,2), а потім розраховують або загальне прирощення ЕКО, або його прирощення на одиницю рН.

Вплив величини рН на ЕКО особливо помітний для органічної частини ґрунту, оскільки в нейтральній та кислій середовищах в реакціях обміну братиме участь лише водень карбоксильних груп, а в лужному середовищі стає рухливим і водень фенольних ОН-груп.

Величина ЕКО залежить від механічного вмісту ґрунтів, переважаючі групи мінералів і, в першу чергу, від вмісту гумусових речовин в ґрунтово-поглинаючому комплексі. Численне значення ЕКО змінюється в широких межах: від нуля (головним чином, для уламків кварцу) до 500 – 900 смоль (p^+)/кг (для гумінових кислот). Поглинаюча здатність ґрунтів визначається мулистою фракцією. Структурні елементи ґрунтів з розмірами більше 0,2 – 0,5 мм практично не мають здатності до катіонного обміну.

5.4 Вибір проб та підготовка ґрунтів до аналізу

Хімічні інгредієнти, які входять по складу ґрунтів та донних відкладів (з точки зору їх аналітичного визначення) можна поділити на три групи. До *першої групи* належать компоненти, які становлять основну мінеральну частину цих об'єктів, а також карбон та нітроген органічних сполук. Для їх визначення тверду пробу треба повністю перевести у розчин. *Другу групу* інгредієнтів складають біологічно активні та доступні для рослин компоненти, які вилучають з ґрунтів та донних відкладів дією певних розчинників. До *третьої групи* входять неорганічні та органічні токсичні речовини, які є антропогенними забруднювачами ґрунтів та донних відкладів. Для визначення цих сполук їх також переводять в розчинений стан обробкою спеціальними розчинниками. При цьому треба зважати на те, що один і той же інгредієнт може одночасно входити до різних груп. Наприклад, певна частина йонів кальцію або іншого металу (мікроелемента), входить до складу практично нерозчинних у воді сполук, однак інша частина вступає в обмін з іншими йонами і переходить у розчин, тобто є біологічно активною формою. Через те спосіб підготовки та обробки проб ґрунтів та донних відкладів залежить від мети аналізу і може призвести до одержання різних результатів при визначенні одного і того ж інгредієнта в певному об'єкті. Наприклад, валовий вміст багатьох хімічних інгредієнтів у ґрунтах та донних відкладах, як правило, перевищує вміст доступних для рослин форм цих інгредієнтів.

На відміну від природних вод та повітря хімічний склад ґрунтів і донних відкладів є більш стабільним у часі і в просторі, особливо щодо вмісту в них основних компонентів. Через це для визначення таких компонентів немає потреби часто відбирати проби в багатьох місцях. Однак вміст у ґрунтах та донних відкладах доступних для споживання рослинами цих форм є більш лабільним і може значно змінюватись у часі й просторі, зокрема на різних ділянках поверхні та на різних глибинах. Тому для визначення цих компонентів проби відбирають з більшої кількості місць на поверхні та з різних глибин. Час відбору проб необхідно узгоджувати з етапами вегетації суходільних та водних рослин.

Для визначення антропогенних забруднювачів проби ґрунтів та донних відкладів відбирають в районах найбільш інтенсивного забруднення. Проте треба мати на увазі, що антропогенне забруднення часто має мозаїчний характер і тому найбільш забруднені місця виявляють спеціальними дослідженнями.

Відібраний для аналізу ґрунту висушують на повітрі впродовж декількох діб. Донні відклади вибирають за допомогою спеціальних пристроїв — ґрунтовідбірників, відділяють від них воду фільтруванням під вакуумом і висушують на повітрі, як і ґрунти. Висушування сприяє припиненню мікробіологічних процесів, які призводять до зміни вмісту біогенних елементів та органічних сполук. Повітряно-сухі зразки можна легко просіювати крізь спеціальні сита при підготовці проби для аналізу. Сухі зразки можна також добре перемішувати з метою відбору середньої проби. Однак потрібно враховувати, що при висушуванні змінюються рН, гідролітична кислотність, вміст закисного заліза та доступних для рослин сполук азоту, фосфору тощо. Через те при спеціальних дослідженнях аналізують свіжий відібраний ґрунт або свіжі донні відклади.

Підготовка проби до аналізу. Повітряно-сухий ґрунт або донні відклади масою 600—750 г розмішують на чистому папері і вилучають з них корені рослин, каміння та інші вclusions. Великі грудки ґрунту розтирають у фарфоровій ступці і перемішують з основною масою.

Середню пробу готують до аналізу способом квартування. Для цього ретельно перемішану пробу розміщують на чистому папері у вигляді квадрата і шпателем ділять по діагоналі на чотири рівні частини. Дві протилежні частини об'єднують і з них відбирають проби для аналізу, а інші дві висипають у коробку, закривають і зберігають для можливих повторних аналізів.

Щоб одержати однорідні зразки, середню пробу перед аналізом просіюють через сито з діаметром дірочок 0.25 мм. Частки, які залишилися на ситі, розтирають у ступці і знову просіюють. Просіювання через ґрунтові сита треба проводити з закритою кришкою і закривати її не раніше ніж через 2-3 хв після закінчення просіювання для того, щоб надати можливість осісти пилу і не втратити найбільш активну частину ґрунтів та донних відкладів - мулисту фракцію. Таку підготовку середньої проби виконують для проведення валового аналізу. При підготовці ґрунтів або донних відкладів для одержання витяжки досить просіяти пробу через сито з діаметром дірочок 1 мм.

Для відбору **лабораторної проби** просіяну середню пробу розміщують на аркуші чистого паперу, перемішують і розстеляють шаром завтовшки $\approx 0,5$ см. Потім ділять шпателем на малі квадрати і відбирають ложкою або шпателем з кожного квадрата або через один невелику порцію зразка і ретельно перемішують. Для аналізах треба відібрати 5-6 г дрібно розтертої і добре перемішаної проби.

Існують також інші способи підготовки ґрунтів та донних відкладів для виконання спеціальних аналізів.

Основні етапи аналізу

Аналіз ґрунтів та донних відкладів включає такі основні етапи:

- визначення валового складу, катіонообмінної (поглинальної) ємності, доступних для рослин форм Нітрогену, Фосфору та Калію (NPK), мікроелементів, рухомих форм силіцієвої кислоти та полуторних оксидів, аналіз водної витяжки і визначення антропогенних забруднювачів.

Валовий аналіз включає комплекс визначень, які дають змогу встановити елементарний склад ґрунтів та донних відкладів, тобто загальний вміст в них хімічних елементів. До цієї групи показників входить також гігроскопічна вода.

Для встановлення валового складу визначають такі компоненти: гігроскопічну воду, склад мінеральної частини, який виражають вмістом SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , SO_3 , P_2O_5 , K_2O та Na_2O , а також Карбон і Нітроген органічних сполук. В карбонатних ґрунтах визначають CO_2 карбонатів (неорганічний вуглець). Інтегральною характеристикою валового складу ґрунтів та донних відкладів є також втрата при прожарюванні (ВПП), яка характеризує сумарний вміст хімічно зв'язаної води, карбонатів та органічних сполук, що розкладаються при високій температурі.

Визначення гігроскопічної води, ВПП, Карбону та Нітрогену органічних сполук, загального азоту, CO_2 карбонатів та мінеральної частини проводять з окремими наважками.

Компоненти мінеральної частини ґрунтів та донних відкладів визначають за схемою

Калій та натрій визначають в окремих наважках ґрунтів або донних відкладів після їхнього розкладу та повного розчинення дією суміші фтористоводневої та сульфатної кислот.

Катіонообмінна (поглинальна) здатність ґрунтів та донних відкладів відіграє важливу роль у кореневому живленні рослин. Вона включає визначення обмінних катіонів, ємності поглинання, солонцюватості та кислотності.

Основні закономірності іонного обміну ґрунтів та донних відкладів такі:

а)поглинений катіон можна витіснити іншим катіоном (це твердження стосується в основному одно – та двозарядних катіонів s-та р-елементів. Катіони d-елементів, здатні до утворення міцних донорно-акцепторних зв'язків з органічними комплексоутворюючими сполуками, які добре адсорбуються на мінеральній частині ґрунтів та донних відкладів, часто не витісняються іншим катіоном);

б)катіонний обмін у розчинах мінеральних солей відбувається швидко і в еквівалентних кількостях;

в)при підвищенні концентрації катіона-витіснювача збільшується кількість витіснених іонів, але не пропорційно концентрації йонів-витіснювачів;

г)здатність ґрунтів (донних відкладів) поглинати різні катіони зростає в міру збільшення величини заряду катіона та його атомної маси: $\text{Na}^+_{23} < (\text{NH}_4^+)_{18} < \text{K}^+_{39} < \text{Mg}^{2+}_{27} < \text{Ca}^{2+}_{40} < \text{Al}^{3+}_{27} < \text{Fe}^{3+}_{59}$.

Особливе місце в катіонообмінному ряді займають йони гідрогену, які поглинаються краще за інші одно- та двозарядні катіони. Найменшу енергію спорідненості має іон Na^+ , і тому його солі витісняють з ґрунтів та донних відкладів меншу кількість обмінних катіонів, ніж солі амонію при однакових концентраційних умовах. Через те вміст обмінних катіонів визначають з використанням амонійних витяжок.

Результати визначення катіонообмінної (поглинальної) здатності ґрунтів та донних відкладів виражають у ммольях еквівалентів на 100 г зразка.

Доступні для споживання рослинами Нітроген, Фосфор та Калій (NPK) характеризують забезпеченість ґрунтів та донних відкладів основними речовинами живлення рослин. В цю групу входять іони NH_4^+ , NO_3^{1-} , NO_2^{1-} , легкогідролізні нітрогенмісткі органічні сполуки, водорозчинні фосфати та йони K^+ . Інтенсивність споживання цих речовин рослинами залежить від багатьох факторів, серед яких головним є природа рослини — її біологічні особливості та фізіологічний стан, в якому вона перебуває на час відбору проб для аналізу. Через те одноразовий хімічний аналіз ґрунту або донних відкладів не дає можливості належною мірою характеризувати їх забезпечення поживними речовинами. Для цього треба проводити аналіз ґрунтів та донних відкладів, а також рослин протягом усього вегетаційного періоду.

Результати визначення NPK виражають у мг/100 г сухого зразка.

Групу мікроелементів, які найбільш часто визначають у ґрунтах та донних відкладах, складають Манган, Купрум, Цинк, Кобальт, Молібден, а також Бор. Залежно від мети дослідження аналіз проводять на загальний вміст мікроелементів після повного розчинення проби або на вміст рухомих, доступних для рослин форм елементів у кислотних або буферних витяжках.

Рухомі форми силіцієвої кислоти та полуторних оксидів є важливими характеристиками геохімічних та біологічних процесів при утворенні ґрунтів та донних відкладів різних типів. Рухомі форми силіцію та алюмінію визначають після обробки проб розчином КОН, а заліза - розчином амоній оксалату при $pH=3,2$

Аналіз водної витяжки дає інформацію про вміст у ґрунтах водорозчинних речовин. У водних витяжках з ґрунтів визначають ті ж інгредієнти, що і в природних водах - pH , сольові компоненти, біогенні елементи, мікроелементи та вуглець органічних сполук (ХСК). Інколи визначають також перманганатну окиснюваність водних витяжок.

Антропогенні забруднювачі визначають у пробах ґрунтів, які відбирають в районах промислових, сільськогосподарських, комунально-побутових та транспортних джерел забруднення. Донні відклади відбирають в місцях скидання стічних вод та в місцях, куди переносяться донні відклади з течією води. Особливу увагу слід звертати на визначення радіонуклідів у ґрунтах та донних відкладах поблизу атомних електростанцій, зокрема після виникнення на них аварійних ситуацій.

При визначенні речовин, які сорбуються на поверхні ґрунтів та донних відкладів, таких як нафта, нафтопродукти, важкі метали тощо, проби для аналізу відбирають пошарово на глибинах 0,5 та 20 см масою 0,2 кг. При забрудненні ґрунтів та донних відкладів леткими або хімічно нестійкими сполуками проби кладуть у скляні ємкості і герметично закривають. При необхідності зберігання проб строком понад один місяць їх консервують, як зазначено в методиці аналізу. З неорганічних забруднювачів найчастіше визначають такі елементи, як Гідраргірум, Плюмбум, Хром, Купрум, Нікель, Цинк та Манган, а також нітрати, фосфати, фториди і сульфати, а з органічних - ароматичні вуглеводні (бензин, бензен, стирол, толуол), пестициди та поверхнево-активні речовини. Останнім часом у зв'язку з частими аваріями на атомних електростанціях виникла необхідність визначати в ґрунтах та донних відкладах радіонукліди Стронцію, Цезію, Плутонію та ін.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ДО ТЕМИ «Хімія ґрунтів»

Лабораторна робота № 1

Тема:

АНАЛІЗ ҐРУНТІВ ТА ОВОЧІВ НА ВМІСТ НІТРАТ (V) ЙОНІВ

1. Відбір та підготовка проб ґрунтів до аналізу

1.1. Відбір проб ґрунтів

На відміну від природних вод та повітря хімічний склад ґрунтів є більш стабільним у часі і в просторі, особливо щодо вмісту в них основних компонентів. Через це для визначення таких компонентів немає потреби часто відбирати проби в багатьох місцях. Однак вміст у ґрунтах та донних відкладах доступних для споживання рослинами форм є більш лабільним і може значно змінюватись у часі й просторі, зокрема на різних ділянках поверхні та на різних глибинах.

Для визначення антропогенних забруднювачів проби ґрунтів та донних відкладів відбирають в районах найбільш інтенсивного забруднення. Проте треба мати на увазі, що антропогенне забруднення часто має мозаїчний характер і тому найбільш забруднені місця виявляють спеціальними дослідженнями.

Відбір проби продуктів тим складніше, чим більш неоднорідний об'єкт. У пробі повинні бути шматочки різних розмірів, які повністю відображають склад зразка. При відборі проби ґрунту масу дослідженого об'єкту перемішують і пробу відбирають в різних місцях і на різних глибинах. Після відбору лабораторної проби здійснюють процес гомогенізації, що включає подрібнення та просіювання.

Відібраний для аналізу ґрунт висушують на повітрі протягом кількох діб. Висушування сприяє припиненню мікробіологічних процесів, які призводять до зміни вмісту біогенних елементів та органічних сполук. Повітряно - сухі зразки можна легко просіювати крізь спеціальні сита при підготовці проби для аналізу. Сухі зразки можна також добре перемішувати з метою відбору середньої проби. Однак потрібно враховувати, що при висушуванні змінюється рН, гідролітична кислотність тощо.

1.2. Підготовка проби ґрунтів до аналізу

Повітряно - сухий ґрунт масою 600 - 750 г розмішують на чистому папері і вилучають з них корені рослин, каміння та інші включення. Великі грудки ґрунту розтирають у фарфоровій ступці і перемішують з основною масою. Щоб одержати однорідні зразки,

середню пробу перед аналізом просіюють через сито з діаметром дірочок 0,25 мм. Частки, які залишилися на ситі, розтирають у ступці і знову просіюють. Просіювання через ґрунтові сита треба проводити з закритою кришкою і відкривати її не раніше ніж через 2 - 3 хвилини після закінчення просіювання, для того щоб надати можливість осісти пилу і не втратити найбільш активну частину ґрунтів - муместу фракцію. Для відбору лабораторної проби просіяну середню пробу розмішують на аркуші чистого паперу, перемішують і розстеляють шаром завтовшки ~ 0,5 см. Потім ділять шпателем на малі квадрати і відбирають ложкою або шпателем з кожного квадрата або через один невелику порцію зразку і ретельно перемішують. Для аналізу треба відібрати 5-6 г дрібно розтертої і добре перемішаної проби.

2. Сутність йонометричного визначення

нітрат(V)-іонів у ґрунтах

Суть методу зводиться до того, що нітрат-йони екстрагуються з ґрунту 1%-ним розчином калій сульфату з наступним вимірюванням вмісту нітрат(V)-іонів йонним аналізатором. Цей метод використовують коли вміст хлорид-іонів менший за вміст нітрат(V)-іонів більш ніж у 50 разів. Чутливість методу в аналізованому розчині складає не менш 3 мг/дм³. Нижня межа визначення нітратів в аналізованій пробі – 15 мкг/кг. Похибка методу $\pm 12\%$ [2].

2.1. Реактиви, посуд, прилади

Галуни алюмокалієві; х. ч. 1%розчин.

Калій нітрат; х. ч. 10^{-1} - 10^{-4} моль/л.

Вода дистильована.

Піпетки градуйовані на 1, 10 см³.

Мірні колби з притертими пробками на 100, 500, 1000 см³.

Мірні колби.

Стакани на 100 см³.

Ступка фарфорова.

Ваги лабораторні.

Аналізатор іонів А І – 123.

2.2. Підготовка реактивів до аналізу

2.2.1. Приготування розчину калій сульфату з масовою часткою 1%.

10г калій сульфату, зваженого з точністю до другого десяткового знаку, перенести в мірну колбу розміром 1000 см³, розчинити у дистильованій воді і довести об'єм розчину водою до мітки.

Розчин зберігати в склянці з притертою пробкою не більше 1 року. При помутнінні або появі осаду, розчин замінити на свіжо приготовлений.

2.2.2. Приготування розчину порівняння концентрацією с (NO_3^-) = 10^{-1} моль/дм³.

10,11 г калій нітрату, висушеного до постійної маси при температурі (105 ± 5) °С, зважують з похибкою не більше 0,01г, переносять в мірну колбу ємністю 1000 см³, розчиняють і доводять об'єм до мітки.

2.2.3. Приготування розчину порівняння концентрацією с (NO_3^-) = 10^{-2} моль/дм³.

Готують 10 – кратним розведенням розчину, який приготовлений за п. 2.2.2. екстрагуючим розчином в день проведення аналізу.

2.2.4. Приготування розчину порівняння концентрацією с (NO_3^-) = 10^{-3} моль/дм³.

Готують 10 – кратним розведенням розчину, який приготовлений за п. 3.2.2.3. екстрагуючим розчином в день проведення аналізу.

2.2.5. Приготування розчину порівняння концентрацією с (NO_3^-) = 10^{-4} моль/дм³.

Готують 10 – кратним розведенням розчину, який приготовлений за п. 2.2.4. екстрагуючим розчином в день проведення аналізу.

2.3. Приготування витяжок з ґрунту

Проби ґрунту масою 20,0 г зважують з похибкою не більше 0,1 г і переносять в конічні колби. До проб приливають 50 см³ екстрагуючого розчину. Пробу з розчином збовтують протягом 3 хвилин. Одержану суспензію відфільтровують і використовують для визначення нітрат(V)-іонів.

2.4 Обробка результатів

При безпосередньому вимірюванні pC_{NO_3} масову частку Нітрогена нітратів в ґрунтах в мільйонних частках мг на 1 кг ґрунту визначають з допомогою таблиці перерахунку по величині $pC_{\text{NO}_3^-}$.

2.5. Йонометричне визначення нітрат(V) Іонів в овочевих продуктах

2.5.1. Приготування витяжок з овочевих культур

1. Взяти наважку 5 г досліджуваного матеріалу з точністю до 0,01 г;
2. Розтерти наважку з невеликою кількістю скляного порошку до однорідної маси;
3. Отриману масу кількісно перенести за допомогою промивалки та воронки у мірну колбу об'ємом 50 см³;

4. Додати в колбу 10 см³ розчину KAl(SO₄)*xH₂O, довести дистильованою водою до мітки і перемішати;
5. Після 10-хвилинного настоювання відлити частину вмісту колби в стаканчик йономіра і виміряти рNO₃⁻ (покази знімати через 2 хв);
 Норми максимально допустимого вмісту (МДВ)
 нітрат-іону в овочевій продукції, млн⁻¹

ОВОЧІ	МДВ	ОВОЧІ	МДВ
Картопля	250	Морква рання	400
Капуста рання	900	Морква пізня	250
Капуста пізня	500	Листяні овочі	2000
Помідори	150	Перець солодкий	200
Буряк столовий	1400	Кабачки	400
Цибуля ріпчаста	80	Дині	90
Цибуля зелена	600	Кавуни	60

Перерахунок рсNO₃⁻ в масову частку Нітрогена нітратів в ґрунтах, млн.⁻¹ (мг на 1 кг ґрунту)

рсNO ₃ ⁻	Соті частки рсNO ₃ ⁻									
	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,5	109	107	105	102	100	97,7	95,5	93,3	91,2	89,1
2,6	87,1	85,1	83,2	81,3	79,4	77,6	75,9	74,1	72,4	70,8
2,7	69,2	67,6	66,1	64,6	63,1	61,7	60,3	58,9	57,5	56,2
2,8	55	53,7	52,5	51,3	50,1	49	47,9	46,8	45,7	44,7
2,9	43,6	42,7	41,7	40,7	39,8	38,9	38	37,2	36,3	35,5
3	34,7	33,9	33,1	32,4	31,6	30,9	30,2	29,5	28,8	28,2
3,1	27,5	26,9	26,3	25,7	25,1	24,6	24	23,4	22,9	22,4
3,2	21,9	21,4	20,9	20,4	20	19,5	19,1	18,6	18,2	17,8
3,3	17,4	17	16,6	16,2	15,9	15,5	15,1	14,8	14,5	14,1
3,4	13,8	13,5	13,2	12,9	12,6	12,3	12	11,8	11,5	11,2
3,5	11	10,7	10,5	10,2	10	9,8	9,6	9,3	9,1	8,9
3,6	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4	7,2	7,1
3,7	6,9	6,8	6,6	6,5	6,3	6,2	6	5,9	5,8	5,6
3,8	5,5	5,4	5,2	5,1	5	4,9	4,8	4,7	4,6	4,5
3,9	4,4	4,3	4,2	4,1	4	3,9	3,8	3,7	3,6	3,5
4	3,5	3,4	3,3	3,2	3,2	3,1	3	3	2,9	2,8

ГДК(NO₃⁻) в ґрунтах – 130 мг/кг ґрунту;
 ГДК(N) в ґрунтах – 29,35 мг/кг ґрунту.

3.4.2. Обрахунки вмісту нітрат(V)-іонів у досліджуваних об'єктах

3.4.2.1 За $pC(NO_3)$ знайти молярну концентрацію нітрат(V) - йонів у розчині (моль/дм³).

3.4.2.2 Провести перерахунок кількості речовини та маси нітрат(V)-іонів, яка міститься в об'ємі екстрагуючого розчину (50 см³) (моль).

3.4.2.3 Розраховували масу нітрат(V) - йонів у мг/кг продукції.

Висновки: .

Лабораторна робота № 2

Тема:

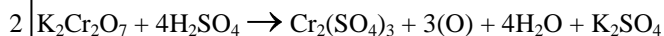
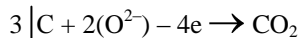
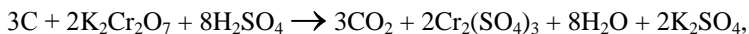
Визначення вмісту гумусу і Карбону в ґрунті за методом Тюріна

1. Сутність методу визначення вмісту гумусу і Карбону

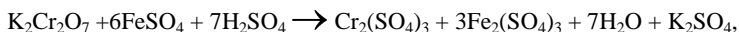
Варіант титриметричного методу, що застосовують в Україні, був запропонований І. В. Тюріним. Аналіз проводять таким чином: до наважки ґрунту додають точно відміряний об'єм розчину калій дихромату, суміш кип'ячать, в результаті проходить окиснення органічної речовини і відновлення $Cr_2O_7^{2-}$ -аніон, який не прореагував до Cr^{3+} -катіонів; потім надлишок $Cr_2O_7^{2-}$ визначають титруванням розчину солі Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$.

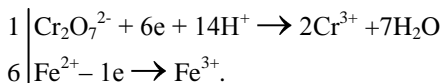
В органічній хімії окиснення нерідко розглядають як збагачення молекули органічної сполуки Оксигеном або збіднення Гідрогеном.

Якщо при визначенні гумусу врахувати тільки взаємодію калій дихромату з Карбоном органічної речовини ґрунтів і окиснення проводити в умовах, коли весь Карбон перетворюється в CO_2 , то реакцію можна виразити рівнянням:



Надлишок $Cr_2O_7^{2-}$ частіше всього відтитрують розчином солі Мора $((NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O)$





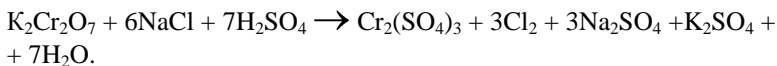
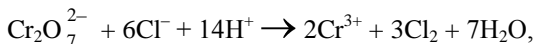
У процесі титрування в залежності від співвідношення компонентів, що беруть участь в реакції, змінюється окисно-відновний потенціал розчину (E). Його величину можна розрахувати для будь-якого моменту титрування.

Титрування надлишку дихромату розчином FeSO_4 можна проводити, фіксуючи точку еквівалентності потенціометричним методом, вимірюючи окисний потенціал розчину. Але частіше точку еквівалентності визначають титруванням з фенолантраніловою кислотою в ролі індикатора. Фенолантранілова кислота змінює своє забарвлення при потенціалі +1,08 В. Зміна забарвлення проходить в межах стрибка (1,39-0,94 В) на кривій окисно-відновного титрування.

Окиснена форма індикатора має вишнево-червоне забарвлення, відновлена форма безбарвна. Однак в процесі титрування розчин не знебарвлюється, а стає зеленим. Зелене забарвлення обумовлене появою в розчині йонів Cr^{3+} . Фенолантранілова кислота для встановлення точки еквівалентності при титриметричному визначенні була запропонована В. Н. Сімаковим.

Звичайно, що $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ реагує з Fe(II) ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ В}$, $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,333 \text{ В}$). В присутності Fe(II) в ґрунтах отримують завищені результати визначення гумуса. Тому методом Тюріна часто не рекомендують аналізувати гідроморфні ґрунти, для яких характерний високий вміст Fe(II) . В літературі також неодноразово відмічалось, що результати визначення гумусу в гідроморфних ґрунтах методом Кноппа – Сабаніні і Тюріна практично однакові. Тому метод Тюріна може бути використаний і для аналізу повітряно-сухих зразків гідроморфних ґрунтів.

Хлорид - йони, великі кількості яких можуть бути присутні в засолених ґрунтах, завищують результати визначення гумуса за методом Тюріна. Не дивлячись на те що стандартні окисно-відновні потенціали пар $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ близькі, під час нагрівання та високих концентраціях реагуючих компонентів проходить окиснення Cl^- .



Калій дихромат може реагувати зі сполуками марганцю, які присутні в ґрунтах. Карбонати, хоч і реагують з сірчанокислим

розчином калій дихромату, нейтралізуючи H_2SO_4 , не заважають визначенню Карбона.

Порівнювання результатів визначення органічного Карбону різними методами показало, що при виконанні аналізу за методом Тюріна органічна речовина ґрунтів окислюється не повністю. Результати, отримані методом Тюріна, складають 85-95% від результатів, отриманих методом сухого оголення за Густавсоном.

Під час мокрого озолення органічної речовини ґрунтів розчином дикалій дихроматом Карбон можна визначити не тільки за кількістю вуглекислоти що утворилась, але й непрямим титриметричним або фотометричним методами. В титриметричному методі про вміст Карбону судять за кількістю $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -іонів, які не прореагували з ґрунтом, у фотометричному методі за кількістю Cr^{3+} -іонів, що утворилися у процесі реакції.

Визначення гумусу і карбону у ґрунті титриметричним методом

2. Реактиви, посуд, обладнання

2.1. Лабораторне обладнання

Штатив Бунзена, бюретка з носиком, воронка, конічні колби для титрування 100 см^3 і 250 см^3 , бюкс, промивалка, технохімічні й аналітичні терези, скляна лопаточка, електроплитка, банка для зливання, сито (для просіювання ґрунту), пінцет.

2.2. Реактиви

1. Розчин калій дихромата 0,4 н. (окисник) (2,4516 г розтертого в ступці розчиняють в дистильованій воді, фільтрують через паперовий фільтр в мірну колбу на 0,5 л, доводять водою до мітки, після чого переносять в колбу з тугоплавкого скла на 1 л. Або в велику фарфорову чашку, де змішують з 0,5 л H_2SO_4 ($\rho = 1,84\text{ г/см}^3$). Щоб запобігти сильного нагрівання рідини під час змішування сульфатну кислоту потрібно приливати до водного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потроху з інтервалом 15-20 хв і при обережному помішуванні. Після того, як суміш вичахла, знову ретельно перемішують і переливають для зберігання в склянну посудину з притертою склянню пробкою).

2. Розчин солі Мора 0,2 н. (19,6070 г солі Мора розчиняють в $0,5\text{ дм}^3$ води, що містить 10 мл сульфатної кислоти ($\rho = 1,84$). Наважку солі Мора розчиняють на холоді в деякому об'ємі води і фільтрують через складчастий фільтр. До фільтрату добавляють необхідний за розрахунками для даної наважки об'єм сульфатної кислоти, доводять розчин дистильованою водою до мітки, після чого ретельно перемішують. Розчин солі Мора зберігають в скляній посудині. Титр солі Мора встановлюють за $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3. Розчин фенілантранілової кислоти (індикатор під час титрування з розчином солі Мора) (0,1 г сухої фенілантранілової кислоти розчиняють в 50 мл 0,1 %-ного водного розчину Na_2CO_3 ; для кращого змочування порошку фенілантранілової кислоти її наважку попередньо розтирають скляною паличкою в фарфоровій чашці з невеликою кількістю 0,1 %-ного розчину соди до сметаноподібного стану і тільки після цього додають об'єм розчину соди, що залишився, з ретельним перемішуванням).

3. Хід експерименту

1. Підготувати ґрунт до аналізу.

2. Беремо наважку; якщо ґрунт має колір:

– чорний $\approx 0,1$ г;

– темно-сірий $\approx 0,2$ г;

– сірий $\approx 0,3$ г;

– світло-сірий $\approx 0,4$ г;

– білуватий $\approx 0,5-1$ г.

3. Наважку ґрунту беруть скляною лопаточкою, поміщують в бюкс і зважують.

4. Потім з бюксу обережно висипають ґрунт на дно конічної колби об'ємом 100-150 мл.

5. Бюкс з рештками ґрунту знову зважують і по різниці знаходимо величину наважки.

6. Бюкс звільнюють від решток і беруть наступну наважку з іншого зразка.

7. В колби з наважками з бюретки додають по 10,00 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, з молярною концентрацією еквівалента $0,4\text{моль/дм}^3$ в розбавленій (1:1) сульфатній кислоті. (Причому об'єм $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ вимірюють з великою точністю і однаковою швидкістю витікання розчину).

8. Обережно, круговими рухами розміщують ґрунт по дну колби, вставляють в колби маленькі воронки і ставлять на нагріту електричну плитку.

9. Після закінчення рідини продовжують кип'ятити 5 хв., помірно, без інтенсивного виділення пари. Час кипіння контролюють для кожної колби окремо.

10. При взаємодії органічної речовини з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ оранжево-червоне забарвлення розчину переходить в зелено-буре.

Якщо під час кипіння розчин стає зеленим, що свідчить про відсутність надлишку $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, аналіз потрібно повторити, зменшивши наважку ґрунту або збільшивши кількість $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

11. Колби охолоджують і споліскують дистильованою водою (10-20 мл) горловину колби і воронку.

12. Потім в колби додають 5 крапель 0,2 %-ного розчину фенілантранілової кислоти і титрують 0,2 н. розчином солі Мора до переходу червоно-фіолетового забарвлення в зелене.

13. Холостий дослід. Після кип'ятіння чистого прожареного піску залишок $K_2Cr_2O_7$ відтитрують 0,2 н. розчином солі Мора.

4. Розрахунок вмісту гумусу і Карбону у ґрунті (%)

При розрахунках вмісту органічного Карбону і гумусу прийняті наступні величини: 1 мл 0,1 н. розчину солі Мора відповідає 0,0003 г органічного Карбону або 0,000517 г гумусу (1 г Карбону відповідає 1,724 г гумусу).

Наприклад c (солі Мора) = 0,2083 моль/дм³, тому робимо перерахунок на цю концентрацію.

$$K_{\text{гумусу}} = \frac{0.000517 \cdot 0.2083}{0.1} = 0.001076,$$

тобто 1 см³ солі Мора відповідає 0,001076 г гумусу.

$$K_{\text{Карбону}} = \frac{0.0003 \cdot 0.2083}{0.1} = 0.000624,$$

тобто 1 см³ солі Мора відповідає 0,000624г Карбону.

Формула розрахунку вмісту гумусу в ґрунті:

$$W(\%)_{\text{гумус}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 100}{m_{\text{наважки}}},$$

де V_1 -об'єм солі Мора, що пішов на титрування 10 мл 0,4 н. розчину $K_2Cr_2O_7$ під час холостого аналізу, в см³;

V_2 -об'єм солі Мора, що пішов на титрування після окиснення гумусу, в см³;

$(V_1 - V_2)$ - об'єм солі Мора, що відповідає тому об'єму, що пішов на окиснення гумусу;

K - коефіцієнт переходу в гумус з внесеною поправкою на нормальність розчину солі Мора;

m - наважка ґрунту (повітряно-суха).

Відповідно розрахунки вмісту Карбону у ґрунті проводимо аналогічно попередніх, тільки підставляємо (K) Карбону.

Висновки:

Лабораторна робота № 3

Тема:

Визначення гідролітичної кислотності ґрунту

Мета: з'ясувати поняття про гідролітичну, актуальну і потенціальну кислотність ґрунту, навчитися визначати її методом кислотно-основного титрування, розрахувати кількість кальцій карбонату для вапнування ґрунту.

Обладнання: зразки ґрунту, технічні терези, різноважки, 2 конічні колби з притертими пробками, фільтрувальний папір, конічні колби для титрування, бюретка.

Реактиви: CH_3COONa (водн.) ($c = 1$ моль/л), фенолфталеїн, NaOH (водн.) ($c = 0,1$ моль/л).

Теоретичні відомості

Кислотність ґрунту важлива агрономічна характеристика ґрунту і екологічний фактор, який необхідно враховувати у практиці сільського господарства. Підвищена кислотність ґрунту погіршує ріст і розвиток рослин, подавляє життєдіяльність польових бактерій, сприяє розвитку польових грибів і хвороботворних мікроорганізмів, погіршує фізико-хімічні властивості ґрунту.

Два види ґрунтової кислотності: актуальна (активна) і потенціальна (прихована).

Актуальна – це концентрація гідроген-іонів в ґрунтовому розчині, її обумовлює наявність у ґрунтовому розчині органічних і мінеральних кислот, які створюють певний ступінь підкислення. Для визначення актуальної кислотності ґрунт промивають водою і у водній витяжці визначають концентрацію гідроген-іонів (рН).

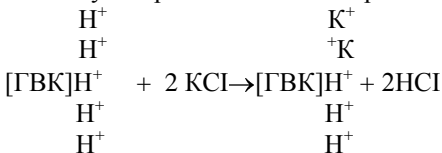
Потенціальна кислотність (Н) – здатність твердої фази ґрунту підкислювати розчин при взаємодії з солями. Вона обумовлена H^+ чи Al^{3+} -іонами, які перебувають в поглинутому ґрунтом стані.

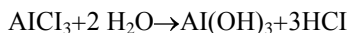
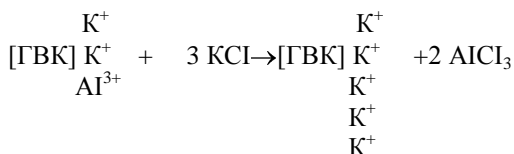
Потенціальна кислотність ділиться на:

а) обмінну – Н обм., б) гідролітичну – Н гідр.

В основі поділу лежить природа солі, яку застосовують для виявлення потенціальної кислотності.

Обмінна кислотність (Н обм.) – це частина потенціальної кислотності, яка виявляється при витісненні з ґрунту H^+ чи Al^{3+} -іонів розчином нейтральної солі (KCl , NaCl , BaCl_2). Частіше всього для цієї мети застосовують розчин KCl з молярною концентрацією 1 моль/л.



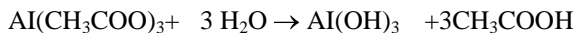
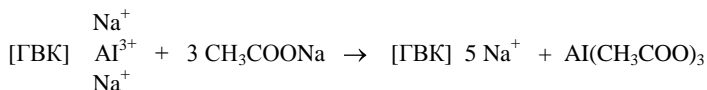
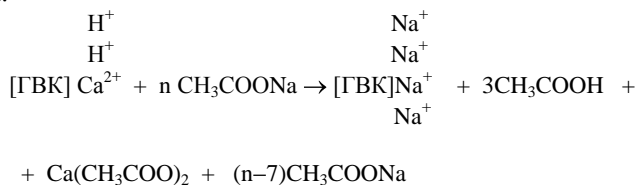


ГВК – ґрунтовий вбирний комплекс (сукупність колоїдів ґрунту, здатних до реакцій обміну).

Однак не всі H^+ -іони витісняються з ГВК і частина їх там залишається.

Якщо обмінну кислотність виражають величиною рН, то обов'язково вказують, що це рН сольової витяжки. Обмінна кислотність завжди вища актуальної, бо при визначенні одночасно враховують і H^+ -іони, які були у ґрунтовому розчині. Обмінну кислотність треба враховувати при внесенні добрив у ґрунт.

Гідролітична кислотність (Н гідр.) – це потенціальна кислотність ґрунту, яка утворюється при витісненні з ґрунту H^+ чи Al^{3+} -іонів розчинами солей утворених катіонами сферичної конфігурації і аніонами гарними донорами пар електронів, тобто розчинами гідролітично лужної солі. Частіше всього для цієї мети застосовують розчин CH_3COONa з молярною концентрацією 1 моль/л:



Гідролітичну кислотність виражають числом мілімоль еквівалентів NaOH на 100 г ґрунту і позначають Н гідр. Природа гідролітичної кислотності ґрунту поки що не з'ясована.

Ґрунти можуть мати гідролітичну кислотність не маючи обмінної, зокрема це спостерігається в деградованих ґрунтах чорноземах. Якщо в ґрунті є обмінна кислотність, то в ньому обов'язково є і гідролітична кислотність. Визначаючи гідролітичну кислотність ґрунту, по суті визначають суму гідролітичної, обмінної і

актуальної кислотностей, а це дає можливість краще врахувати потребу ґрунту при вапнуванні.

Хід роботи

1. Взяти наважку ґрунту масою 40 г на технохімічних терезах (повітряно сухий ґрунт розтерти у фарфоровій ступці і пересіяти через сито з діаметром отворів 1 мм):

- а) маса чашки з ґрунтом –
- б) маса порожньої чашки –
- в) маса ґрунту – 40,00 г

2. Перенести наважку ґрунту (за допомогою широкогорлої лійки для сипких речовин) у склянку (колбу).

3. Долити в склянку (колбу) 100 мл 1 М розчину CH_3COONa і щільно закрити пробкою.

4. Склянку з сумішшю збовтувати на ротаторі на протязі 1 години.

5. Вміст склянки (колби) добре збовтати і профільтрувати через сухий складчастий фільтр. Фільтрувати треба так, щоб більша частина ґрунту одразу потрапила на фільтр. (При цьому розчин, проходячи крізь ґрунт на фільтрі краще фільтрується).

6. Піпеткою відміряти 50 мл прозорого фільтрату і перенести його в колбу для титрування, куди додати 2-3 краплі фенолфталеїну.

7. Відтитрувати вміст колби приготвленим 0,1 М розчином натрій гідроксиду до блідо-рожевого кольору, який не зникає протягом 0,5-1 хв.

Обчислення Н гідр.:

$$\text{Н гідр.} = \frac{0,1 \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 5 \cdot 1,75}{10}$$

або Н гідр. = 0,1 $V(\text{NaOH})$ 0,875

$V(\text{NaOH})$ – число мілілітрів 0,1 М розчину натрій гідроксиду, який витратили на титрування.

5 – коефіцієнт перерахунку результатів на 100 г ґрунту. (Для титрування взяли 50 мл фільтрату, тобто такий об'єм, який відповідає 20 г ґрунту).

1,75 – коефіцієнт перерахунку на всю гідролітичну кислотність.

Повну Н гідр. можна визначити лише тоді, коли ґрунт багато разів обробляли 1 М розчином натрій ацетату, бо при одноразовій обробці витиснути H^+ -іони з ГВК не можна. Ми обробляємо ґрунт лише один раз, тому одержана величина Н гідр. в 1,5-2 рази менша за справжню, тому в середньому беруть 1,75. Отже, щоб мати уявлення про Н гідр. треба добуту величину помножити на 1,75.

10 – поправка для переведення H^+ -іонів у ммоль еквіваленти.

0,875 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту, для поправки на неповне витіснення H^+ - іонів і для переведення у ммоль еквівалентів.

8. Обчислити норму внесення вапняку на 1 га ґрунту.

$M(CaCO_3) = N$ гідр. 1,5 т/га.

9. Висновок.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4

ТЕМА:

Фотометричне визначення ферум(III) йонів у ґрунтовій витяжці

МЕТА: провести фотометричне визначення вмісту ферум(III) йонів у витяжці з ґрунту

Обладнання: ФЕК-56М, кювети 1 см (3 шт.), колби 50 мл (10 шт.).

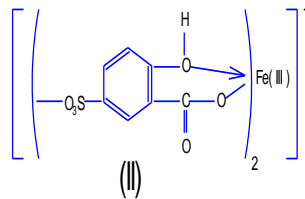
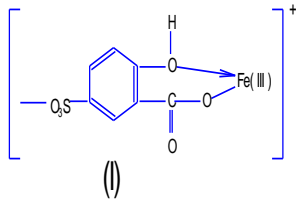
Реактиви: стандартний розчин солі Fe (III) (Т – 0,1 мг/мл), сульфосаліцилова кислота (W(%) – 10), сульфатна кислота (с – 1 моль/л, с – 0,5 моль/л), амоніак (W(%) – 10).

Теоретичні відомості

У зв'язку з тим, що і Fe^{2+} і Fe^{3+} - іони мають хромофорні властивості (електронна конфігурація не збудженого атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$), для визначення Феруму використовують різні типи хімічних реакцій, які приводять до утворення забарвлених сполук.

Валовий вміст Феруму знаходять, визначаючи фотометричним методом вміст Fe^{3+} – іонів. Найбільш широко використовують сульфосаліцилатний метод.

Сульфосаліцилова кислота в залежності від рН розчину утворює з Fe(III) йонами три різно забарвлені комплекси. При рН 2–3 утворюється бузково-червоний комплекс $[Fe(Ssal)]^+(I)$, у лужному середовищі при рН 9–11,5 утворюється стійкий жовтий комплекс $[Fe(Ssal)_2]^- (II)$. При рН > 12 комплекс (II) руйнується і випадає в осад Ферум (III) гідроксид.



Бузково-червоний комплекс, що утворився у кислому середовищі, може бути використаний для селективного визначення Fe^{3+} -іонів в присутності Fe^{2+} -іонів; молярний коефіцієнт світлополинання при λ_{490} дорівнює $2,6 \cdot 10^3$. Цей комплекс використовували при комплексонометричному визначенні Феруму в ґрунтах, попередньо перевівши Fe^{2+} - в Fe^{3+} -іони.

Для фотометричного визначення Феруму в ґрунтах також використовують і комплекс жовтого кольору, стійкий в лужному середовищі. Цей варіант методу дозволяє визначити загальний вміст Феруму в ґрунтах, тому що в умовах експерименту Fe^{2+} -іони легко окиснюються до Fe^{3+} -іонів.

Сульфосаліцилова кислота утворює стійкі комплексні сполуки з багатьма металами. При проведенні аналізу додають надлишок реагенту, щоб попередити осадження алюміній, магній, кальцій - іонів при підлужуванні розчину. Комплекси цих елементів з сульфосаліциловою кислотою безбарвні. Забарвлені комплекси сульфосаліцилової кислоти утворює з металами, які мають хромофорні властивості].

Підготовка проб ґрунту до аналізу.

Для визначення вмісту рухомих Fe^{3+} - іонів у ґрунті отримують сульфатнокислі ґрунтові витяжки. До наважок ґрунту масою 10 г додають 100 мл 0,5 М розчин кислоти. Суміші збовтували впродовж 10 хв і залишають стояти добу. Після фільтрування з цих витяжок відбирають аліквоти розчинів по 10 мл для проведення визначення.

Реактиви, посуд

Стандартний розчин солі феруму (III), який містить $0,1 \text{ мг/см}^3 \text{ Fe}^{3+}$ -іонів, готують розчиненням $0,8647 \text{ г Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ у мірній колбі на 1 л, додають 25 мл H_2SO_4 (1:1), і доводять водою до мітки.

Сульфосаліцилова кислота, ч.д.а., 10% розчин.

Сульфатна кислота 0,5 М.

Піпетки градувальні на 1, 2, 5, 10 мл.

Мірні колби з притертими пробками на 50 мл.

Мірні пробірки.

Промивала на 500 мл.

Вибір світлофільтра

Для збільшення чутливості і точності фотометричного визначення необхідно використовувати поглинання не змішаного (білого) світла, а лише тих променів, які максимально поглинаються фотометруючим забарвленим розчином.

Світлофільтр обирають таким чином: а) у відібрану кювету наливають розчин і визначають оптичну густину для всіх світлофільтрів на двох лампах. За одержаними даними будують криву, на осі абсцис відкладають довжини хвиль, що вказані в опису

приладу, а на осі ординат—оптичну густину розчину. Відмічають ділянку, для якої характерна значна величина оптичної густини і мала залежність оптичної густини від довжини хвиль, тобто хід кривої приблизно паралельний осі абсцис. Беруть для роботи той світлофільтр, для якого довжина хвилі, що відповідає максимуму світлопропускання, приходиться на відмічену ділянку спектральної кривої.

Таблиця 1.

Вибір світлофільтра при визначенні Fe^{3+} -іонів з сульфосаліциловою кислотою, ($c(\text{Fe}^{3+}) = 0,1$ мг в 50 мл)

Номер світлофільтра.	2	3	4	5	6	7
Колір	жовтий	фіолетовий	синій	синьо-зелений	зелений	оранжевий
λ	364	400	440	490	540	590
Δ						

Побудова градувального графіка

Для побудови градувального графіка в 5 мірних колб місткістю 50 мл вводять по 10 мл води і стандартний розчин солі феруму(III) (0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 мг). Додають по 1 мл $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$, 5 мл сульфосаліцилової кислоти, доводять до мітки дистильованою водою та перемішують.

Вимірювання оптичної густини отриманих стандартних і досліджуваних розчинів проводять у кюветках з товщиною шару 10 мм.

У якості розчину порівняння використовують холостий розчин. Чутливість фотоколориметричного визначення Феруму 0,05-0,3 мг феруму у 50 мл кінцевого об'єму при товщині шару розчину в кюветі 10 мм.

Таблиця 2

Експериментальні дані фотометричного визначення Феруму з сульфосаліциловою кислотою для побудови градувального графіка

$m(\text{Fe}^{3+})$, мг/50 мл, / x_i /	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
оптична густина, A , / y_i /						

Правильне положення прямої встановити, користуючись методом найменших квадратів

Визначення Fe^{3+} -іонів фотоелектроколориметричним методом у ґрунтах

Для визначення Fe^{3+} -іонів до 10 мл витяжки з ґрунту у колби, ємністю 50 мл, додають 1 мл H_2SO_4 (1:1) та 5 мл сульфосаліцилової кислоти, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують та вимірюють оптичну густина.

За градуувальник графіком знайти концентрацію Fe (III) – іонів (мг/в 50 мл).

Розрахувати вміст Fe (III) – іонів в ґрунті (в %) за формулою :

$$W(\%)(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe}) \cdot 100 \text{ мл} \cdot 100}{10 \text{ г} \cdot 10 \text{ мл}}$$

Висновок :

Розділ 6

Хімія атмосферного повітря

У повітряному басейні перебуває багато неорганічних і органічних сполук природного та антропогенного походження в газуватому і паруватому стані та у вигляді рідких і твердих аерозолів. Порівняно з вмістом у природних водах концентрації хімічних сполук, що забруднюють повітря, значно менші і складають, за винятком основних компонентів — кисню, азоту, аргону, карбон діоксиду та парів води, — величини на рівні мг/м^3 та мкг/м^3 . Через те визначення мікродомішок токсичних речовин у повітрі потребує, як правило, їх попереднього концентрування, яке в основному проводять в процесі відбору проб для аналізу. Визначення основних компонентів атмосферного повітря, як правило, не проводиться, тому що їх концентрація над поверхнею Землі є практично сталою і тільки при значному віддаленні від земної поверхні помітно зменшується. Однак у випадках замкнутого простору, наприклад у приміщеннях підводних човнів у зануреному стані або в атмосфері виробничих цехів, виникає потреба визначення кисню, карбон діоксиду та парів води.

Визначити всі речовини-забруднювачі в атмосферному повітрі або у повітрі виробничих приміщень практично неможливо. У зв'язку з цим у кожному конкретному випадку необхідно виявити головні забруднювачі, виходячи з характеру і кількості промислових та інших викидів в атмосферу та ступеня їх токсичності. Слід також мати на увазі, що багато хімічних речовин у повітрі взаємодіють між собою з утворенням нових сполук, які безпосередньо в атмосферу не потрапляли. Наприклад, сульфур діоксид, який є постійним компонентом викидів теплових електростанцій, при взаємодії з киснем повітря та парами води утворює аерозоль сульфатної кислоти. Нітроген діоксид при контакті з парами води утворює нітратну (IV) та нітратну (V) кислоти. Твердий аерозоль амоній хлориду утворюється при взаємодії газуватого амоніаку з хлороводнем тощо. Утворення нових сполук внаслідок хімічних, а також фотохімічних процесів може заважати концентруванню та визначенню окремих інгредієнтів у повітрі, що слід враховувати при відборі проби повітря та її підготовці для аналізу.

6.1. Відбір проб повітря

Концентрація токсичних речовин в атмосферному повітрі залежить не тільки від характеру джерел забруднених, але також від метеорологічних умов та топографічних факторів. При

визначенні місць відбору проб повітря найбільш суттєвими факторами, які слід враховувати, є промислові викиди газів та аерозолей через димоходи та потужні вентиляційні системи, а також вихлопні гази автомобілів, напрямок та швидкість вітру («роза забруднення», «роза задимлення»). Треба враховувати температурну інверсію, барометричний тиск, вологість повітря, рельєф місцевості та відстань від джерела забруднення і його висоту. Наприклад, температурна інверсія, при якій температура верхніх шарів повітря вища за температуру більш низьких шарів, сприяє утворенню туману, який утруднює розсіювання і розбавлення промислових викидів і вихлопних газів автомобілів, і вони ніби «притискуються» до землі. При цьому утворюється так званий смог, характерний для багатьох промислових центрів у безвітряну погоду. Для ефективного санітарно-хімічного контролю за станом атмосферного повітря проби для аналізу необхідно відбирати в зонах найбільш інтенсивного забруднення. Це ж стосується відбору проб повітря в цехах промислових підприємств та в інших частково чи повністю замкнутих зонах.

На відміну від природних вод, за переміщенням та змішуванням повітряних мас з різним хімічним складом стежити важко, а часто взагалі неможливо. Через те під час аналізу повітря рекомендується в будь-якій точці послідовно відібрати не менше 5 проб, визначити середнє арифметичне значення вмісту досліджуваного компонента і провести статистичну оцінку достовірності одержаного результату. Якщо середній результат виявиться статистично недостовірним, то треба відібрати додаткові проби для аналізу.

Спосіб відбору проб залежить від форм перебування токсичних домішок у повітрі. Так, деякі мікродомішки можуть бути у повітрі у газуватому стані, наприклад, оксид вуглецю, озон, амоніак, дивініл тощо, а інші - у вигляді парів (ароматичні та аліфатичні вуглеводні, спирти, органічні кислоти, йод, нафталін, фенол тощо) або у формі рідких та твердих аерозолей (сірчана кислота, оксиди металів, солі тощо). У деяких випадках один і той же інгредієнт перебуває в повітрі в різних формах. Наприклад, такі сполуки як дибутилфталат, капролактамі та інші з високими температурами кипіння можуть одночасно утворювати пару та рідкий аерозоль, залежно від їхнього вмісту в повітрі, леткості та температури повітря..

Виявлення агрегатного стану визначуваного компонента в повітрі необхідне для правильного вибору сорбентів та фільтрів, які використовують для уловлювання та концентрування мікродомішок. Попередньо оцінку агрегатного

стану токсичних речовин можна зробити на підставі їхньої леткості, тобто максимальної концентрації парів при даній температурі.

Леткість L , мг/л. визначають за формулою

$$L = 16 \cdot P \cdot M / (273 + t), \quad (I)$$

де P — тиск насиченої пари речовини, мм рт.ст., при температурі

t , °C;

M — молярна маса речовини.

У довідковій літературі часто відсутні дані про тиск насиченої пари речовини при різних температурах. У таких випадках значення P , мм рт.ст., при температурі t для речовини з температурою кипіння $t_{\text{кип}}$ можна обчислити за наближеною формулою

$$P = 2,763 - 0,019 \cdot t_{\text{кип}} + 0,024 \cdot t$$

Таким чином, знаючи температуру кипіння речовини, можна визначити тиск її насиченої пари при будь-якій температурі повітря та її леткість при цій же температурі. Розрахунок леткості за емпіричною формулою (1) дає похибку до $\pm(30-40)\%$.

Вміст токсичних речовин у повітрі визначається з урахуванням їх гранично допустимих концентрацій (ГДК) і через те при виборі способу відбору проби для аналізу слід брати до уваги не тільки легкість токсичної речовини, але також її ГДК. Наприклад, ртуть ($t_{\text{кип}} = 357$ °C) порівняно з октиловим спиртом ($t_{\text{кип}} = 195$ °C) можна вважати малолеткою речовиною, оскільки їх леткість при 20 °C дорівнює 15 і 420 мг/м³ відповідно. Однак ГДК цих речовин відповідно становить 0,0003 і 0,6 мг/м³, і тому вміст ртуті в повітрі, насиченому її парами при 20 °C, перевищує норму ГДК в 5000 разів, а октилового спирту за цих умов — лише в 700 разів. У зв'язку з цим при санітарно-хімічному контролі агрегатний стан токсичних домішок у повітрі оцінюють через відношення леткості токсиканту при 20 °C (L_{20} , мг/м³) до його ГДК (мг/м³) або величиною відносної леткості $L_{20}/\text{ГДК}$. Якщо відносна леткість речовини при 20 °C нижча за ГДК у 10 і більше разів, то наявністю її парів у повітрі можна нехтувати і визначати вміст токсиканту тільки в аерозолях. Навпаки, якщо відносна леткість $L_{20}/\text{ГДК}$ перевищує гранично допустиму концентрацію у 50 і більше разів, то в повітрі визначають лише вміст парів

токсиканту. При інших співвідношенням $L_{20}/ГДК$ необхідно визначати сумарний вміст токсиканту в парі та в аерозолях.

Таким чином, попередній розрахунок величини відносної леткості визначуваного токсиканта та її порівняння з ГДК дають змогу обрати оптимальний спосіб відбору проби повітря для аналізу з врахуванням агрегатного стану токсиканта.

При аналізі повітря проби відбирають переважно аспіраційним способом, пропускаючи повітря через поглинальну систему — рідкі поглиначі, тверді сорбенти або фільтруючі матеріали. Мінімальна концентрація токсиканта, яку можна визначити, залежить від чутливості вибраного методу аналізу та об'єму повітря, який відбирається для аналізу. Аспірація зайвого об'єму призводить до невиправданих втрат робочого часу, а недостатній об'єм проби може призвести до неможливості виконання аналізу.

При аспірації повітря через рідкий поглинач визначувані речовини концентруються в певному об'ємі розчину. При аспірації через твердий сорбент або фільтр сорбовані токсиканти десорбують або розчиняють фільтр і також одержують певний об'єм аналітичного концентрату. Для аналізу можна використати весь одержаний розчин або відібрати з нього аліквоту. Оптимальний об'єм повітря (m^3) для аналізу визначають за формулою

$$V^0 = a \cdot V_0 / V_{\Pi} \cdot c \cdot K,$$

де a — нижня межа визначення токсиканта, мг;

V_0 - загальний об'єм поглинального розчину або розчину після десорбції чи розчинення фільтра, мл; v_{Π} — об'єм аліквоти, взятої для аналізу, cm^3 ;

c — гранично допустима концентрація визначуваного токсиканта, mg/m^3 ;

K — коефіцієнт, який відповідає часткам ГДК (1/4, 1/2, 1 ГДК і т. д.). В багатьох методичних вказівках для визначення токсичних речовин у повітрі наведені об'єми повітря, необхідні для визначення 1/2 ГДК. Об'єм повітря, відібраний для аналізу, приводять до нормальних умов ($0^{\circ}C$, 101080 Па) за формулою

$$V^0 = 237 \cdot p \cdot V / (237 + t) \cdot 101080,$$

де V^0 — об'єм, приведений до нормальних умов, dm^3 ;

V — об'єм відібраного для аналізу повітря dm^3 ;

p — атмосферний тиск при відборі проби повітря, Па;

t — температура повітря в місці відбору проби, °С.

Відбір проб повітря у рідкі поглиначі є найбільш простим і ефективним способом для аналізу парогазуватих речовин. При цьому визначувані компоненти розчиняються або вступають в хімічну взаємодію з реагентами, які містяться у поглинальному середовищі (хемосорбція). Правильний вибір поглинального середовища дозволяє також вибірково визначати речовини в їх суміші. Наприклад, при аналізі повітря на вміст CO_2 та CO можна селективно хемосорбувати CO_2 розчином лугу.

Відбір проб у розчині виконують шляхом аспірації повітря через поглинальний посуд (абсорбер), який заповнений певним розчинником - водою, кислотою, лугом, спиртом тощо, залежно від фізичних та хімічних властивостей визначуваних компонентів. Швидкість пропускання повітря через абсорбер може змінюватися у широких межах — від 0, 1 до 100 л/хв., але при цьому вона повинна бути такою, щоб забезпечити повне поглинання визначуваних речовин.

При фізичній абсорбції, коли визначувані газуваті або паруваті речовини розчиняються у поглинальному середовищі, не вступаючи з ним у хімічну взаємодію, важливо забезпечити максимальну поверхню контакту двох фаз — газуватої (паруватої) та рідкої. Це досягається спеціальною конструкцією абсорберів, у яких повітря пропускається через пористі фільтри, внаслідок чого збільшується поверхня контакту повітря з рідиною.

Більш ефективним є поглинання, яке ґрунтується на хемосорбції. Наприклад, для поглинання амоніаку та амінів використовують розведену сульфатну кислоту, а для поглинання фенолів — розчин лугу або натрій гідрогенкарбонату тощо. Однак у всіх випадках повноту абсорбції потрібне контролювати, пропускаючи пробу повітря через два або більше абсорберів і визначаючи в кожному з них досліджуваний компонент.

Рідкі поглинальні середовища малоефективні або взагалі є непридатними при аналізі повітря, в якому визначувані речовини перебувають у вигляді твердих аерозолей. Вони малоефективні також при необхідності відбору великого об'єму повітря внаслідок звітрювання розчину і пов'язаних з цим втрат визначуваних речовин.

Відбір проб повітря на тверді адсорбенти дає можливість значно збільшити об'єм проби та швидкість її пропускання і за короткий час нагромаджувати достатню для аналізу кількість визначуваних речовин. Тверді адсорбенти дають можливість

також вибірково сорбувати одні речовини у присутності інших і є зручними при транспортуванні та зберіганні відібраних проб.

Тверді адсорбенти, які використовують для аналізу повітря, можна поділити на три групи. До першої з них належать гідрофільні неорганічні матеріали (силікагель та молекулярні сита). До другої групи належать гідрофобні сорбенти типу активованого вугілля. Третя група включає синтетичні макропористі органічні матеріали з високим ступенем гідрофобності, такі як хромосорби, порпаки та інші. Їхні фізичні та фізико-хімічні характеристики, а тако сфери використання наведені в довідниках та в спеціальній літературі з питань аналізу повітря.

За допомогою різних адсорбентів поглинають компоненти, які містяться в повітрі в газуватому або паруватому стані, а також у вигляді рідких аерозолей. Конструкція трубок, заповнених твердими адсорбентами, а також апаратура для відбору проб повітря в ці трубки описані в спеціальній технічній літературі.

Відбір проб повітря на фільтри використовується в основному при аналізі твердих аерозолей. Деякі марки таких фільтрів затримують лише аерозолі і пропускають через себе паруваті речовини, тобто можуть бути використані для доведення наявності або відсутності у повітрі парів токсичних речовин. Для селективного вловлювання органічних сполук з різною молекулярною масою використовують спеціальні мембранні фільтри з різними розмірами пор. Наприклад, мембранні фільтри марки «Синпор» (Словаччина) мають середній розмір пор від 0,12 до 4 мкм. Такі фільтри можна використовувати для сорбції та поділу грубодисперсних, колоїдних і молекулярно-дисперсних часток у газуватих та рідких середовищах.

При відборі проб повітря для аналізу слід звернути увагу на найбільш суттєві джерела похибок, які в подальшому аналізі неможливо виправити. Так, якщо вміст газопаруватих токсичних речовин у повітрі значний і є можливість їх визначити методом газової хроматографії без концентрування, тоді проби для аналізу відбирають за допомогою скляних шприців, газових піпеток, мішків з полімерних плівок, гумових камер тощо. При цьому можливі значні втрати визначуваних компонентів унаслідок порушення герметичності пробовідбірних пристроїв та сорбції мікрокомпонентів на внутрішній поверхні ємкості, в якій міститься проба. Наприклад, при наявності в 100 см^3 повітря від 20 до 100 мкг бензину (вуглеводні C_5 — C_9), 1 см^2

скляної поверхні при кімнатній температурі сорбує від 8 до 18 мкг бензину. В таких випадках похибка при відборі повітря може бути зменшена «промиванням» пробовідбірної ємності досліджуванним повітрям до встановлення рівноваги у розподілі визначуваного компонента між повітрям та поверхнею сорбції або визначенням допустимої тривалості зберігання проби, протягом якої сорбцією можна нехтувати. При цьому слід також врахувати, що в газовий хроматограф не можна вносити проби повітря, які містять тверді аерозолі, а при наявності рідких аерозолей температурний режим аналізу повинен забезпечувати їх перехід у паруватий стан.

При відборі проб повітря шляхом аспірації через рідкі поглинальні середовища або через трубки, заповнені твердим адсорбентом, найбільш важливими факторами, які можуть призводити до помилок, є такі:

а) неправильне визначення об'єму проби повітря внаслідок механічного зносу деяких вузлів пробовідбірного пристрою (ротаметру);

б) нехтування агрегатним станом визначуваного компонента. Наприклад, для вловлювання твердих аерозолей непридатні рідкі поглиначі, через те що за час контакту рідкої та твердої фаз остання не встигає повністю розчинитись;

в) повнота поглинання визначуваних компонентів залежить від швидкості та тривалості аспірації повітря через рідкі або тверді сорбенти. При швидкості аспірації, яка перевищує швидкість сорбції, можлива втрата певної частки визначуваного компонента, який не встиг сорбуватись. Якщо ж через сорбент пропускати, хоча й повільно, велику кількість повітря протягом тривалого часу, то може не вистачити ємності сорбента, що теж призведе до часткової втрати визначуваних компонентів. Тому проби повітря відбирають через декілька послідовно з'єднаних між собою абсорберів або сорбційних трубок і контролюють в них вміст визначуваних компонентів;

г) вплив сторонніх домішок, особливо парів води та окисників і ідновників на властивості сорбента або визначуваної речовини. Наприклад, полярний характер поверхні силікагелю не дає можливості використати цей сорбент для відбору проб повітря під час дощу через те, що сорбована вода може заважати уловлюванню компонентів які потрібно визначити.

Щоб запобігти цим та іншим помилкам, при відборі проб повітря слід ретельно дотримуватись правил, які наведені у відповідній методиці аналізу.

6.2. Підготовка проб повітря до аналізу

При безпосередньому газохроматографічному аналізі підготовка проби повітря для аналізу полягає в тому, що при наявності твердих аерозолей їх відокремлюють за допомогою фільтрів, на яких парогазуваті речовини не затримуються. При відсутності в повітрі твердих аерозолей пробу без фільтрування вносять безпосередньо у камеру-випарник газового хроматографа.

При сорбції або хемосорбції у рідкі поглинальні середовища одержують розчин в якому сконцентровано визначувані речовини.

Після аспірації повітря через тверді адсорбенти поглинуті речовини треба десорбувати. Для цього застосовують термодесорбцію або екстракцію.

Спосіб термодесорбції полягає в тому, що через нагріту до певної температури концентраційну трубку яка містить у фазі сорбенту визначувані речовини пропускають інертний газ — гелій аргон або азот. Після цього одержану газувату суміш вводять у газовий хроматограф. Термодесорбцію проводять головним чином при визначенні органічних сполук, сорбованих на хроматографічних сорбентах та пористих полімерах. Екстракційне вилучення сорбованих у концентраційних трубках речовин полягає в їх розчиненні (десорбції) різними розчинниками — гексаном, хлорбенzenом, бенzenом, діетиловим ефіром, етанолом, сірковуглецем тощо. Вибір екстрагента залежить від полярності сорбенту та сорбованих на ньому речовин. При цьому полярні сполуки десорбуються краще полярними екстрагентами, а неполярні неполярними або малополярними. Наприклад, з неполярного активованого вугілля сірковуглецем екстрагують аліфатичні та ароматичні вуглеводні, а сумішшю діетилового ефіру з ізопропанолом десорбують спирти, кетони та хлоровуглеводні. З полярного сорбенту типу силікагелю екстрагують метанолом, етанолом, діетиловим ефіром або водою полярні сполуки — спирти, аміни, хлорфенол, хлорбензол тощо. Екстракти органічних сполук аналізують газохроматографічним методом.

Екстракційне вилучення адсорбованих речовин можна виконати в статичних або динамічних умовах. Статичну екстракцію проводять в закритому посуді шляхом збовтування сорбенту з екстрагентом. Повнота екстракції залежить від природи сорбенту, хімічної природи сорбованих речовин та екстрагента і від тривалості екстракції. Наприклад, при

статичній екстракції бензолу із силікагелю ізопропіловим спиртом (10 г сорбенту, 25 мл екстрагента) за 15, 30, 60, 120 та 720 хв екстракції десорбується відповідно 80, 85, 92, 95 та 100% бензолу. Статична десорбція у закритому посуді запропонована для вилучення речовин з низькою температурою кипіння з метою запобігання їх вивітрюванню.

Динамічну екстракцію (десорбцію) проводять безпосередньо у трубці, через яку проводили аспірацію повітря. Для цього до кінчика трубки, протилежного до входу повітря, приєднують ділительну лійку, в якій міститься екстрагент. Нижній кінець трубки закривають тампоном із скловати. Десорбцію проводять 4—5 разів такими об'ємами екстрагента, маса яких втричі перевищує масу сорбенту в трубці. Екстракти збирають окремо в мірні циліндри і в кожному з них визначають концентрацію десорбованих компонентів. Повнота вилучення залежить від тривалості контакту екстрагента з сорбентом, тобто від швидкості промивки сорбенту та загального об'єму екстрагента.

Після аспірації повітря через спеціальні волокнисті фільтри з метою вловлювання твердих аерозолей, в основному неорганічних речовин, фільтри розчиняють у кислотах або лугах, і одержаний концентрат аналізують на вміст визначуваних компонентів.

Для визначення газуватих токсикантів у повітрі застосовують також автоматичні аналізатори, наприклад, при визначенні вмісту карбон(II) оксиду у вихлопних газах автомобілів тощо.

**Лабораторні роботи
до теми «Хімія атмосферного повітря»**

Лабораторна робота № 1

Тема:

Визначення нітроген(IV) оксиду у атмосферному повітрі

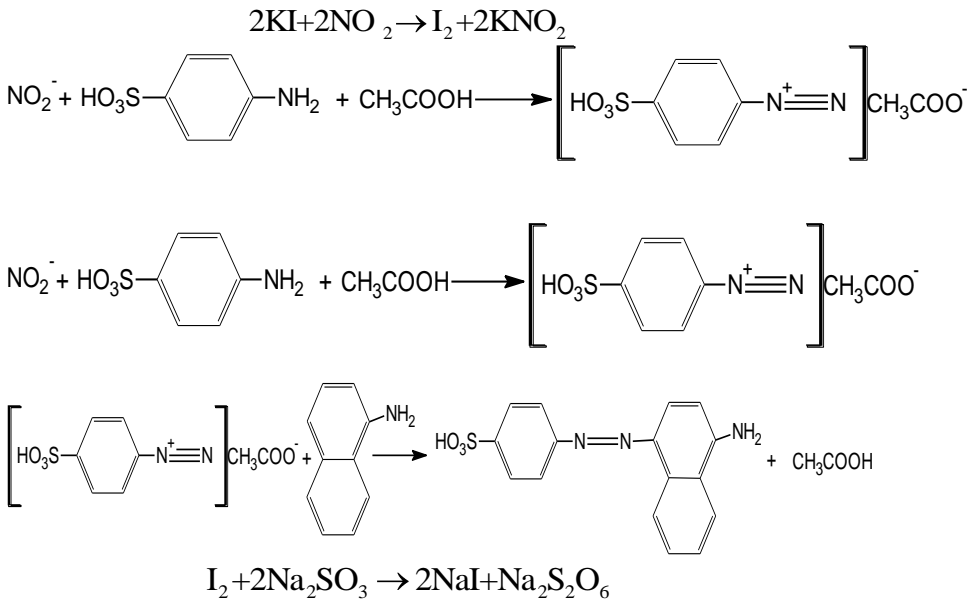
Мета роботи: освоїти методику визначення нітроген(IV) оксиду у повітрі методом фотоколориметрії.

Норми точності вимірювань

За експертними оцінками, при визначенні концентрації нітроген(IV) оксиду в атмосферному повітрі в діапазоні 0,02 – 1,40 мг/м³ сумарна погрішність не перевищує ±25%.

Метод вимірювання

Метод ґрунтується на вловлюванні (аспірації) нітроген(IV) оксиду із повітря розчином калій йодиду. Утворений нітрит-йон визначається фотометрично за азобарвником, що отримується в результаті взаємодії нітрит-йона із сульфаніловою кислотою і 1-нафтиламіном. Хімічні взаємодії, що відбуваються при виконанні роботи описуються наступними хімічними рівняннями.



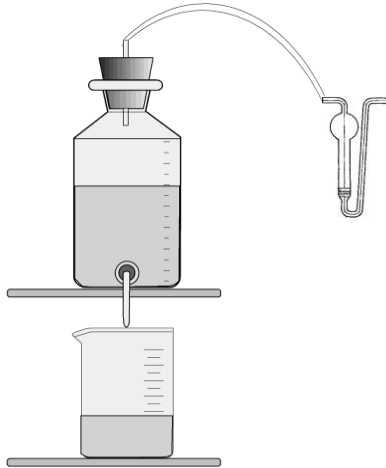
Реактиви та обладнання

Фотоелектроколориметр

Ваги аналітичні

Секундомір

Рис. 1 Прилад для відбору проби повітря у барботер аспіраційним методом



Барометр

Термометр лабораторний шкальний

Плитка електрична

U-подібний поглинач з пористою скляною пластинкою

Мірні колби 1000 см³, 500 см³, 100см³(3 шт), 50 см³(8 шт)

Піпетки 5 см³, 10 см³

Мірний циліндр 5 см³

Калій йодид

Оцтова кислота

Натрій нітрат(III)

1-нафтиламін

Сульфанілова кислота

Натрій сульфат(IV)

Порядок виконання роботи

1. Підготовка до виконання вимірювань

1.1 Перед виконанням вимірювання повинні бути проведені наступні роботи: приготування розчинів, встановлення градуувальної характеристики, відбір проб, підготовка проби до аналізу.

1.2 Приготування розчинів

- 1) Поглинальний розчин. 40 г калій йодиду розчиняють в 500 см³ води. Одержаний розчин повинен бути безбарвним і зберігатися у банці із темного скла. Термін зберігання 2 тижні.
 - 2) 12% розчин оцтової кислоти. До 500-600 см³ води приливають 120 см³ концентрованої оцтової кислоти, перемішують і об'єм розчину доводять водою до 1000 см³.
 - 3) Сульфанілова кислота. В 150 см³ 12% оцтової кислоти розчиняють 0,5 г сульфанілової кислоти.
 - 4) 1-нафтиламін. 0,2 г 1-нафтиламіну розчиняють у 20 см³ води при нагріванні на водяній бані до утворення лілових плям на дні колби. Розчин зливають у темну склянку, осад залишається у колбі. В склянку з розчином 1-нафтиламіну вливають 150 см³ 12% розчину оцтової кислоти.
 - 5) Складений розчин. Перед застосуванням змішують розчини сульфанілової кислоти і 1-нафтиламіну у відношенні 1:1.
 - 6) 0,06% розчин натрій сульфат(IV). 0,03 г натрій сульфат(IV) розчиняють в 50 см³ води. Розчин готують перед аналізом.
 - 7) Вихідний розчин натрій нітрату(III) для градуювання ($\rho=1$ мг/см³). 0,1500 г натрій нітрату(III), попередньо висушеного при 60 °С протягом 2 год., розчиняють у мірній колбі ємністю 100 см³ у дистильованій воді. Одержаний розчин натрій нітрату(III) відповідає розчину з масовою концентрацією 1 мг/см³. Розчин зберігається протягом 4 діб.
 - 8) Робочий розчин А($\rho=10$ мкг/см³). 1 см³ необхідного розчину для градуювання розбавляють у мірній колбі на 100 см³ дистильованою водою.
 - 9) Робочий розчин Б($\rho=1$ мкг/см³). 10 см³ розчину А розводять у мірній колбі на 100 см³ дистильованою водою.
- Робочі розчини готують перед використанням.

1.3 Встановлення градуювальної характеристики.

Градуювальну характеристику, що виражає залежність оптичної густини від маси нітроген(IV) оксиду в аналізованому об'ємі проби, будують за розчинами для градуювання, приготовленими у 5 серіях. Кожну серію, що складається із семи розчинів для градуювання, готують із свіжо приготовленого робочого розчину натрій нітрату(III). Розчини для градуювання готують в мірних колбах ємністю 50 см³, для чого в кожную колбу приливають по 25-30 см³ поглинального розчину, робочі розчини відповідно до таблиці 1, доводять до мітки поглинальним розчином і ретельно перемішують. Для встановлення градуювальної характеристики відбирають по 5 см³ кожного розчину в пробірці з інтервалом 1-2 хв. Приливають по 0,5 см³ складеного реактиву. Вміст пробірок енергійно збовтують і через 20 хв. (безпосередньо перед вимірювання) в пробірці приливають по

5 крапель 0,06% розчину натрій сульфту(IV) і ще раз збовтують. Вимірюють оптичну густину розчинів відносно води у кюветках з відстанями між робочими гранями 10мм при довжині хвилі 540 нм.

Таблиця 1

Розчини для встановлення градуовальної характеристики при визначенні концентрації нітроген(IV) оксиду

Номер розчину для градування	1	2	3	4	5	6	7
Об'єм робочого розчину, см ³							
$\rho=1$ мкг/см ³	1	2	4	8	-	-	-
$\rho=10$ мкг/см ³	-	-	-	-	2	4	6
Відповідає масі в 5 см ³ проби, мкг нітроген(IV) оксиду	0,1	0,2	0,4	0,8	2,0	4,0	6,0

Одночасно з приготуванням розчинів для градування готують нульовий розчин, що містить ті ж реактиви, крім визначуваної речовини. Для цього до 5 см³ поглинального розчину приливають 0,5 см³ складеного реактиву. Вміст пробірок енергійно збовтують і через 20 хв. (безпосередньо перед вимірювання) в пробірки приливають по 5 крапель 0,06% розчину натрій сульфту(IV) і ще раз збовтують. Вимірюють оптичну густину розчинів відносно води у кюветках з відстанями між робочими гранями 10мм при довжині хвилі 540 нм.

Проводять вимірювання оптичної густини трьох паралельно приготовлених нульових розчинів. Середнє значення оптичної густини не повинно перевищувати 0,02. Якщо воно більше 0,02, необхідно перевірити чистоту посуду, вимірювальних кювет, якість води і реактивів.

1.4. Відбір проб

Для визначення разової концентрації нітроген(IV) оксиду досліджуване повітря аспірують із використанням 0,25 дм³/хв. Протягом 20 хв. через U-подібний поглинальний прилад з пористою пластинкою, наповнений 6 см³ поглинального розчину. Під час відбору проби уникати освітлення поглинального приладу прямими сонячними променями. Термін зберігання проби не більше 2 діб.

2. Виконання вимірювань

Рівень розчину в поглинальному приладі доводять дистильованою водою до мітки 6 см³. 5 см³ розчину кожної проби переносять в пробірку і виконують всі операції згідно пункту 1.3. Одночасно вимірюють оптичну густину нульової проби. Значення оптичної густини нульового розчину повинно бути не більше 0,02.

Масу нітроген(IV) оксиду в пробах знаходять за допомогою градуювальної характеристики за різницею оптичних густин розчинів проб і нульового.

3. Розрахунок результатів аналізу

Для одержання порівнюваних результатів визначення концентрації домішок, об'єм проби повітря взятого для аналізу, приводять до нормальних умов: температуру $t=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_0=273\text{ K}$) і тиск $P_0=760\text{ мм рт. ст.}$ ($101,3\text{ кПа}$).

Розрахунок проводять за формулою:

$$V_0 = \frac{T_0 P}{P_0 (273 + t)} u (\tau_2 - \tau_1) = K \frac{PV}{273 + t}$$

де V_0 – об'єм відібраної проби приведений до нормальних умов, см^3 ;

u – витрата повітря при відборі проби, $\text{дм}^3/\text{хв.}$;

V – об'єм проби повітря, виміряний при відборі, дм^3 ;

t – температура повітря, $^{\circ}\text{C}$;

τ_1 і τ_2 – час початку і кінця відбору проби;

P – атмосферний тиск при відборі проби повітря, кПа або мм рт. ст. ;

K – коефіцієнт перерахунку (при вимірюванні P в кПа $K=2,7$, а при вимірюванні в мм рт. ст. $K=0,358$).

Концентрацію забруднювача у повітрі ($\text{мг}/\text{м}^3$) розраховують за формулою:

$$\rho = \frac{m v_p}{v_a V_0}$$

де ρ – концентрація забруднювача у повітрі, $\text{мг}/\text{м}^3$;

m – маса забруднювача знайдена за градуювальник графіком в об'ємі розчину взятого для аналізу, мкг ;

v_a – об'єм розчину взятого для аналізу, см^3 ;

v_p – загальний об'єм розчину проби, см^3 ;

V_0 – об'єм проби повітря, приведений до нормальних умов, дм^3

Приклад проведеного дослідження

Таблиця 2

Експериментальні дані для побудови градуювального графіка фотометричного визначення нітроген(IV) оксиду

№ н/п	$\text{NO}_2/\text{см}^3$ в пробі	Оптична густина A (середнє знач.)	x_i, y_i	x_i^2	$(y_i - Y_{\text{роар.}})^2$	$Y_{\text{роар.}}$
	X_i	Y_i				

1	0	0	0	0	0	0
2	0,1	0,01100	0,00110	0,01	0,000044488	0,01767
3	0,2	0,02125	0,00425	0,04	0,000001188	0,02234
4	0,4	0,03500	0,01400	0,16	0,000011022	0,03168
5	0,8	0,05500	0,04400	0,64	0,000021529	0,05036
6	2,0	0,10750	0,21500	4,0	0,00000121	0,1064
7	4,0	0,20000	0,80000	16	0,00000004	0,1998
8	6,0	0,29250	1,75500	36	0,00000049	0,2932
Сум. Знач.	$\sum x_i$ 13,5	$\sum y_i$ 0,72225	$\sum(x_i \cdot y_i)$ 2,83335	$\sum(x_i \cdot x_i)$ 56,85	$\sum(y_i - Y_i)^2$ 0,000079967	

Отримані результати обробляємо за методом найменших квадратів. Градууювальна залежність описується рівнянням $A_i = a + bx_i$, де A_i – оптична густина градууювального розчину; x_i – масова концентрація нітроген(IV) оксиду в градууювальному розчині, мг/см³; a, b – коефіцієнти регресії.

Параметри a і b прямої $Y = a + bx$ розраховуємо за формулою

$$a = \frac{\sum_1^n x_i^2 \cdot \sum_1^n y_i - \sum_1^n x_i \cdot \sum_1^n y_i \cdot x_i}{n \cdot \sum_1^n x_i^2 - \left(\sum_1^n x_i\right)^2}$$

$$b = \frac{n \sum_1^n x_i \cdot y_i - \sum_1^n x_i \cdot \sum_1^n y_i}{n \sum_1^n x_i^2 - \left(\sum_1^n x_i\right)^2}$$

$$a = \frac{56,85 \cdot 0,72225 - 13,5 \cdot 2,83335}{7 \cdot 56,85 - 13,5^2} = 0,013025$$

$$b = \frac{7 \cdot 2.83335 - 13.5 \cdot 0.72225}{7 \cdot 56.85 - 13.5^2} = 0.046745$$

Визначивши значення a і b отримали рівняння градуувального графіка

$$y = 0,013 + 0,0467x$$

Отриманим рівнянням користуємося для розрахунку невідомої концентрації нітроген(IV) оксиду в пробі, яка представлена для дослідження.

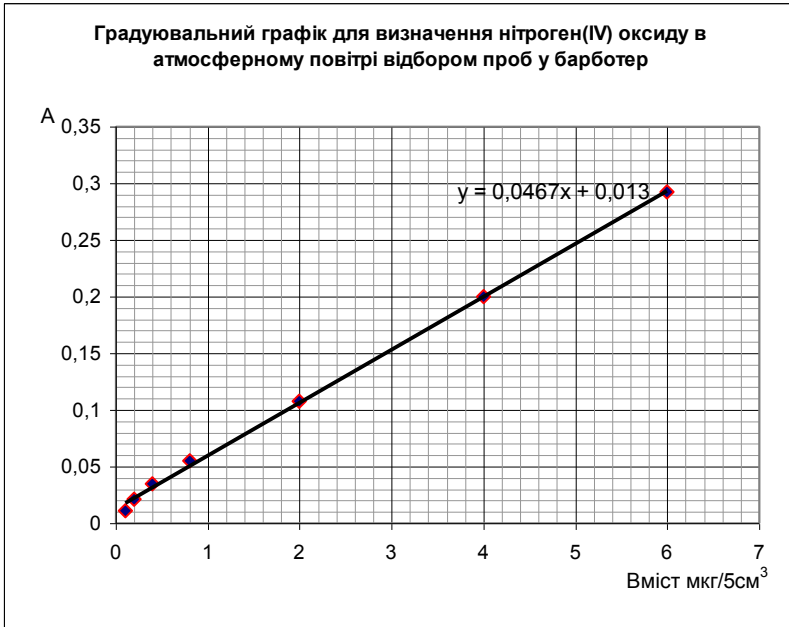


Рис. 2 Градуувальний графік фотометричного визначення нітроген(IV) оксиду.

Таблиця 3
Результати вимірювань оптичної густини проби повітря і нульового розчину

№ н/п	NO ₂ мкг/см ³ в пробі, x _i	№ проби		Середнє знач. A
		1	2	

1	x	0,049	0,049	0,049
2	x	0,015	0,015	0,015

Підставивши у кінцеве рівняння градууювального графіка оптичну густину нітроген(IV) оксиду, встановлену експериментальним чином, отримуємо рівняння:

$$y = 0,013 + 0,0467x$$

$$0,034 = 0,013 + 0,0467x$$

$$x = 0,4496 \text{ мкг/см}^3$$

Дані для приведення атмосферного повітря до нормальних

умов

$$u - 0,25 \text{ дм}^3/\text{хв.};$$

$$V - 5 \text{ дм}^3;$$

$$t - 21 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$(\tau_2 - \tau_1) - 20 \text{ хв.};$$

$$P - 758 \text{ мм рт. ст.};$$

K – коефіцієнт перерахунку (при вимірюванні P в кПа K=2,7, а при вимірюванні в мм рт. ст. K=0,358).

Розрахунок проводять за формулою:

$$V_0 = \frac{T_0 P}{P_0 (273 + t)} u (\tau_2 - \tau_1) = K \frac{PV}{273 + t}$$

$$V_0 = \frac{273 \cdot 758}{760(273 + 21)} \cdot 0,25 \cdot 20 = 0,358 \cdot \frac{758 \cdot 5}{273 + 21} = 4,6 \text{ дм}^3$$

Дані для розрахунку концентрації забруднювача у повітрі (мг/м³)

$$m - 0,4496 \text{ мкг};$$

$$v_a - 5 \text{ см}^3;$$

$$v_p - 6 \text{ см}^3;$$

$$V_0 - 4,6 \text{ дм}^3$$

$$\rho = \frac{mv_p}{v_a V_0}$$

$$\rho = \frac{0,4496 \cdot 6}{5 \cdot 4,6} = 0,1173 \text{ мг/м}^3$$

Таблиця 4

Результати вимірювань

Об'кт досліджень	Атмосферне повітря
Середнє значення оптичної	0,034

густини	
Масова концентрація забруднювача у повітрі	0,1173 мг/дм ³

Таблиця 5

Гранично допустимі концентрації (ГДК) забруднювачів у повітрі населених пунктів

№ п/п	Речовина	Гранично допустима концентрація мг/м ³	
		максимальна разова	середньодобова
1	Нітроген(IV) оксид	0,085	0,04
2	Нітроген(II) оксид	0,4	0,06
3	Амоніак	0,2	0,04
4	Ацетон	0,35	0,35
5	Бензол	1,5	0,1

Нітроген(IV) оксид з концентрацією 0,1173 мг/м³ не відповідає гранично допустимій концентрації, **повітря забруднене.**

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ТЕМА: Визначення кислотності хліба.

МЕТА: Дослідити величину відхилення кислотності досліджуваного хліба від державних стандартів.

ОБЛАДНАННЯ: бюретка, піпетка, мірні колби (50 см³), штатив для закріплення, 3 конічні колби для титрування, промивалки, терези, бюкси, ексікатор, банка для відходів.

РЕАКТИВИ: NaOH водн (с = 0,1 моль/л), фенолфталеїн, шавлева кислота крист. (х.ч.), дистильована вода, хліб.

Кислотність хліба залежить в основному від наявності молочної і оцтової кислот, що утворюються при бродінні тіста. Нормальна кислотність надає йому приємного смаку і сприяє кращому засвоєнню. Хліб з високою кислотністю (перекислий) – несмачний і може бути шкідливим для здоров'я. Крім того кислий хліб є добрим середовищем для розвитку мікроскопічних грибів, що потрапляють з повітря.

Кислотність хліба виражають у градусах кислотності, об'єм розчину лугу (см³, мл) з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л, що витрачається на нейтралізацію кислот, які містяться в м'якушці хліба масою 100 г, відповідає кількості градусів кислотності хліба. За встановленими нормами кислотність правильно випеченого хліба дорівнює 9 - 11 градусів кислотності.

ХІД РОБОТИ

1. Для визначення кислотності хліба чи хлібного виробу відбирають середню пробу хліба чи хлібного виробу. Для цього відрізають із середини виробу шматок масою 20 г, зрізають скоринку і підскоринковий шар загальною товщиною близько 1 см, а м'якушку беруть на аналіз.

2. Взяття наважки хліба (наважка хліба 20 г),
 - а) маса чашки з хлібом -
 - б) маса порожньої чашки -
 - в) маса хліба -

3. Приготування витяжки кислот з хліба.

Наважку хліба поміщують в суху конічну колбу об'ємом 500 см³ (або пляшку з широкою шийкою і добре підігнаною пробкою). У мірну колбу на 200 см³ наливають до риски дистильованої води кімнатної температури і близько 50 см³ цієї води переливають у пляшку з хлібом. Хліб швидко розтирають скляною паличкою з гумовим накінецьником доти, поки утвориться однорідна маса без помітних шматочків розтертого хліба. В одержану однорідну масу з мірної колби виливають решту води. Колбу (чи пляшку) щільно закривають пробкою, вміст її енергійно збовтують протягом 2 хв і залишають стояти при кімнатній температурі на 10 хв. Потім знову збовтують суміш протягом 2 хв і залишають її стояти ще 8 хв. Рідину обережно декантують крізь густе сито або марлю у сухий стакан.

4. Підготовка розчинів до титрування.

а) у три конічні колби на 100 см³ переносять піпеткою по 10 см³ одержаного розчину витяжки кислот із хліба, додають по 1-2 краплі фенолфталеїну і перемішують.

б) у бюретку заливають стандартний розчин натрій гідроксиду.

5. Проведення титрування.

Вміст кожної колби по черзі титрують з бюретки розчином натрій гідроксиду до одержання світлорожевого забарвлення, яке не зникає при стоянні протягом 1 хв. Знаходять середній об'єм розчину натрій гідроксиду, який витрачається на титрування аліквоти витяжки кислот.

6. Виконання обчислення кислотності хліба.

Обчислення ведуть за формулою:

$$x (X) = \frac{c (NaOH) * V (NaOH) * 200 * 5}{10}$$

де x (X) градуси кислотності хліба;

c (NaOH) молярна концентрація еквівалента розчину натрій гідроксиду, моль/дм³;

V (NaOH) середній об'єм розчину натрій гідроксиду, який витрачено на титрування аліквоти витяжки кислот, см³;

5 - коефіцієнт для перерахування на 100 г наважки хліба;

200 – об'єм дистильованої води, який взято для обробки наважки хліба;

10 - об'єм рідини, який взято для одного титрування, см³.

Висновок:

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ДО ТЕМИ «Аналіз органічних об'єктів»

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ТЕМА: Визначення кислотності молока.

МЕТА: Дослідити величину відхилення кислотності досліджуваного молока від державних стандартів.

ОБЛАДНАННЯ: бюретка, піпетка, мірні колби (50 см), штатив для закріплення бюретки, 3 конічні колби для титрування, промивалка, банка для зливання, терези, бюкси, ексикатор.

РЕАКТИВИ: водний розчин натрій гідроксиду, фенолфталеїн, дистильована вода, щавлева кислота (х.ч.) крист., молоко.

Кислотність молока визначають у градусах кислотності. Під градусами кислотності розуміють об'єм розчину лугу з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л, який треба затратити для нейтралізації кислот, що містяться в молоці об'ємом 100 см³.

Парне молоко має нейтральне середовище, через деякий час після доїння в міру розвитку мікроорганізмів у молоці нагромаджується молочна кислота, яка підвищує його кислотність.

ХІД РОБОТИ

1. У три конічні колби для титрування (об'ємом 100 см³) переносять піпеткою по 5 см³ молока, додають 15 см³ дистильованої води, 1-2 краплі спиртового розчину фенолфталеїну з масовою часткою речовини 1 % і перемішують.

2. Бюретку заповнюють стандартизованим розчином натрій гідроксиду.

3. Виконання титрування.

Вміст кожної колби по черзі титрують розчином натрій гідроксиду до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв. Знаходять середній об'єм розчину натрій гідроксиду, який витрачається на титрування аліквоти молока.

4. Виконання обчислення кислотності молока.

Кислотність молока за даними титрування обчислюють за формулою:

$$x (X) = \frac{c (NaOH) * V (NaOH) * 100}{V (M) * 0,1}$$

де x (X)- градуси кислотності молока;

5. Висновки.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕЙ КАЛЬЦІЮ І МАГНІЮ В МОЛОЦІ

Мета роботи: визначити в молоці вміст кальцій (II) і магній (II) – йонів методом зворотного комплексонометричного титрування.

Визначення засноване на здатності ЕДТА утворювати в лужному середовищі при рН 12-13 комплексні сполуки з кальцій (II) йоном, а при рН менше 10 – з кальцій (II) і магній (II) йонами. Аналіз виконують методом зворотного титрування.

Посуд і реактиви

Бюретки ємністю 25 см³ – 2 шт.

Піпетка Мору ємністю 5 см³.

Конічні колби для титрування ємністю 250-300 см³ – 2 шт.

Мірні циліндри ємністю 10 і 100 см³ – по 1 шт.

Лійка діаметром 3 см.

Скляний чи дерев'яний шпатель.

Розчин кальцій хлориду з концентрацією 0,05 моль/дм³.

Розчин магній хлориду з концентрацією 0,05 моль/дм³.

Розчин ЕДТА, $c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,05$ моль/дм³.

Амоніачний буферний розчин, рН –10.

Розчин натрій гідроксиду з масовою часткою 10%.

Еріохромовий чорний Т, суха суміш з натрій хлоридом в масовому співвідношенні 1:100.

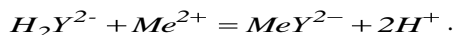
Мурексид, суха суміш з натрій хлоридом в масовому співвідношенні 1:20.

Порядок виконання роботи

I. Приготування робочих розчинів кальцій хлориду та магній хлориду з молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм³, об'ємом 1 дм³.

II. Приготування стандартного розчину ЕДТА за наважкою.
 $M(\text{ЕДТА})=372,2$ г/моль.

1. Запис рівняння реакції взаємодії $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЕДТА) з кальцій-іонами (або магній-іонами) та розрахунок факторів еквівалентності реагуючих речовин і молярних мас речовин еквівалента.



2. Розрахунок наважки $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для приготування 100 см³ розчину з молярною концентрацією еквівалента 0,05000 моль/дм³.

3. Взяття наважки $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

4. Розчинення наважки.

5. Розрахунок молярної концентрації стандартного розчину ЕДТА: $c(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$.

III. Приготування амоніачної буферної суміші з $\text{pH} \approx 10$.

IV. Приготування розчину NaOH з масовою часткою 10% об'ємом 100 см^3 .

V. Стандартизація розчину кальцій хлориду за розчином ЕДТА.

1. В бюретку – розчин ЕДТА.

В колбу для титрування:

$$V_a(\text{CaCl}_2)_{\text{водн}} = 5,00 \text{ см}^3$$

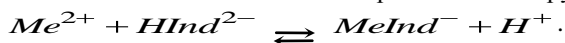
10 см^3 амоніачної буферної суміші, індикатор – еріохром чорний (на кінчику шпателя $20\text{-}30 \text{ мг}$). Перемішати.

Титрування проводити до зміни забарвлення розчину.

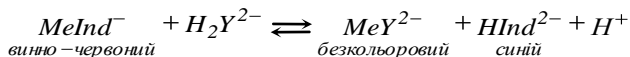
При $\text{pH} 7 - 11$ індикатор хромоген чорний (слабка трьохосновна кислота) йонізує з утворенням аніонів HInd^{2-} синього кольору:



У присутності Ca^{2+} - і Mg^{2+} -іонів з аніонами індикатора утворюються комплекси MeInd^{1-} винно-червоного кольору:



При титруванні розчином ЕДТА комплекс MeInd^- руйнується і утворюється безбарвний комплекс MeY^{2-} , аніони HInd^{2-} синього кольору накопичуються у розчині. При цьому спостерігається зміна забарвлення розчину з винно-червоного на сине.



Титруємо до переходу винно-червоного кольору в синій.

2. Розрахунок молярної концентрації розчину кальцій хлориду за рівнянням матеріального балансу.

$$n(\text{ЕДТА}) = n(\text{CaCl}_2).$$

V. А. Стандартизація розчину магній хлориду за розчином ЕДТА проводять аналогічно методиці представленій у пункті V.

VI. **Визначення вмісту солей кальцію у молоці.**

1. Бюретку 1 заповнюють стандартним розчином ЕДТА, бюретку 2 – титрованим розчином CaCl_2 .

2. У колбу для титрування піпеткою вносять $5,00 \text{ см}^3$ аналізованого молока ($V^a_{\text{молока}}$), мірними циліндрами додають $90\text{-}95 \text{ см}^3$ дистильованої води і 5 см^3 розчину NaOH . З бюретки відміряють $3,50 \text{ см}^3$ розчину ЕДТА, розчин перемішують і залишають на 2 хв. Невеликими порціями додають мурексид на кінчику шпателя до бузкового забарвлення.

Одержаний розчин титрують розчином CaCl_2 , додаючи його по краплях і перемішуючи, до появи стійкого рожевого забарвлення. Вимірюють по бюретці об'єм розчину CaCl_2 , який пішов на титрування надлишку ЕДТА. Потім з бюретки по краплях додають розчин ЕДТА до бузкового забарвлення, стійкого протягом 1 хв. Якщо бузкове забарвлення змінюється, додають ще краплю розчину ЕДТА. За бюреткою вимірюють загальний об'єм розчину ЕДТА, доданий у колбу ($V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$), та об'єм розчину CaCl_2 , який пішов на титрування ($V(\text{CaCl}_2)$).

Розрахунок. Обчислюють об'єм розчину ЕДТА, що вступив у реакцію з кальцієм, $V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$:

$$V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V(\text{CaCl}_2).$$

Обчислити вміст Ca^{2+} -іонів у молоці (мг/дм^3):

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V^a(\text{молока}) = c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

$$n(\text{Ca}^{2+})_{\text{в ал}} = c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-}), \text{ ммоль/в } 5 \text{ см}^3$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c_1(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{V^a(\text{молока})}, \text{ моль/дм}^3$$

$$m(\text{Ca}^{2+})_{\text{в } 1 \text{ дм}^3} = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) \cdot 1000, \text{ мг/дм}^3$$

Обчислити масову частку кальцій-йонів в молоці ($w(\text{Ca}^{2+})$, мг \%):

ρ – густина молока ($0,97 \text{ г/см}^3$); V^a – об'єм проби молока, см^3 .

VII. Визначення вмісту солей магнію у молоці.

1. Бюретку 1 заповнюють розчином ЕДТА, бюретку 2 – стандартизованим розчином MgCl_2 .

2. У колбу для титрування піпеткою поміщають $5,00 \text{ см}^3$ аналізованого молока, мірними циліндрами додають $90-95 \text{ см}^3$ дистильованої води, 10 см^3 амонійного буферного розчину і еріохромовий чорний Т на кінчику штапелю. З бюретки доливають розчин ЕДТА до появи стійкого синього забарвлення.

3. Витримують розчин 2 хв. і титрують розчином MgCl_2 (бюретка 2) до зміни забарвлення у винно-червоний. Вимірюють об'єм розчину MgCl_2 , який пішов на титрування, ($V(\text{MgCl}_2)$). Потім з бюретки 1 по краплях додають розчин ЕДТА до відновлення синього забарвлення, стійкого протягом 1 хв. Фіксують загальний об'єм розчину ЕДТА, доданий у колбу ($V(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$).

Розрахунок. Обчислюють об'єм розчину ЕДТА, що вступив у реакцію з кальцій і магній – йонами.

$$V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - V(\text{MgCl}_2).$$

Обчислити вміст Mg^{2+} -іонів (мг/дм^3):

$$n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

$$n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{в ал}} = c(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot V_2(\text{H}_2\text{Y}^{2-}), \text{ ммоль/в } 5 \text{ см}^3$$

$$n(\text{Mg}^{2+})_{\text{в ал}} = n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_{\text{в ал}} - n(\text{Ca}^{2+})_{\text{в ал}}$$

$$m(\text{Mg}^{2+})_{\text{в } 1 \text{ см}^3} = n(\text{Mg}^{2+})_{\text{в ал}} \cdot M(\text{Mg}^{2+})_{\text{в ал}} \cdot 1000 / V^a_{(\text{молока})}$$

$$\text{мг/дм}^3$$

Обчислити масову частку магній-йонів в молоці ($w(\text{Mg}^{2+})$, мг %):

ρ – густина молока (0,97 г/см³); V^a – об'єм проби молока, см³.

IX. Висновки з роботи.

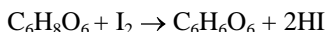
Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У ФРУКТОВИХ НАПОЯХ

Мета роботи: методом зворотного йодометричного титрування визначити вміст аскорбінової кислоти в напоях.

Теоретичні основи

Аскорбінову кислоту (вітамін С) додають у напої для підкислення. Кількісне визначення аскорбінової кислоти засновано на її відновних властивостях. При взаємодії з йодом вона окиснюється до дегідроаскорбінової кислоти:



Висока концентрація аскорбінової кислоти в напоях перешкоджає взаємодії йоду з іншими відновниками, наприклад, із глюкозою, фруктозою, амілазою.

Для визначення аскорбінової кислоти застосовують метод зворотного титрування: до аналізованої проби додають надлишок розчину йоду, залишок йоду, який не вступив у реакцію з аскорбіновою кислотою титрують розчином натрій тіосульфату.

Прилади, посуд і реактиви

Бюретка ємністю 25 чи 50 см³.

Піпетки Мора ємністю 5 і 20 см³ – по 1 шт.

Конічні колби для титрування ємністю 100 см³ – 2 шт.

Мірні циліндри ємністю 10 і 20 см³ – по 1 шт.

Лійка діаметром 3 см.

Годинникове чи покривне скло.

Промивалка з дистильованою водою.

Розчин сульфатної кислоти, $w(\%)(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 20$.

Розчин йоду, $c(1/2\text{I}_2) = 0,02$ моль/дм³.

Розчин калій йодиду з масовою часткою 10 %.

Розчин крохмалю з масовою часткою 0,5 %.

Стандартний розчин дикалій дихромату
 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0,02000$ моль/дм³.
Стандартизований розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5)
 $c(Na_2S_2O_3) = 0,02$ моль/дм³.

Порядок виконання роботи

I. Приготування 50 г розчину сульфатної (VI) кислоти з $w(\%) \approx 20$ методом розведення з розчину наявного в лабораторії.

II. Приготування стандартного розчину дикалій дихромату з $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0,02000$ моль/дм³ з фіксаналу.

III. Приготування 100 см³ розчину KI з масовою часткою 10%.

IV. Приготування 50 см³ розчину крохмалю з масовою часткою 0,5%.

V. Приготування та стандартизація розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5) з $c(Na_2S_2O_3) = 0,02$ моль/дм³ за розчином дикалій дихромату.

1. Приготування розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5) з молярною концентрацією речовини еквівалента $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \approx 0,02$ моль/дм³.

1) Складання рівняння реакції взаємодії тіосульфат-іону з йодом йонно-електронним методом.

2) Розрахунок факторів еквівалентності речовин $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ і I_2 та молярної маси еквівалентів цих речовин.

3) Розрахунок наважки кристалогідрату динатрій тіосульфату для приготування 100 см³ 0,02 н. розчину.

4) Взяття наважки динатрій тіосульфат-вода (1/5).

5) Розчинення наважки водою в мірній колбі об'ємом 100 см³.

2. Стандартизація приготовленого розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)

1) Складання рівняння реакції взаємодії калій йодиду з дикалій дихроматом в кислому середовищі (H_2SO_4) йонно-електронним методом.

2) Розрахунок фактору еквівалентності речовини дикалій дихромату.

3) Запис рівняння матеріального балансу для стандартизації розчину динатрій тіосульфат-вода(1/5) за розчином дикалій дихромату (титрування замісника).

4) Стандартизація приготовленого розчину динатрій тіосульфат-вода (1/5)

В бюретку: стандартний розчин динатрій тіосульфат-вода (1/5).

В колбу для титрування :

$V^a(K_2Cr_2O_7)=\dots\dots\dots$, см³ (відміряємо аліквотною піпеткою);

$V(20\% \text{H}_2\text{SO}_4)=20 \text{ см}^3$ (відміряємо циліндром);

$V(10\% \text{KI})=10 \text{ см}^3$ (відміряємо циліндром).

Закрити колбу склом і на 5-7 хвилин залишити в темному місці. Йод, що виділився, відтитруємо стандартним розчином натрій тіосульфату до солом'яно-жовтого кольору, додаємо 3 - 5 крапель індикатора крохмалю і титруємо до зникнення синього забарвлення розчину. (Титрування можна проводити і без індикатора).

4) Розрахунок характеристики робочого розчину натрій тіосульфат-вода (1/5): $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

VI. Приготування 100 см^3 робочого розчину йоду та його стандартизація за стандартизованим розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1.Складання рівняння реакції взаємодії йоду з $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
Визначення фактору еквівалентності йоду.

2. Розрахунок наважки йоду.

3. Взяття наважки та приготування робочого розчину I_2 .

Титрування:

В бюретку: робочий розчин йоду.

В колбу: стандартизований розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і 1-2 см^3 індикатора.

Титрують до зникнення синього забарвлення розчину.

5. Розрахунок молярної концентрації розчину йоду за рівнянням матеріального балансу.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = n(\text{I}_2)$$

VII. Визначення аскорбінової кислоти у фруктових напоях.

1. У колбу для титрування поміщають $20,00 \text{ см}^3$ фруктового напою, додають 3-4 см^3 розчину сульфатної кислоти, мірною піпеткою вводять $5,00 \text{ см}^3$ стандартизованого розчину йоду, колбу прикривають склом.

2. Впродовж 5 хв. аскорбінова кислота окиснюється, потім надлишок йоду відтитрують розчином натрій тіосульфату до переходу бурого забарвлення в ясно-жовте. Додають розчин крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення розчину. Виконують два титрування. Розраховують середній об'єм титранта, витрачений на титрування.

3. Вміст аскорбінової кислоти – 20 см^3 напою (m , г) обчислюють за формулою:

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \frac{((c(1/2\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)) \cdot M(1/2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6))}{1000}$$

Молярна маса еквівалента аскорбінової кислоти $M(1/2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 88 \text{ г/моль}$.

5. Визначити вміст аскорбінової кислоти у мг/дм^3 та %.

VIII. Висновки роботи.

Правила техніки безпеки **при роботі в лабораторії аналітичної хімії**

Забороняється працювати одному в лабораторії, оскільки в разі нещасного випадку нікому надати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки.

Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися чистоти, тиші, порядку та правил техніки безпеки. Поспішність та неохайність призводять до тяжких наслідків.

Кожний працівник повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги (калій перманганат, борна кислота, питна сода, спиртовий розчин йоду, вата, бинт, пластир, мазь від опіків).

Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду.

Не можна приступати до виконання лабораторної роботи, доки не засвоєна техніка її виконання.

Всі досліди виконують лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд відразу ж необхідно помити.

Під час роботи необхідно слідкувати за тим, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, тому що деякі з них (кислоти, луги тощо) викликають пошкодження шкіри та слизових оболонок.

Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна, лише обережно, направляючи на себе гази чи пару легкими рухами рук. Не нахилитися над посудом і не вдихати на повні груди!

Банки, склянки та інший посуд для зберігання реактивів повинен мати етикетки з назвою речовини.

Після закінчення роботи потрібно закрити крани з водою і вимкнути електроприлади.

Відходи виливають у банки для зливання, а реактиви, що дорого коштують, – у спеціально призначений посуд.

У лабораторії повинні бути засоби протипожежного захисту: ящик із просіяним піском, совок для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник.

Правила роботи з небезпечними, токсичними і вогнебезпечними речовинами

Всі роботи з небезпечними і токсичними речовинами (наприклад, бромом, йодом, оксидами нітрогену тощо) необхідно проводити лише у витяжній шафі.

Досліди з вогненебезпечними речовинами (наприклад, ефіром, ацетоном, бенzenом тощо) виконувати якомога далі від вогню та увімкнених електроплиток, нагрівати легкозаймисті речовини можна лише у спеціальному посуді на попередньо нагрітій водяній бані.

Перша допомога при нещасних випадках

При всіх нещасних випадках слід негайно викликати лікаря. Все описане нижче треба розглядати тільки як надання першої допомоги.

1. **Опіки (термічні)** першого ступеня – почервоніння шкіри. На обпечену ділянку покласти вату, змочену 90–96%-ним етиловим спиртом, продовжувати зволожувати вату спиртом. Опіки другого ступеня – пухирі. Шкіру обробляють спиртом, як вказано вище, або 3–5%-ним розчином калій перманганату, або 5%-ним свіжо приготовленим розчином таніна, поки шкіра не стане коричневою. Опіки третього ступеня – руйнування тканин. Рану покривають стерильною пов'язкою і викликають лікаря.

2. **Великі порізи.** Не промивати водою! Кров сама очищує рану. Інородні тіла, що знаходяться глибоко в рані, наприклад, скло, не можна видаляти без лікаря. На рану накласти стерильну пов'язку. Не використовувати вату! При сильній кровотечі накласти жгут вище рани.

3. **Опіки шкіри кислотами, лугами, бромом, фосфором.** Промивають обпечену ділянку шкіри сильним потоком води з водопроводу. Після цього промивають 1%-ним розчином ацетатної (оцтової кислоти) при опіках лугом або 1%-ним розчином натрій гідрогенкарбонату при опіках кислотою. При опіках бромом шкіру ретельно промивають бенzenом. При опіках фосфором багаторазово занурюють обпечене місце у ванночку з 1%-ним розчином купрум(II) сульфату або ж накладають марлю, змочену розчином купрум(II) сульфату, і багато разів змінюють її.

4. **Опіки очей.** Очі промивають великою кількістю води з водопроводу, намагаючись тримати очі весь час відкритими. Негайно викликати лікаря. У випадку опіку очей лугом необхідно промити 2%-ним розчином борної кислоти, а при опіці кислотою – 3%-ним розчином натрій гідрогенкарбонату.

5. **Опіки рота і губ лугом, кислотою та розчинами важких металів.** Прийняти протиотруту, наприклад, молоко, білок, вівсяний відвар. При опіках кислотами полоскати порожнину рота водними суспензіями крейди або магній оксиду, а при опіках лугами

полоскати 1%-ним розчином ацетатної кислоти або водним розчином лимонного соку.

6. Отруєння газами, які подразнюють дихальні шляхи (хлором, бромом, гідроген хлоридом, оксидами нітрогену). Повний спокій і свіже повітря! При сильному отруєнні потерпілого виносять на свіже повітря. Необхідні інгаляції водними парами або розчином натрій гідрогенкарбонату. Бажано вдихання кисню та його суміші з карбон (IV) оксидом (6%! $-\text{CO}_2$). Під час зупинки дихання зробити потерпілому штучне дихання.

7. Отруєння сірководнем (H_2S), чадним газом (CO) (карбон(II) оксидом), ціанідною кислотою (HCN), арсином (AsH_3), фосфіном (PH_3). Винести на свіже повітря, надати спокій! У важких випадках застосовувати штучне дихання (бажано з киснем). При отруєнні ціанідною кислотою випити розчину, який приготований розчиненням у 50 см^3 води 2 г натрій тіосульфату та 0,5 г натрій нітрату(V).

8. Отруєння амоніаком. Дати випити велику кількість води з додаванням оцту чи лимонного соку. Викликати блювання. Випити рослинної олії, молока чи яєчного білка. При отруєнні парами амоніаку винести потерпілого на свіже повітря і надати йому спокій.

**КРИТЕРІЇ
оцінювання навчальних досягнень студентів**

Рівні навчальних досягнень	Вимоги до знань умінь та навичок	10 балів	5 балів	3 балів
Початковий	Студенти розрізняють об'єкти вивчення	1	1	0
	Студенти відтворюють незначну частину навчального матеріалу, мають нечіткі уявлення про об'єкт вивчення			
	Студенти відтворюють частину навчального матеріалу з допомогою викладача виконують елементарні завдання	2	2	
Середній	Студенти з допомогою викладача відтворюють основний навчальний матеріал, можуть повторити за зразком певну операцію, дію	3	3	1
	Учні відтворюють основний навчальний матеріал, здатні з помилками й неточностями дати визначення понять, сформулювати певне визначення	4		
	Студенти виявляють знання й розуміння основних положень навчального матеріалу. Відповіді їх правильні, але недостатньо осмислені. Вміють застосовувати знання при виконанні завдань за зразком.	5		
Достатній	Студенти правильно відтворюють навчальний матеріал, знають основоположні теорії і факти, вміють наводити окремі власні виклади на підтвердження певних думок, частково контролюють власні навчальні дії	6	4	2
	Знання студентів є достатніми. Студенти застосовують вивчений матеріал у стандартних ситуаціях, намагаються аналізувати, встановлювати найсуттєвіші зв'язки і залежності між явищами, фактами, робити висновки, загалом контролюють власну діяльність. Відповіді їх логічні, хоч і мають неточності	7		
	Студенти добре володіють вивченим матеріалом, застосовують знання в стандартних ситуаціях, уміють аналізувати й систематизувати інформацію, використовують загальновідомі докази із самостійною правильною аргументацією	8		
Високій	Студенти мають повні, глибокі знання, здатні використовувати їх у практичній діяльності, робити висновки, узагальнення	9	5	3
	Студенти мають гнучкі знання в межах вимог навчальних програм, аргументовано використовують їх у різних ситуаціях, уміють знаходити інформацію та аналізувати її, ставити і розв'язувати проблеми	10		
	Студенти мають системні, міцні знання в обсязі та в межах вимог навчальних програм, усвідомлено використовують їх у стандартних та нестандартних ситуаціях. Уміють самостійно аналізувати, оцінювати, узагальнювати опанований матеріал, самостійно користуватися джерелами інформації, приймати рішення			

Література

Базова

1. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища/ Б.Й. Набиванець, В.В.Сухан, Л.В. Карабіна. -К.: Либідь, 1996. - 304с.
2. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод/ Ю.Ю. Лурье , А.И. Рыбникова. -М.: Химия, 1974. - 335 с.
3. Воробьева Л.А. Лекции по химическому анализу почв./ Л.А. Воробьева – М: МГУ, 1978. –158 с.
4. Практикум по агрохимии/ под ред. Минева В.Г. –М.: МГУ, 1989. – 303 с.
5. Мислюк О.О. Основи хімічної екології Навчальний посібник / О.О.Мислюк –К.: Кондор, 2012. - 660с
6. Клименко М.О. Моніторинг довкілля: Підручник / М.О. Клименко, А.М. Прищепа, Н.М.Вознюк – К.: Академія ,2006 - 360 с.
7. Химия окружающей среды /Под ред. О.М. Бокриса.– М.: Химия, 1982.– 370 с.
8. Білявський Г.О. Основи загальної екології / Г.О. Білявський - К.: Либідь, 1995. - 350 с.
9. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А.С. Сегеда – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
10. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А.С. Сегеда – К.: Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.
11. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш. шк., 2004.–Т. 1. – 361 с.
12. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш. шк., 2004.–, Т. 2. – 503 с.
13. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н.Алексеев – М.: Химия, 1972. – 504 с.
14. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с.

15. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990.– Т. 2. – 845 с.
16. Логинов Н.Я. Аналитическая химия / Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С – М.: Просвещение, 1975. – 478 с.
17. Мінаєва В.О. Титриметричний аналіз: навчальний посібник для студентів ВНЗ / Т.С. Нінова, Ю.А. Шафорост. –Черкаси. Вид. від ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 456 с.

Допоміжна

18. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
19. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
20. Мислюк О.О. Основи хімічної екології Навчальний посібник / О.О.Мислюк –К.: Кондор, 2012. - 660с
21. Математична обробка даних хімічного експерименту. Навч. посібник / Укладачі: В.О. Мінаєва, В.М. Бочарнікова, Т.А. Григоренко. – Черкаси: Вид. відділ ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2003. – 208 с.
22. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 1-3. – М.: Химия, 1976. –Т. 1. – 472 с., Т. 2. – 480 с., Т. 3. – 488 с.
23. Бабко А.К. Количественный анализ / А.К Бабко., И.В. Пятницкий. – М.: Высш. шк., 1968. – 495 с.

Навчально-методичне видання

Тетяна Степанівна Нінова
Володимир Анатолійович Конограй

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ **НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

ДЛЯ СТУДЕНТІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ
6.040101 – хімія

Комп'ютерна верстка *Т.С.Нінової*

Підписано до друку 15.05.2014. Формат 60x84/16. Гарнітура Times.

Папір офсет. Ум.друк. арк. 7,45. Тираж 50 прим. Зам №

Видавець та виготовник- видавничий відділ Черкаського національного університету
імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81 к.117

тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33

e-mail: vydav@cdu.edu.ua, [http www. cdu.edu.ua](http://www.cdu.edu.ua)

Свідоцтво про внесення до державного реєстру суб'єктів видавничої справи ДК№3427
від 17.03.2009 р.