

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування

**Н. М. Буденкова, М. В. Яцков,
О. І. Мисіна**

**Хімія навколишнього
середовища та
санітарно-хімічний
аналіз**

Навчальний посібник

Рівне – 2023

УДК 577.1:504.06+628.16.08(075)

Б90

Рецензенти:

Клименко М. О., доктор сільськогосподарських наук, професор Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне);

Лико Д. В., доктор сільськогосподарських наук, професор Рівненського державного гуманітарного університету (м. Рівне).

Рекомендовано Вченою радою Національного університету водного господарства та природокористування.

Протокол № 4 від 28 квітня 2023 р.

Буденкова Н. М., Яцков М. В., Мисіна О. І.

Б90 Хімія навколишнього середовища та санітарно-хімічний аналіз : навч. посіб. – Рівне : НУВГП, 2023. – 189 с.

ISBN 978-966-327-553-6

Розробка представляє собою оригінальний навчальний посібник для студентів за спеціальністю 183 «Технології захисту навколишнього середовища» та студентів коледжів екологічних та технологічних спеціальностей. У ньому на сучасному рівні коротко розглянуті основні визначення та базові поняття хімії навколишнього середовища, екохімії атмосфери, гідросфери, літосфери. В посібник включено наукові здобутки авторів з розробки технологій утилізації забруднювачів навколишнього середовища. В частині посібника «Санітарно-хімічний аналіз» розглянуті фізико-хімічні та хімічні методи аналізу природних вод та ґрунтових витяжок, а також містить методики виконання лабораторних робіт.

УДК 577.1:504.06+628.16.08(075)

ISBN 978-966-327-553-6

© Н. М. Буденкова,

М. В. Яцков,

О. І. Мисіна, 2023

© Національний університет,

водного господарства та

природокористування, 2023

З М І С Т

Стор.

ПЕРЕДМОВА	6
РОЗДІЛ I. ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	8
1.1 Основні поняття та терміни	8
1.1.1. Екологічні чинники навколишнього середовища.....	8
1.1.2. Аеробні та анаеробні організми.....	9
1.1.3. Класифікація токсикантів.....	9
1.1.4. Біогеохімічні цикли елементів.....	15
1.1.5. Екологічні нормативи та стандарти якості навколишнього середовища.....	16
1.2. Екохімія атмосфери	18
1.2.1. Склад і будова атмосфери.....	18
1.2.1.1. Вільні радикали в атмосфері. Фотодисоціація.....	19
1.2.1.2. Колообіг вуглецю. Парниковий ефект.....	21
1.2.1.3. Джерела забруднення атмосфери.....	23
1.2.1.4. Фотохімічний смог. Кислотні дощі.....	24
1.2.1.5. Озоновий екран.....	27
1.3. Екохімія гідросфери	28
1.3.1. Властивості води. Склад природних вод.....	29
1.3.1.1. Вода як хімічна сполука. Будова молекул води.....	29
1.3.1.2. Внутрішня будова та властивості води у вільному стані.....	31
1.3.1.3. Ізотопний склад води.....	31
1.3.1.4. Фізичні властивості води.....	32
1.3.1.5. Хімічні властивості води.....	34
1.3.1.6. Хімічний склад природних вод.....	35
1.3.2. Якісні характеристики води.....	36
1.3.2.1. Розчинний у воді кисень та біохімічне споживання кисню.....	36
1.3.2.2. Твердість води.....	37
1.3.2.3. Лужність природних вод.....	42
1.3.2.4. Окисно-відновні процеси в гідросфері.....	43
1.3.3. Процеси закиснення водоймищ.....	44
1.3.3.1. Окисно-відновні процеси в озерах.....	45
1.3.3.2. Окисно-відновні процеси в океані.....	47
1.3.4. Оцінювання ступеня забруднення води.....	48
1.3.4.1. Мінералізація природних та питних вод.....	52
1.3.4.2. Кислотно-основні характеристики природних водойм.....	54
1.3.4.3. Сполуки азоту як чинник забруднення водойм.....	55
1.3.5. Хімічні методи очищення природних і стічних вод.....	57
1.3.5.1. Очищення питної води.....	58

1.3.5.2. Очищення стічних вод.....	62
1.4. Екохімія ґрунтів.....	70
1.4.1. Ґрунт як складова частина біоценозу.....	70
1.4.1.1. Колообіг біогенних елементів в ґрунті.....	70
1.4.1.2. Колообіг сполук фосфору у ґрунті.....	71
1.4.2. Ґрунт як продукт розпаду гірських порід.....	74
1.4.2.1. Складові компоненти ґрунту.....	75
1.4.2.2. Мінеральні складові ґрунту.....	77
1.4.3. Органічна речовина ґрунту.....	81
1.4.3.1. Класифікація органічної речовини ґрунту.....	81
1.4.3.2. Органо-мінеральні сполуки.....	83
1.4.4. Поглинальна здатність ґрунтів.....	84
1.4.5. Кислотно-основні властивості ґрунтів.....	86
1.4.5.1. Фактична кислотність і лужність ґрунтів.....	87
1.4.5.2. Потенційна кислотність ґрунтів.....	88
1.4.6. Хімічне забруднення ґрунту.....	89
1.4.6.1. Хімія розповсюджених забруднювачів.....	90
1.4.6.2. Хімічна класифікація пестицидів.....	90
1.4.6.3. Хлоровмісні інсектициди.....	92
1.4.6.4. Утилізація рідких відходів гербіцидів.....	94
1.4.7. Проблема діоксинів та їх аналогів.....	98
1.4.7.1. Екологічні шляхи діоксинів у біосфері.....	99
1.4.7.2. Джерела забруднення довкілля діоксинами.....	100
1.4.8. Добрива як джерело забруднення ґрунтів.....	101
РОЗДІЛ II. САНІТАРНО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ.....	103
2.1. Дослідження якості води.....	103
2.1.1. Хімічний аналіз води.....	103
2.1.2. Бактеріологічний аналіз.....	105
2.1.3. Технологічний аналіз.....	105
2.2. Методи відбору, консервації і зберігання проб води.....	106
2.3. Визначення фізичних показників якості води.....	110
2.3.1. Прозорість води.....	110
2.3.2. Кольоровість води.....	111
2.3.3. Методика визначення смаку.....	111
2.4. Визначення хімічних показників якості води.....	112
2.4.1. Твердість води.....	112
2.4.2. Методика визначення лужності.....	113
2.5. Основні типи аналізу води.....	113

РОЗДІЛ III. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ	115
Лабораторна робота № 1. Визначення фізичних показників води ..	115
Лабораторна робота № 2. Якісне дослідження природної води.....	122
Лабораторна робота № 3. Визначення активної реакції води (рН)...	135
Лабораторна робота № 4. Визначення загальної лужності і карбонатної твердості води.....	142
Лабораторна робота № 5. Визначення кислотності води.....	145
Лабораторна робота № 6. Визначення загальної кальцієвої та магнієвої твердості води комплексометричним методом.....	147
Лабораторна робота № 7. Визначення іонів SO_4^{2-} у воді.....	153
Лабораторна робота № 8. Визначення іонів хлору у воді.....	155
Лабораторна робота № 9. Визначення азоту нітритів.....	157
Лабораторна робота № 10. Визначення азоту нітратів.....	161
Лабораторна робота № 11. Визначення перманганатної окиснюваності води.....	162
Лабораторна робота № 12. Визначення вільної карбонатної кислоти.....	164
Лабораторна робота № 13. Визначення зв'язаної карбонатної кислоти.....	166
Лабораторна робота № 14. Визначення стабільності води щодо бетону.....	168
Лабораторна робота № 15. Фотоколориметричне визначення Fe^{3+} тіоціанатним методом.....	171
Лабораторна робота № 16. Фотоколориметричне визначення іонів Cu^{2+} в стічних водах.....	176
Лабораторна робота № 17. Визначення концентрації $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у стічних водах.....	179
ЛІТЕРАТУРА	183
ДОДАТКИ	184

ПЕРЕДМОВА

Сучасний фахівець у галузі охорони навколишнього середовища й раціонального природокористування повинен вміти передбачати наслідки впровадження нових технологій, знати особливості дії різних хімічних сполук на навколишнє середовище, оцінювати їх вплив на біосферні процеси. Це особливо важливо для розробки стратегії переходу до сталого розвитку, оскільки збереження й удосконалення людської цивілізації можливе лише в умовах стабільного функціонування біосферних систем, що підтримують життя на Землі.

Предметом вивчення навчальної дисципліни «Хімія навколишнього середовища та санітарно-хімічний аналіз» є основні фізико-хімічні процеси, які відбуваються за участі абіотичних компонентів біосфери в природних умовах, і зміни в цих процесах, пов'язані з впливом антропогенних чинників.

У навчальному посібнику подано основні визначення та базові поняття хімії навколишнього середовища, зокрема з головних проблем, які виникають внаслідок забруднення довкілля отруйними речовинами. В першій частині викладено навчальний матеріал з екохімії атмосфери, гідросфери, літосфери. В посібник включено наукові здобутки авторів з розробки технологій утилізації забруднювачів навколишнього середовища.

В частині посібника «Санітарно-хімічний аналіз» розглянуті фізико-хімічні та хімічні методи аналізу природних вод та ґрунтових витяжок. Програма з навчальної дисципліни «Хімія навколишнього середовища та санітарно-хімічний аналіз» передбачає поряд з теоретичною частиною виконання лабораторних та розрахункових робіт, розв'язування задач. Головною метою лабораторного практикуму є ознайомлення з фізичними та хімічними показниками води, а також кількісною оцінкою якості води.

Частина посібника «Лабораторний практикум» містить лабораторні роботи, що ґрунтуються на найважливіших методах аналізу, які виявляють придатність води для рибогосподарської діяльності, побутового і промислового водопостачання, а саме: якісне дослідження природної води, визначення активної реакції, кислотності і лужності, кальцієвої, магнієвої та загальної твердості води, йонів Cl^- , SO_4^{2-} та Fe^{2+} у воді, а також визначення вільної і

зв'язаної карбонатної кислоти та стабільності води щодо гідротехнічних споруд. Навчальний посібник містить також лабораторні роботи, які дають санітарну оцінку води: визначення азоту амоніаку, нітритів та нітратів і окиснюваності води.

Для кількісного дослідження речовин, що містяться у воді, розглянуті методи об'ємного аналізу, що засновані на використанні кислотно-основних та окисно-відновних реакцій.

Для визначення незначних кількостей речовин використані фізико-хімічні методи, з яких найбільш суттєве значення при аналізі води має колориметричний метод, який заснований на перетворенні досліджуваного компонента в забарвлену сполуку і вимірюванні інтенсивності одержаного забарвлення у порівнянні з забарвленням стандартних розчинів відомої концентрації.

Для порівняння забарвлення застосовані методи кольорової шкали та фотоколориметричний метод.

На початку кожної лабораторної роботи наводиться теоретичний матеріал, що дозволяє студенту коротко ознайомитись з фізичною або хімічною сутністю досліджуваного процесу. В кінці тем наведені контрольні запитання і завдання для перевірки засвоєння матеріалу.

Приєднання України до Болонської конвенції та інтеграція до єдиного європейського простору освіти передбачає навчання студентів за індивідуальним планом, розрахованим на його здібності і можливості. Така система включає значний обсяг самостійної роботи, яка повинна мати відповідне методичне забезпечення.

Навчальний посібник містить більшу кількість лабораторних робіт, ніж передбачено нині діючим силабусом. Це дає можливість їхнього вибору з врахуванням технічного обладнання лабораторій і індивідуального виконання ряду робіт в студентських наукових гуртках.

Розробка являє собою оригінальний навчальний посібник для студентів спеціальності «Технології захисту навколишнього середовища», а також екологічних та технологічних спеціальностей коледжів.

РОЗДІЛ I. ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

1.1. Основні поняття та терміни

1.1.1. Екологічні чинники навколишнього середовища

Екологічними факторами зовнішнього середовища називаються певні властивості середовища існування, що мають вплив на живі істоти. Ті елементи середовища, які індиферентні по відношенню до живих істот, не розглядаються як екологічні фактори.

До *абіотичних* факторів належать *кліматичні* – світло, температура, волога, рух повітря, тиск; *едафогенні* (грунтові) – вологоємність, повітропроникність, щільність; *орографічні* – рельєф, висота над рівнем моря, експозиція схилу; *хімічні* – газовий склад повітря, сольовий склад водних середовищ; концентрація, склад та кислотність ґрунтових розчинів.

До *біотичних* факторів відносяться *фітогенні* (рослинні організми), *зоогенні* (тварини), *мікробіогенні* (віруси, найпростіші бактерії) й *антропогенні* (діяльність людини).

Вплив хімічного компонента абіотичного фактору на живі істоти виражається існуванням певних верхніх і нижніх меж амплітуди припустимих коливань окремих факторів (температури, солевмісту, рН, газового складу тощо), тобто визначений режим існування. Чим ширші межі якого-небудь фактору, тим вищою є стійкість даного організму.

Фактором, що лімітує ріст рослин є елемент, концентрація якого знаходиться у мінімумі. Це визначається законом Лібіха, згідно якого відносна дія окремого екологічного фактора буде тим сильнішою, чим більше цей фактор у порівнянні з іншими екологічними факторами буде наближатися до свого кількісного мінімуму. Урожай культур часто лімітується вмістом елементів, які необхідні в незначній кількості. Наприклад, мідь – необхідний елемент живлення рослин, але з малим вмістом у ґрунті. Коли в результаті вирощування однієї культури його запаси вичерпуються, то ріст рослин припиняється, навіть за достатньої наявності інших елементів.

1.1.2. Аеробні та анаеробні організми

Аеробними називають такі організми, які здатні жити й розвиватися лише у середовищі за наявності вільного кисню – окиснювача. До аеробних організмів належить переважна більшість відомих видів живих організмів. Тип мікроорганізмів (більшість з яких – бактерії), які виживають в оточенні, де концентрація кисню менша, ніж атмосферна, називаються *мікроаерофілами*.

Анаероби – організми, здатні жити без атмосферного кисню, за рахунок анаеробного дихання. До них належать деякі види бактерій, дріжджів, найпростіших, червів. Якщо присутність кисню є токсичною для клітин, такі мікроорганізми називаються *облігатними*. Якщо організми можуть жити як в присутності кисню так і без нього, їх називають *факультативними* анаеробами. Анаеробні організми розвиваються в умовах, коли кисень цілком використаний аеробними організмами, наприклад, у стічних водах.

1.1.3. Класифікація токсикантів

Хімічне забруднення є наростаючою загрозою існування навколишнього середовища. Типові проблеми забруднення виникають в тих випадках, коли локальне підвищення концентрації відходів в густонаселених районах перевищує можливості їх переробки або коли на поверхні океану розливається нафта. В природі відбувається утворення великих кількостей вуглекислого газу і оксидів азоту. В скальних породах, ґрунті і природних джерел води можуть зустрічатися важкі метали. Оксиди азоту, які утворюються під час грозових розрядів, призводять до появи нітратів – продуктів харчування рослин, а більшість важких металів в мікродозах необхідні для нормального розвитку рослин і підтримки життя тварин. По мірі того, як людина розповсюджувала свою діяльність на більшість заселених частин Землі охорона природи від хімічної небезпеки стала глобальною необхідністю. Еконебезпека пов'язана з розвитком промислового і сільськогосподарського виробництва, енергетики, транспорту, видобутком корисних копалин. Ця діяльність веде до внесення у повітря, воду, ґрунт сотен тисяч

токсичних сполук, проникнення їх в живі істоти. Застосування різних хімічних речовин в побуті, у сфері наукових досліджень також сприяє наростанню екохімічної небезпеки. Масштаби техногенного хімічного забруднення навколишнього середовища не піддаються точній оцінці, однак наведені в літературі дані свідчать про наростання екозагрози. Так, за один рік на Землі спалюється 7 млрд т умовного палива і виплавляється понад 800 млн т різних металів, що супроводжується надходженням у повітря до 600 млн т токсичних газів, утворенню 5500 мільярдів м³ стічних вод.

Токсиканти – це речовини, які за певних умов та в певних дозах і концентраціях призводять до порушень і розладів процесів життєдіяльності живих істот, виникнення інтоксикації чи захворювань, патологічних станів та смертельних наслідків. Більшість токсикантів – це ті небезпечні речовини, які сама людина необачно включає в колообіг природи.

Основним видом токсикантів є **пестициди або отрутохімікати** – такі небезпечні токсичні речовини або суміші речовин хімічного чи біологічного походження, призначені для знищення, регуляції та припинення розвитку шкідливих організмів, діяльність яких вражає організми тварин, рослини та згодом і людини. До **біоцидів** належать речовини, які використовують для обробки води, захисту деревини, у виробництві фарб і покриттів, продуктів харчування та напоїв, а також косметичних речовин. В сільському господарстві вони застосовуються для збереження врожаю. До біоцидів відносять багато фунгіцидів, гербіцидів, інсектицидів, акарицидів, нематод та інших груп агрохімікатів. **Фунгіциди** – хімічні сполуки або біологічні препарати для знищення або затримання росту патогенних грибів та бактерій-збудників хвороб рослин. Небезпечні сполуки ртуті виявляються в усіх трьох середовищах існування живих організмів. **Акарициди** – отрутохімікати, що використовуються для знищення кліщів. **Нематоди** – тип двобічно-симетричних червоподібних тварин, який налічує близько 30 тис. видів. Нематоди – паразити комах можуть бути використані для захисту культурних рослин. У людей нематоди

викликають найбільшу кількість хвороб з групи гельмінтозів, загальна назва яких – нематодози.

Серед неорганічних речовин найбільшу екологічну небезпеку створюють метали і їхні сполуки, а також діоксид сірки і оксиди азоту. Активність металів як отрут значною мірою залежить від форми, у якій вони потрапляють до організму. Так, арсен, отруйний у тривалентному стані, практично неотруйний у п'ятивалентному. Біологічна активність металів, пов'язана з їх здатністю ушкоджувати мембрани клітин, блокуванням ферментних систем, зв'язуванням з білками, що призводить до ушкодження організму. Усі метали за ступенем токсичності можна розділити на три групи:

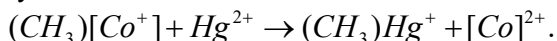
1) **високотоксичні** – ртуть, уран, індій, кадмій, мідь, талій, арсен, золото, ванадій, платина, берилій, срібло, цинк, нікель, бісмут;

2) **токсичні** – манган, хром, паладій, свинець, осмій, барій, іридій, олово, кобальт, галій, молібден, скандій, стибій, рутеній, родій, лантан, лантаніди;

3) **малотоксичні** – алюміній, залізо, германій, кальцій, магній, стронцій, цезій, рубідій, літій, титан, натрій.

Метали розміщені в кожному ряді за мірою зменшення токсичності. Так, наприклад, токсичність йонів Na^+ буде майже в 2300 разів вищою, ніж токсичність йонів Hg^{2+} . Довгий час вважалось, що ртуть як учасник біогенних процесів не є токсичним елементом, поки не було описано групи мікроорганізмів, які можуть використовувати йони ртуті як акцептор електронів для процесів фотосинтезу. Потрапляючи через органи дихання та з їжею сполуки ртуті акумулюються в людському організмі, необоротно зв'язуючись з білками, можуть блокувати ферменти. Ртуть негативно позначається на білковому обміні, шкодить нервовій системі і ниркам, може викликати порушення психіки і серцево-судинної системи. Особливо отруйні органічні речовини ртуті. Саме живі організми сприяють ефективному транспортуванню цього отруйного елемента з одного середовища в інше. Встановлено,

що кофермент метилкобаламін (вітамін В12) у живих істотах метилоє ртуть:



У процес міграції метилмеркурію втручається і виробнича діяльність людини. Яким би шляхом ртуть не потрапляла до води, мікроорганізми метилоють її, при цьому завжди утворюється метилмеркурій CH_3Hg^+ або диметилмеркурій $(CH_3)_2Hg$.

З'ясувалось, що саме диметилмеркурій надзвичайно небезпечна сполука. Це жиророзчинна речовина, здатна потрапляти в організм людини не тільки через травний тракт, а й через дихальні шляхи і через шкіру. Існування цієї сполуки в живій клітині триває близько 70 днів, у зв'язку з чим здійснюється тривалий токсичний вплив.

У риб, отруених метилмеркурієм, порушується координація руху, вони відстають від косяка і стають поживою для птахів. У печінці тюленів Північного моря виявлений вміст ртуті, набагато більший від *гранично допустимої концентрації (ГДК)*.

Всесвітня організація охорони здоров'я вважає, що ГДК для ртуті може становити 1 мг/кг. Зважаючи на це, у Фінляндії рекомендується їсти рибу тільки один-два рази на тиждень. У Бразилії численні отруєння рибою пояснюються тим, що населення дуже любить вживати в їжу рибу піранью.

У людини ртуть накопичується у волоссі. Це викликає ураження головного мозку, втрату зору аж до повної сліпоти. Виявлено також вплив на спадковість: метилмеркурій викликає злам хромосом. Важкий метал *кадмій* є одним із небагатьох елементів, що не виконує конструктивних функцій в людському організмі. Цей елемент є надзвичайно токсичним, навіть у незначних концентраціях. Має властивість накопичуватись в живих істотах і екосистемах. Його містить мазут і дизельне паливо, сплави (як присадки), гальванічні покриття; кадмієві пігменти в лаках, емалях, кераміці; електричні батарейки тощо. У всьому світі в навколишнє середовище викидається близько 5000 т цього металу. Кадмій небезпечний у будь-якій формі. Вдихання кадмієвого пилу швидко призводить до захворювань,

часто смертельних, дихальних шляхів, нирок. Поглинання значної кількості кадмію викликає ураження печінки і нирок. Сполуки, що містять кадмій, є також канцерогенними. Доза його 30–40 мг є смертельною. Нестача заліза в організмі підсилює акумуляцію кадмію. Виводиться він з організму дуже погано, лише 0,1% за добу.

Свинець є хімічним елементом з групи важких металів, який потрапляє в організм через дихальні шляхи (велика кількість їх утворюється при спалюванні бензину), а також з продуктами харчування та водою. Водний шлях ураження пов'язаний із застосуванням старих водопостачальних систем, зроблених з свинцю. Свинець впливає на кровотворну і нервову системи, шлунково-кишковий тракт і нирки. Потрапляння до організму 250 мг найбільш токсичної сполуки тетраетилсвинцю $(C_2H_5)_4Pb$, яку додають до бензину як антидетонатора, закінчується смертю. Люди, які живуть поблизу автомагістралей з інтенсивним рухом, за кілька років накопичують в організмі таку кількість свинцю, яка перевищує ГДК у багато разів. Токсичний вплив свинцю є сильнішим в присутності кадмію, який є для нього синергетиком (посилює негативний вплив). В свою чергу присутність цинку, який є антагоністом свинцю, послаблює його токсичність.

Існує гіпотеза, згідно якої одним з чинників, що призвів до падіння Римської імперії, був свинець. Крім свинцевих водопровідних труб джерелом отруєння була косметика на основі свинцю, свинцеві білила для фарбування приміщень, а ще вино, яке підсолоджували сиропом, пропареним в свинцевому посуді. Подібно до інших важких металів, свинець є складовою різних клітинних ферментів, що згодом втрачають свої функції в організмі. Свинець (як кадмій і ртуть) негативно впливає на реакцію паличок сітківки, що викликає погіршення сутінкового зору і є дуже небезпечним для водіїв автотранспорту.

Близько 75% усього поглиненого свинцю людина одержує, споживаючи рослинні продукти: листяні та стеблові продукти. Свинець, що поглинається листяними овочами, на 95% акумуляє його з повітря і лише на 5% – з ґрунту.

До речовин з високою токсичністю – *екотоксикантів* відносять *діоксини* – поліхлоровані органічні сполуки, що містять ароматичні ядра. Діоксини утворюються внаслідок промислових процесів, а також при виверженні вулканів і при лісових пожежах. Діоксини є побічним продуктом цілого ряду виробничих процесів, включаючи вибілювання целюлози з використанням хлору, при виробництві паперу, виробництві деяких гербіцидів і пестицидів. Викиди діоксинів в навколишнє середовище пов'язані також з роботою сміттєспалювальних установок. Від «оранжевого агента», який містить діоксин, хворіли і гинули американські солдати. При цьому для діоксинів не існує «порогу дії» - інколи одна молекула може ініціювати аномальну клітинну реакцію і запустити механізм руйнування життєво важливих органів. Діоксини відносять до *ксенобіотиків* – речовин чужорідних живій істоті, які не використовуються для вироблення енергії, побудови клітин. Чужорідними можуть бути як органічні, так і неорганічні речовини. Останні відносять до ксенобіотиків лише в тих випадках, коли вони не є необхідними для метаболічних процесів, що забезпечують життєдіяльність клітин, тканин, організму в цілому (наприклад, кадмій, рідкоземельні метали). Термін «ксенобіотики» є досить умовним, оскільки для одних організмів та чи інша речовина може бути природною (алкалоїди для рослин), а для інших – чужорідною (ті ж алкалоїди для тварин). Розширення масштабів синтезу і виробництва різних хімічних сполук призводить до зміни біологічних процесів в ґрунті, водоймах, унаслідок чого виявляється негативний побічний вплив на живі істоти. Потрапляючи в навколишнє середовище в значній кількості ксенобіотики можуть впливати на генетичний апарат організмів, викликати їх загибель, порушувати рівновагу природних процесів у біосфері. Сьогодні в результаті господарської діяльності людини в біосфері циркулює велика кількість ксенобіотиків, більшість з яких мають винятково високу токсичність.

1.1.4. Біогеохімічні цикли елементів

В основі життя лежить обмін речовинами між організмом і навколишнім середовищем. Будь-яка екосистема як складова біосфери є джерелом, необхідним окремому організму як матеріальний ресурс. Від відповідності хімічного складу біосфери вимогам живих організмів залежить життєдіяльність цих істот. На рівні екосистеми і біосфери в цілому відбуваються безупинні фізико-хімічні процеси, що є біохімічними циклами.

Діяльність людського суспільства нині радикально трансформує хімію біосфери.

Існує поняття *біогеохімічного циклу*. Система незамкнута і незворотних колообігів хімічних речовин з неорганічної природи через рослини і тварини в органічну природу зветься *біогеохімічним циклом*. Це повторювальний процес взаємопов'язаного перетворення, переміщення речовин у природі, який має циклічний характер, відбувається за обов'язкової участі живих істот і часто порушується людською діяльністю. Усі речовини на нашій планеті перебувають у процесі біогеохімічного колообігу. Виділяють два основні колообіги: *великий* (геологічний) і *малий* (біотичний). *Великий колообіг* відбувається впродовж сотень чи тисяч мільйонів років. Він полягає в тому, що гірські породи піддаються руйнуванню, вивітрюванню. А продукти вивітрювання, у тому числі і розчинні у воді речовини, зносяться потоками дощової води у світовий океан. Тут вони утворюють осади, морські нашарування. Великі повільні геотектонічні зміни впродовж тривалого часу приводять до того, що накопичені на дні морів і океанів речовини знову повертаються у літосферу. *Малий колообіг* є частиною великого і полягає в тому, що поживні речовини ґрунту акумулюються в рослинах, витрачаються на побудову тканин рослин, забезпечують життєдіяльність самих рослин, а також організмів – *консументів*. Консументи – гетеротрофні та геоцидальні організми, що отримують енергію за рахунок споживання готової органічної речовини. Серед консументів є гетеротрофні (тварини, що живляться рослинною їжею), всеїдні (тварини, що споживають як рослинну, так і тваринну їжу), м'ясоїдні, а також паразити. Кількість видів цієї

групи найбільша – понад 1,5 млн, а їхня маса становить близько $2,3 \cdot 10^8$ т. Будь-який консумент є гетеротрофом, тому що не здатний синтезувати органічні речовини з неорганічних. Редуценти (наприклад, гриби, бактерії гніття) також є гетеротрофами, від консументів їх відрізняє здатність повністю розкласти органічні речовини (білки, вуглеводи, ліпіди та інші) до неорганічних (вуглекислий газ, аміак, сечовина, сірководень), завершуючи колообіг речовин в природі. До головних циклів відносять біогеохімічні цикли вуглецю, води, азоту, фосфору, сірки, біогенних катіонів.

1.1.5. Екологічні нормативи та стандарти якості навколишнього середовища

Система екологічних нормативів включає нормативи екологічної безпеки – гранично допустимі концентрації забруднювальних речовин у наколишньому середовищі, гранично допустимі рівні акустичного, електромагнітного, радіаційного та іншого шкідливого впливу на довкілля, гранично допустимий вміст шкідливих речовин у продуктах харчування, гранично допустимі викиди та скиди у навколишнє середовище забруднювальних хімічних речовин, рівні шкідливого впливу фізичних та біологічних чинників. Згідно з ДСТУ, *забрудненням атмосфери* називається зміна складу атмосфери в результаті наявності у ній домішок. Забруднення *антропогенне* або штучне – це вплив на довкілля, спричинений діяльністю людини, світовим господарством. Речовини, що забруднюють довкілля, можуть бути твердими (промисловий пил), рідкими (стічні води) і газоподібними (викиди промислових газів) й мати шкідливий вплив безпосередньо, після хімічних перетворень або спільно з іншими речовинами. Розрізняють також антропогенні викиди за спрямуванням: атмосферні, водні, ґрунтові, електромагнітні, шумові. Під *домішкою* ДСТУ подає розсіяну в атмосфері речовину, якої не міститься в її постійному складі. Хімічне забруднення зумовлене збільшенням в атмосфері токсичних домішок.

Найпоширенішим екологічним нормативом є *гранично допустима концентрація (ГДК)* – така маса шкідливої

речовини в одиниці об'єму (в мг на 1 м³ повітря, 1 л рідини чи 1 кг твердої речовини) окремих компонентів довкілля, цілодобовий вплив якої на організм людини, тварини і рослини не викликає відхилень у їх функціонуванні протягом усього життя нинішнього та майбутніх поколінь.

Основним критерієм встановлення нормативів ГДК для оцінювання якості атмосферного повітря є обсяг наявних у повітрі забруднювальних речовин на організм людини. Для цього послуговуються двома ГДК – максимально разовою (ГДК_{м.р.}, мг/м³) і середньодобовою (ГДК_{с.д.}, мг/м³).

Максимально разова гранично допустима концентрація (ГДК_{м.р.}, мг/м³) – основна характеристика небезпечності шкідливої речовини, яка встановлюється для попередження рефлекторних реакцій у людини (відчуття запаху, світлової чутливості, біоелектричної активності головного мозку) при короткотривалому впливі атмосферних домішок. ГДК_{м.р.} застосовують при оцінюванні умов праці у забруднених приміщеннях.

Середньодобова гранично допустима концентрація ГДК_{с.д.} – характеристика небезпечності шкідливої речовини встановлена для попередження загальнотоксичного, канцерогенного, мутагенного та інших впливів речовин на людину. Речовини, які оцінюють за цим нормативом, здатні накопичуватися в організмі людини, вони стійкіші до дії шкідливих речовин. Тому ГДК_{м.р.} більші, ніж ГДК_{с.д.}.

ГДК_{м.р.} встановлюють для промислових підприємств, а ГДК_{с.д.} – для зон житлової забудови. Різниця між цими показниками зумовлена тим, що на підприємствах до роботи допускаються здорові люди після медичного огляду.

На основі ГДК інженерні служби розраховують розміри **гранично допустимих викидів** (ГДВ) речовин в атмосфері.

Санітарно-гігієнічне оцінювання якості атмосферного повітря здійснюють, дотримуючись таких вимог: 1) допустимою може бути тільки така концентрація, яка не спричинює прямої або побічної дії на людський організм, не знижує працездатності

і не впливає на настрій, забезпечує оптимальний фізіологічний рівень життя; 2) недопустимі такі концентрації шкідливих речовин, які негативно впливають на рослини, клімат, прозорість атмосфери.

Екологічна ніша людини повинна бути незмінною, тому концентрація забруднювальної речовини повинна бути меншою або дорівнювати ГДК і має дотримуватися у будь-яких місцях перебування людини.

1.2. Екохімія атмосфери

Атмосфера – це повітряна оболонка Землі. Фізико-хімічні перетворення компонентів атмосфери – найважливіший розділ хімії навколишнього середовища. Порівняно з іншими земними оболонками атмосфера має ряд особливостей – високу рухливість, мінливість її компонентів, своєрідність фізико-хімічних процесів. Стан атмосфери визначає тепловий режим поверхні Землі. Озоновий шар атмосфери захищає живі істоти від шкідливого ультрафіолетового випромінювання. Розподіл тепла і вологи в атмосфері – головна причина існування природних зон на Землі.

1.2.1. Склад і будова атмосфери

Повітряна оболонка неоднорідна за своєю будовою, складається з кількох шарів, межі між якими поступово переходять один в одного. Науковці припускають, що її товщина може сягати 100 км. Найнижчий і найщільніший шар повітря, що прилягає до земної поверхні називається *тропосферою*. Це приблизно 80% від усієї маси повітря. Верхня межа – на висоті від 8 км (у полярних широтах) до 18 км (у екваторіальних районах). Температура тропосфери коливається від +40 до -50° С. Нині склад атмосфери перебуває в стані динамічної рівноваги, яка підтримується дією живих істот, геохімічними явищами і господарською діяльністю людини.

Атмосферне повітря – це суміш газів. Основними складовими є азот (78%) і кисень (21%). На решту газів – CO_2 , Ar , Ne , He , Kr , Xe , H_2 припадає лише 1%. «Активними

домішками» є $H_2O, O_3, SO_2, CH_4, NO_2$. Кожний з газів виконує свою функцію. Азот регулює вміст кисню в атмосфері, кисень необхідний усьому живому для дихання, вуглекислий газ – «утеплювач» Землі. Також у повітрі міститься водяна пара і різні тверді домішки: пил, попел від вулканічних вивержень і пожеж, кристалики льоду, морської солі.

Стратосфера розміщується над тропосферою до висоти 55 км, повітря в ній дуже розріджене. В стратосфері знаходиться озоновий шар, що затримує ультрафіолетове випромінювання, яке шкідливе для всього живого.

Мезосфера – третій від земної поверхні шар атмосфери, розташований на висоті 80–90 км. У верхніх шарах мезосфери завершує свій шлях більшість метеоритів, які мали б впасти на Землю.

Термосфера також має малу щільність повітря. Її ще називають йоносферою, тому що складається з йонів. Цей шар відбиває радіохвилі, тут виникають полярні сяйва.

Екзосфера – зовнішня частина земної атмосфери, яка поступово переходить у міжпланетний простір. Цю оболонку ще називають шаром розсіювання газів, тому що її окремі легкі компоненти, долаючи сили земного тяжіння і магнітного поля, необоротно відлітають у космос.

Атмосфера – надзвичайно складна система. Верхні шари атмосфери значною мірою впливають на життя на поверхні Землі. Вони захищають нашу планету від потоку променів і граду часточок високих енергій. Ці процеси, у свою чергу, включають утворення короткоживучих часток з неспареним електроном – **вільних радикалів**: $Cl : Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl \cdot$

1.2.1.1. Вільні радикали в атмосфері. Фотодисоціація

Появу вільних радикалів провокують атмосферні забруднення, надлишок ультрафіолетового випромінювання, радіація, куріння, лікарські засоби, стрес. Тобто джерелом вільних радикалів для живого організму стає практично будь-яка чужорідна дія чи явище, що порушує баланс внутрішньої системи. Основна шкідлива дія вільних радикалів – це

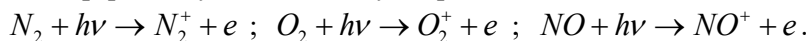
окиснювальний стрес. Вільно-радикальна теорія вважається однією з головних теорій старіння.

Оскільки вільні радикали в організмі мають певні функції, природа передбачила захист від їх надлишкової активності – антиоксидацію. Основні **антиоксиданти** – деякі ферменти (коензим Q10), вітаміни А, С і Е. Антиоксидантною дією відрізняються і гормони – наприклад, мелатонін.

Фотойонізація – йонізація молекул при абсорбції фотонів, енергія яких більша за енергію йонізації. Сонце випускає енергію з різною довжиною хвиль. Сукупність всіх довжин хвиль електромагнітного випромінювання називається **електромагнітним спектром**. Інтервал довжин хвиль від 10^{-1} до 10^{-10} м поділяють на області:

- **УФ** (ультрафіолетову) 10–380 нм;
- **Видиме світло** 380–750 нм;
- **ІЧ (інфрачервону)** 750 - $1 \cdot 10^5$ нм.

Короткохвильове випромінювання в ультрафіолетовій ділянці спектру має високу енергію, що викликає хімічні реакції. Так, фотодисоціація кисню: $O_2 + hv \rightarrow 2O$ відбувається при $\lambda = 242$ нм. Молекули O_2 поглинають більшу частину короткохвильового випромінювання з високою енергією, перш ніж воно досягне нижньої частини атмосфери. На висотах близько 400 км дисоціює 99% молекул кисню. На висоті 130 км вміст O_2 і O однаковий. На менших висотах вміст молекулярного кисню значно більший, ніж атомарного. Енергія дисоціації молекул азоту N_2 ($N \equiv N$) дуже велика, тому розірвати потрійний ковалентний зв'язок можуть тільки фотони з надзвичайно високою енергією і з дуже малою довжиною хвилі λ . Таких фотонів небагато, тому атомарного азоту дуже мало. Фотони, що викликають йонізацію, належать до високочастотної короткохвильової ділянки електромагнітного спектру – ультрафіолетового випромінювання. У верхніх шарах атмосфери відбуваються наступні реакції:



Молекули N_2 , O_2 , NO відфільтровують таким чином велику частину небезпечного (жорсткого) ультрафіолетового

випромінювання на висоті близько 100 км.

1.2.1.2. Колообіг вуглецю. Парниковий ефект

Циклічні процеси колообігу вуглецю мають величезне значення як для глобальної біосфери, так і для її наземних і водних екосистем.

За сучасними оцінками в атмосфері міститься $6,16 \cdot 10^{12}$ т CO_2 . Основне надходження діоксиду вуглецю в атмосферу здійснюється в результаті дихання, горіння і розкладу. Навпаки, основним джерелом кисню – процес фотосинтезу, який відповідальний за основне поглинання CO_2 (біля $6,6 \cdot 10^{10}$ т). Оскільки діоксид вуглецю в певній мірі розчинний у воді, треба враховувати обмін з глобальним океаном. Час існування вуглекислого газу в атмосфері – біля 2 років, що достатньо для відносно рівномірного розподілу цього газу у глобальній атмосфері. В світовому океані разом з наявністю в живих істотах вуглець міститься також у вигляді розчиненої і зваженої органічної речовини та неорганічних сполук, таких як йони HCO_3^- , CO_3^{2-} та у вигляді CO_2 . Кількість вуглекислого газу в океані в 6 разів перевищує його кількість в атмосфері Землі, однак поглинання CO_2 в поверхневих водах океана відбувається повільно, а самі поверхневі води дуже повільно перемішуються з глибинними шарами. Тому поверхневі води океану здатні тільки частково поглинати антропогенний діоксид вуглецю з атмосфери.

В наземних екосистемах найменша кількість вуглецю міститься в живих істотах, більше в мертвій біомасі і ще більше в атмосфері. Біотичний колообіг вуглецю є складовою великого колообігу в зв'язку з життєдіяльністю організмів. CO_2 є сировиною для фотосинтезу рослин і перетворення вуглецю в органічні речовини живих істот (білки, жири, вуглеводи). При диханні організмів CO_2 повертається в атмосферу. Значна частина вуглецю накопичується у вигляді мертвої органіки і переходить у викопний стан.

Вуглекислий газ поглинається з тропосфери рослинами. З рослин вуглець потрапляє до організму тварин і людини, а потім

під час гниття тваринних та рослинних субстратів – до ґрунту і у вигляді CO_2 – до атмосфери. Усі зелені рослини Землі щорічно витягують із атмосфери до 300 млрд т вуглекислого газу (100 млрд т вуглецю), що приблизно збігається із підсумковим надходженням цього газу до атмосфери від різних джерел – дихання живих істот, промисловості, транспорту тощо.

Рослинні організми, особливо нижчі мікроорганізми, морський фітопланктон, завдяки винятковій швидкості розмноження, виробляють на рік близько $1,5 \cdot 10^7$ т вуглецю у вигляді органічної маси. В остаточному підсумку органічна речовина внаслідок дихання організмів, розкладу їхніх трупів, гниття та горіння перетворюються на вуглекислий газ або відкладається у вигляді гумусу, торфу, які в свою чергу, дають початок утворенню кам'яного вугілля, нафти, горючих газів. Біологічний цикл вуглецю закінчується або поверненням в атмосферу у вигляді CO_2 або відкладанням у вигляді вугілля і нафти. Поклади кам'яного чи вугільного торфу є продуктами процесів фотосинтезу рослин минулих геологічних епох. Основна маса вуглецю біосфери зосереджена в карбонатних породах на дні океану (вапняки) – $1,3 \cdot 10^{16}$ т, у кристалічних породах – $1,0 \cdot 10^{16}$ т, у кам'яному вугіллі і нафті – $3,4 \cdot 10^{15}$ т. Саме цей вуглець бере участь у повільному геологічному колообігу.

Сонячну енергію, акумульовану у викопному паливі, людство інтенсивно вивільнює під час його спалювання, при цьому вуглекислий газ надходить в атмосферу. Надходження CO_2 в атмосферу в результаті спалювання енергоносіїв призводить до глобальних порушень у біосфері – порушення теплового балансу. За останнє сторіччя вміст CO_2 в атмосфері збільшився на 10%. У результаті цього температура Землі може зростати. До підвищення температури може привести і збільшення концентрації в тропосфері таких *парникових газів* газів як O_3 , CH_4 , N_2O , SO_2 , SF_6 , а також фреонів (CCl_2F_2). Парникові гази здатні поглинати теплове випромінювання планети і хмар (інфрачервона радіація) і відбивати його назад, додатково розігрюючи планетарну атмосферу.

Парниковий ефект – це підвищення температури поверхні Землі внаслідок нагрівання нижніх шарів атмосфери скупченням парникових газів. В результаті температура повітря більша, ніж має бути, а це може призвести до незворотних наслідків, таких як кліматичні зміни, глобальне потепління. Найбільшу роль у парниковому ефекті на Землі відіграє водяна пара, вміст якої в атмосфері становить близько 1% за об'ємом. Водяна пара поглинає випромінювання в діапазоні довжин хвиль 5–7 мкм і більше 14 мкм, CO₂ – в діапазоні 4–5 мкм і більше 12 мкм. Зона довжин хвиль 8-11 мкм не поглинається цими компонентами і є майже прозорою для випромінювання Землі. Цю зону довжин хвиль називають «вікном прозорості» атмосфери, порівнюючи його з відкритою кватиркою, через яку безперешкодно здійснюється відведення теплової енергії в навколишній простір.

Наразі збільшення кількості парникових газів саме по собі не є критичним, проблему створюють зростаючі темпи їх збільшення, а також енергетичне і теплове забруднення людством. Навіть повний перехід на відновлювані джерела енергії не вирішить проблему глобального потепління повністю, адже велика кількість пасовищ, що постачають в атмосферу метан, та хімічні викиди інших сполук продовжать наносити шкоду довкіллю.

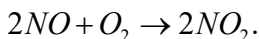
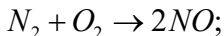
1.2.1.3. Джерела забруднення атмосфери

Джерела забруднення атмосфери можуть бути природними (пилі бурі, виверження вулканів, лісові пожежі, вивітрювання гірських порід, розкладання живих істот) і штучними (антропогенними) (промислові підприємства, транспорт, теплоенергетика, сільське господарство). Вони розрізняються також за потужністю викиду (потужні, великі, дрібні), температурою викидних газів (гарячі й холодні). За агрегатним станом усі забруднювальні речовини поділяють на тверді, рідкі та газоподібні. Саме газоподібні забруднювачі становлять 90% загальної маси речовин, що надходять в атмосферу. Забруднення атмосфери неодинакове по регіонах. В індустріально розвинутих районах воно може бути в тисячу

разів більшим за середньопланетарне значення. Лише при спалюванні вугілля в атмосферу щороку потрапляє близько 120 млн т попелу, а разом з іншими видами пилу – до 300 млн т. За приблизними підрахунками в атмосферу за останні 100 років надійшло 1,5 млн т арсену, 1 млн т нікелю, 900 тис. т чадного газу CO.

Найбільш поширені викиди промисловості – зола, пил, цинк оксид, діоксид сірки, сірководень, меркаптан, альдегіди, вуглеводні, смоли, оксиди азоту (NO, NO₂), аміак, озон, оксиди вуглецю (CO, CO₂), фтороводень, хлороводень, радіоактивні гази й аерозолі.

Одним з найбільш шкідливих забруднювачів повітря є чадний газ, значна частина якого утворюється в результаті роботи транспорту. Головним джерелом CO є автомобіль. Дія двигуна внутрішнього згоряння заснована на спалюванні суміші рідкого палива з повітрям (1 : 15). Більша частина палива при згорянні утворює CO₂, але частина згоряє не повністю, утворюючи CO. Крім того, азот повітря в умовах роботи двигуна взаємодіє з киснем, утворюючи оксиди азоту:



Склад забруднень змінюється при різних режимах роботи автомобільного двигуна. Майже всі складові вихлопних газів автомобілей шкідливі для людського організму, а оксиди азоту ще беруть активну участь у створенні фотохімічного смогу.

Найбільшу загрозу для людства становить забруднення атмосфери радіоактивними речовинами. Ця проблема виникла в 1945 році після вибуху двох атомних бомб, скинутих на японські міста Хіросиму і Нагасаки. Радіоактивні викиди трапляються під час аварій на АЕС.

1.2.1.4. Фотохімічний смог. Кислотні дощі

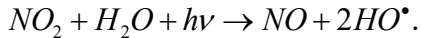
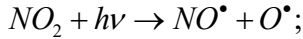
Постійним джерелом надходження сірководню та діоксиду сірки в атмосферу є вулканічна діяльність. У викидах підприємств знаходиться велика кількість сполук сірки у вигляді SO₂, SO₃, H₂S, CS₂. Найпоширенішим є діоксид сірки,

який випадає під час спалювання сульфуровмісного палива або при переробці руд, що містять сірку.

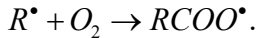
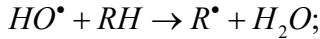
Діоксид сірки перебуває в атмосфері від кількох годин до кількох днів, залежно від вологості та інших умов. Однак встановлено, що SO_2 з вивержених вулканів утворює у вологому повітрі сульфітну кислоту, яка циркулює навколо Землі в стратосфері до року і більше. SO_2 у сполученні з парами води (туман) є головним компонентом так званого сульфітного **смогу** (смог лондонського типу). Димовий смог (лондонського типу) формується при вологості повітря близько 100%, температурі 0°C , тривалій штильовій погоді та високій концентрації продуктів спалювання твердого і рідкого палива (SO_2 , CO , сажа). Цей здавна відомий смог впродовж п'яти минулих століть був важливою проблемою великих міст, де часто спричинював загибель людей. У наш час основною загрозою для життя містян становить фотохімічний смог. **Фотохімічні смоги** – це сильне забруднення атмосферного повітря продуктами фотохімічних реакцій, які утворюються внаслідок взаємодії складових викидів автотранспорту та промисловості при опроміненні ультрафіолетовою радіацією. Умовами для виникнення фотохімічного смогу є сонячне світло і температурна інверсія, коли холодний нижній шар повітря прикритий зверху теплим шаром. Ідеальні умови для утворення фотохімічного смогу існують в Лос-Анджелесі. Одночасна робота декількох мільйонів автомобілів створює вихідні речовини для ланцюгу реакцій, що утворюють фотохімічний смог.

Діоксид азоту NO_2 , який утворюється в двигунах внутрішнього згорання, це буро-червоний газ із неприємним гострим запахом. Він подразнює очі, викликає запалення легенів, емфізему. З водою він дає суміш нітратної та нітритної кислот: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$.

Природною причиною фотохімічних смогів є електричні розряди гроз та бактеріальний розклад нітрогеновмісних речовин. NO_2 з викидів автомобілів зі сходом сонця поглинає сонячне світло та фотолізується:



Гідроксид-радикал – найагресивніша частинка тропосфери. Автомобілі викидають недопалені вуглеводні, що далі окиснюються:

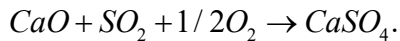


Цей ланцюг перетворень за участю вільних радикалів є основою для утворення смогу.

У результаті забруднення атмосфери діоксидом сірки і оксидами азоту відбувається утворення сульфатної і нітратної кислот, що випадають на Землю з опадами. Кислотність дощової води розчиненням CO_2 складає $pH = 5,6$, кислих дощів $pH = 2,3$ (кислотність лимонного соку). Такі опади шкідливі щодо водойм, ґрунту, призводять до руйнування споруд із мармуру і бетону. Щорічно з опадами випадають мільйони тонн кислот, що веде до радикальної зміни природного середовища. Часточки сульфатів $0,1-1$ мкм в атмосфері розсіюють світло, погіршуючи видимість за умов підвищеної вологості та гігроскопічності сульфатів та гідрогенсульфатів амонію.

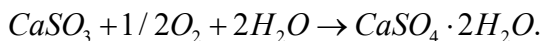
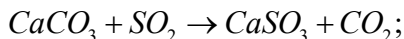
Антропогенні викиди сірки зараз намагаються контролювати. Так, в тепловій енергетиці застосовують спалювання в киплячому стані. Перегріте повітря проганяють через шар пилоподібного вугілля, внаслідок чого утворюється подібна до рідини суспензія, досягається рівномірне згоряння й утворюється значно менше CO .

За іншим методом в киплячий шар вкраплюється вапняк:



Недопалене вугілля відділяють у центрифужному циклоні і повертають до киплячого шару спалювання.

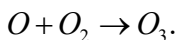
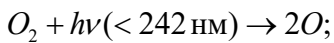
Десульфування викидного газу відбувається також при пропусканні його через водну суспензію вапняку:



Продукт може бути використаний як гіпс для будівництва. Таким чином знешкоджують до 90% сполук сірки. Одночасно викиди NO знижують на 50% шляхом контролю умов згорання.

1.2.1.5. Озоновий екран

Забруднене автомобільними вихлопними газами повітря містить вуглеводи. Кисень і озон реагують з ними за вільнорадикальним механізмом з утворенням різноманітних органічних сполук. Поява вільних радикалів можлива в умовах роботи автомобільних двигунів, а також вони можуть виникати в реакціях з атомарним киснем. Продуктами цих реакцій є альдегіди, кетони, пероксиди. Одночасно зростає концентрація O_3 , тому що існуючого NO недостатньо для розкладу озону $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, який синтезується у фотохімічних реакціях:



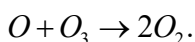
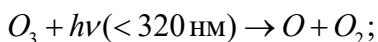
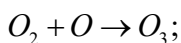
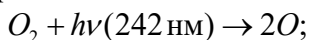
Озон і органічні речовини у повітрі мають подразнюючий вплив на організм людини. Одним з найбільш сильних подразнювачів є пероксиацетилнітрат, який у великих кількостях знаходиться у фотохімічному смозі. Пероксиацетилнітрат (ПАН) $\text{CH}_3\text{COO}-\text{OO}-\text{NO}_2$ та альдегіди є сльозогінними сполуками. Озон викликає кашель, чхання та подразнення респіраторної системи, викликає швидке старіння гуми, знижує міцність тканин разом з їх знебарвленням, частинки аерозолу знижують врожаї рослин.

ПАН у разі контакту з дощовою водою гідролізує до пероксиду водню, оцтової і нітратної кислот – усі ці сполуки відомі як особливо небезпечні.

Молекули озону здатні поглинати фотони з довжиною хвилі 200–310 нм, що дуже важливо для людей. «Озоновий екран» захищає життя на Землі від згубного впливу випромінювання. Теорія Чепмена описує, як сонячне світло

перетворює різні форми кисню з одної в іншу, пояснює, чому найвищий вміст озону реалізується в шарі між 15 і 50 км. Назва «**озоновий шар (екран)**» введена цим автором. Озоновий екран – шар атмосфери (стратосфери), у межах якого концентрація молекул озону у 10 разів вища, ніж біля поверхні Землі. Завдяки високій концентрації озону тут інтенсивно поглинається УФ частина сонячної радіації, тому озоновий екран має виняткове значення для збереження життя на Землі, перешкоджає потраплянню на поверхню планети короткохвильового ультрафіолетового випромінювання, згубного для живих істот.

Нижче наведені рівняння, які є загальним результатом перетворення УФ-випромінювання Сонця в теплову енергію:



Озоновий цикл забезпечує підвищення температури в стратосфері. Каталізаторами руйнування озону є радикали, які активно утворюються, наприклад, з фреонів. Крім того, озоновий шар руйнують ядерні вибухи, надзвуківі літаки, спалювання палива у промисловості і на транспорті.

1.3. Екохімія гідросфери

Гідросфера – водяна оболонка Землі, до складу якої входять океани, моря, озера, річки, підземні води, різні снігові покриви і льодовики. Прийнято ділити гідросферу на Світовий океан, поверхневі і підземні води. Світовий океан містить 1370323 тис. км³ води, що складає 93,96% загального об'єму гідросфери. В гідросфері постійно відбуваються фізичні, хімічні та біологічні процеси. **Природні води** – сукупність поверхневих і підземних вод, які мають природне живлення. Природні води взаємодіють у колообігу вод на планеті. У природному стані вода є складною гетерогенною системою, що містить грубодисперсні та колоїдні частинки, розчинені гази, мінеральні та органічні речовини.

1.3.1. Властивості води. Склад природних вод

1.3.1.1. Вода як хімічна сполука. Будова молекул води

Молекула води складається з двох атомів водню і одного атома кисню. Для складу води характерний такий масовий вміст елементів: водню 11,11% і кисню 88,89%.

Молекула води має кутову будову. Ядра атомів водню розташовані по кутах основи трикутника, в вершині якого знаходиться ядро атома кисню.

Електронна формула атома кисню $8\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$. З шести електронів, які складають зовнішній електронний шар атома кисню, в молекулі води два неспарені електрони утворюють два ковалентні зв'язки O–H, а чотири електрони утворюють дві неподілені електронні пари. Електрони, що утворюють зв'язки O–H, зміщені до більш електронегативного атома кисню, в результаті чого атоми водню набувають ефективних додатніх зарядів. Атом кисню в молекулі води знаходиться в стані sp^3 -гібридації. Валентний кут НОН ($104,3^\circ$) близький до тетрадричного ($109,5^\circ$). Неподілені електронні пари, які знаходяться на гібридних sp^3 – орбіталях, зміщені відносно ядра атома кисню і утворюють два негативні полюси (рис. 1.1).

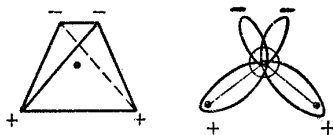


Рис. 1.1. Схема будови молекули води

Внаслідок того, що поблизу ядер атомів водню утворюється надлишок додатнього заряду і молекула води має кутову будову, тому вона полярна. Полярні молекули характеризуються дипольним моментом μ . Для води дипольний момент $\mu = 6 \cdot 10^{-28}$ Кл · м. Завдяки великому значенню дипольного моменту між молекулами води відбувається сильна взаємодія утворення водневих зв'язків між атомом кисню однієї молекули води і атомом водню іншої молекули води.

В рідкій воді відбувається асоціація молекул, тобто сполучення їх у складніші агрегати. Асоціація молекул води спричинена, головним чином, утворенням між ними водневих зв'язків (рис. 1.2).

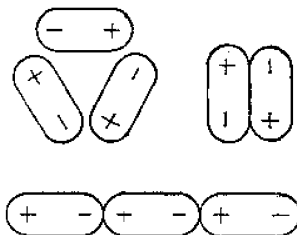


Рис. 1.2. Асоціація молекул води

Кожна молекула води в твердій фазі може утворити чотири водневих зв'язки: два зв'язки виникають при взаємодії неподілених електронних пар атома кисню з атомами водню сусідніх молекул води і два водневих зв'язки – дають атоми водню, що взаємодіють з атомами кисню двох інших молекул води (рис. 1.3). Довжина водневого зв'язку O...H змінюється в межах від 0,14 до 0,2 нм. Енергія його становить 17–33 кДж/моль.

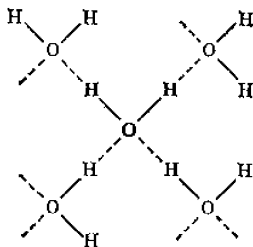


Рис. 1.3. Схема утворення водневих зв'язків

Утворення водневих зв'язків призводить до такого розміщення молекул води, коли вони стикаються одна з одною своїми різнойменними полюсами. Молекули води утворюють шари, причому кожна з них зв'язана з трьома молекулами, що належать до того самого шару, і з однією – з сусіднього шару (рис. 1.4).

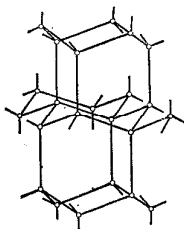


Рис. 1.4. Схема структури льоду

1.3.1.2. Внутрішня будова та властивості води у вільному стані

Єдиної теорії, яка б пояснювала структуру рідкої води, не існує. В основі багатьох моделей рідка вода розглядається як кристалічна речовина (рідкі кристали). Вважають, що при плавленні льоду його ґратка частково руйнується і ці порожнини заповнюються молекулами води, що звільнились. Густина рідкої води в зв'язку з цим збільшується. При 0° С (273,15К) рідка вода перетворюється у лід. Для води характерне існування декількох поліморфних форм льоду. При звичайних умовах стійким є лід, який має гексагональну структуру.

Дані рентгеноструктурного аналізу підтверджують, що в кристалі льоду, який має молекулярну кристалічну ґратку, кожна молекула води тетраедрично оточена чотирма молекулами, які утворюють з нею водневі зв'язки. Таке сполучення молекул води призводить до утворення порожнин у кристалічній ґратці льоду. Ця структура пояснює аномальну малу густину води в твердому стані.

Водяна пара складається, головним чином, з одиночних молекул води, але в ній зустрічаються і асоційовані молекули (ди- та тримери).

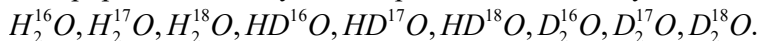
Така структура пояснює аномальну малу густину води в твердому стані.

1.3.1.3. Ізотопний склад води

Як відомо, вода – це сполука кисню з воднем. Обидва ці елементи мають по декілька ізотопів. Для водню відомі три

ізотопи: протій ^1H , дейтерій ^2H та тритій ^3H (утворюється при ядерних розпадах). Вміст $^2\text{H(D)}$ в природній суміші ізотопів водню складає 0,014–0,015% (мас.). Для кисню також відомі три ізотопи з масовими числами 16, 17 та 18. Співвідношення їх в природній суміші ізотопів таке: 2670 : 1 : 5.

Природна вода є сумішшю різних видів молекул:



Вода, склад якої виражений трьома останніми формулами, називається *важкою водою*, а вода, до складу якої входить тритій, – *надважка вода* T_2O .

Важка вода утворюється при тривалому електролізі природної води.

1.3.1.4. Фізичні властивості води

Загальні запаси води на Землі становлять $1,4 \cdot 10^9$ км³. Саме аномальні властивості води підтримують життя на Землі. Чиста вода – це безбарвна (в тонкому шарі) або голубувато-зелена (в товстому шарі) прозора рідина, яка не має смаку та запаху.

Маса 1 мл очищеної річкової води прийнята за одиницю і називається грамом.

Температура замерзання чистої води приймається за 0° стоградусної термометричної шкали, температура кипіння при нормальному тиску відмічається значенням 100°.

Хімічно чиста вода має ряд властивостей, які відрізняють її від інших природних тіл. Ці особливі властивості відомі під назвою *аномальні властивості води*.

При нагріванні від 0° до 4° С об'єм води не збільшується, а зменшується, і максимальна густина її досягається не в точці замерзання (0° С), а при 4° С (точніше 3,98° С). Вода при замерзанні розширюється, а не стискається, як усі інші тіла, густина її зменшується. В твердому стані, внаслідок утворення тетраедричних комплексів з ажурною упаковкою, розташування молекул води менш щільне, ніж в рідкій фазі, тобто вони займають більший об'єм. При замерзанні води відбувається збільшення об'єму приблизно на 10%. При плавленні льоду

частина комплексів руйнується. У воді поряд з ділянками, які мають структуру, аналогічну кристалічній ґратці льоду, з'являються одиночні молекули.

Порушення регулярної структури супроводжується підвищенням густини і зменшенням об'єму, тому що одиночні молекули води заповнюють порожнини, які збереглися в ділянках з льодоподібною структурою. З підвищенням температури діють два чинники: теплове розширення та порушення регулярної структури льоду.

При 4°C ці два чинники однакові за абсолютною величиною, але протилежні за напрямленістю дії. При подальшому підвищенні температури дія другого чинника знижується, і густина води зменшується. Той факт, що лід легший за воду, має велике значення в природі. Поверхневий шар води у водоймах охолоджується до $+4^{\circ}\text{C}$ і як більш важкий опускається на дно. В результаті цього замерзання води починається з поверхні, а не з дна. Вода має максимальну теплопровідність (коефіцієнт теплопровідності при 20°C дорівнює $0,603 \text{ Вт} / \text{м} \cdot \text{град.}$) в порівнянні з іншими рідкими та твердими речовинами. Теплоємність води вища ніж у всіх твердих і рідких речовин. Завдяки цьому океани згладжують коливання температури і перепад температур від екватора до полюса у Світовому океані становить усього 30°C .

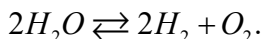
Вода має найбільшу теплоту випаровування та теплоту плавлення. Причина цього явища: міжмолекулярна взаємодія за рахунок водневих зв'язків. Завдяки цьому згладжуються сезонні переходи, є весна і осінь. Порівняно легко нагріваючись або охолоджуючись до 0°C , вода, сніг і лід для переходу в інший агрегатний стан потребують значних витрат енергії, тому ці переходи розтягуються в часі. Висока ентальпія випаровування призводить до того, що велика частина сонячної енергії, яка досягає Землі, витрачається на випаровування води, перешкоджаючи перегріву її поверхні. При конденсації водяної пари відбувається виділення цієї енергії, що може викликати ураганні вітри. З усіх рідин, за винятком ртуті, вода має максимальний поверхневий натяг. Ця властивість води має велике значення для перебігу фізичних та біохімічних процесів.

Високий поверхневий натяг призводить до формування хвиль на поверхні води вже навіть при слабкому вітрі. У результаті різко зростає площа поверхні і інтенсифікуються процеси теплообміну між атмосферою і гідросферою. З високим поверхневим натягом води пов'язані й капілярні сили, завдяки дії яких вода здатна підійматися на висоту до 10–12 м вище рівня ґрунтових вод. Вода має максимальну діелектричну сталу (81 при 18° С). Завдяки цьому у воді дисоціюють на йони речовини з йонною та полярною структурою.

Вода також є універсальним розчинником, в тому числі багатьох мінералів. Тому у природі немає хімічно чистої води, людина завжди має справу з розчинами. Навіть найчистіші атмосферні опади над Антарктидою містять до 5 мг/л розчинених солей. А вміст солей у дощовій воді в районах з інтенсивною вулканічною діяльністю сягає 1000 мг/л.

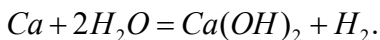
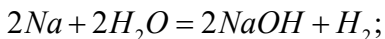
1.3.1.5. Хімічні властивості води

1. При температурі вище 1000° С водяна пара розкладається на водень та кисень:

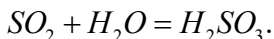
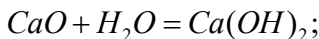


Навіть при $t^\circ = 2000^\circ$ С ступінь термічної дисоціації лише 2%.

2. Лужні та лужноземельні метали взаємодіють з водою з виділенням водню:

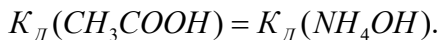


3. Реагує з оксидами металів та неметалів:



4. Реагує з солями – відбувається гідроліз:





5. Вода може сполучатись з деякими речовинами, які за звичайних умов знаходяться в газоподібному стані, утворюючи так звані гідрати газів. Наприклад, $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

Вони утворюють кристали при температурах від 0°C до 24°C (звичайно, при підвищеному тиску відповідного газу). Такі сполуки виникають в результаті заповнення молекулами газу («гостя») міжмолекулярних порожнин, які є в структурі води («господар»). Вони мають назву клатратів.

В клатратних сполуках між молекулами «гостя» і «господаря» утворюються лише слабкі міжмолекулярні зв'язки, тому клатрати – нетривкі сполуки, які можуть існувати при відносно низьких температурах.

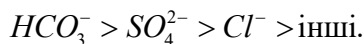
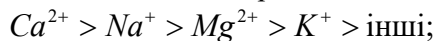
Клатрати використовують для розділення вуглеводнів та благородних газів. Утворення та руйнування клатратів газів (пропану та деяких інших) успішно використовується для знесолення води. Нагнітаючи в солону воду при підвищеному тиску відповідний газ, одержують льодоподібні кристали клатратів, солі залишаються в розчині. Масу кристалів відділяють від розчину і промивають. При підвищенні температури або зниженні тиску клатрати розкладаються, утворюючи прісну воду і вихідний газ, який знову використовують для одержання клатратів.

1.3.1.6. Хімічний склад природних вод

До складу природних вод входять такі групи компонентів:

1. Основні йони (головні йони) – K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Основні йони у прісних водах становлять до 95% усіх солей, а у високомінеральних водах понад 99%. Тому суму основних йонів ототожнюють з поняттям **мінералізації води**.

У річковій воді найбільш поширені:



Залежно від мінералізації природні води поділяють на прісні (до 1 г/л), солонуваті (1–10 г/л), солоні (10–50 г/л) та розсоли (понад 50 г/л). Солоність природних вод визначають у **Проміле** (‰). Проміле – одна тисячна частина якої-небудь величини. $1^0/_{00} = 0,001 = 0,1\%$. Середня солоність Світового океану становить $35^0/_{00}$ (г/л), а Мертвого моря – понад $300^0/_{00}$. В Україні прісними є річкові води, за винятком малих річок степової зони, в яких мінералізація може сягати 3 г/л. Озера є з прісною водою (наприклад, Шацькі озера) та з розсалом – озеро Сасак у Криму. Середня солоність Чорного моря $18^0/_{00}$, Азовського – $14^0/_{00}$.

2. Розчинені гази – кисень (O_2), азот (N_2), сірководень (H_2S), вуглекислий газ (CO_2) тощо.

3. Біогенні речовини – NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} та ін.

4. Органічні речовини – різноманітні сполуки, які належать до органічних кислот, естерів, фенолів, гумусових речовин, нітрогеновмісних сполук (білки, амінокислоти, аміни) та багатьох інших.

5. Мікроелементи – Cu , Zn , Ni , Co , а також деякі інші компоненти, які містяться у водах в невеликих кількостях – <1 мг/л.

6. Радіоактивні елементи (^{90}Sr , ^{137}Cs та ін.).

7. Специфічні забруднювальні речовини (пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини, нафтопродукти та ін.).

Крім перерахованих компонентів, склад природної води має ще якісні характеристики: твердість, лужність, окисність, агресивність. Ці властивості обумовлені не одним, а сукупністю декількох компонентів складу води.

1.3.2. Якісні характеристики води

1.3.2.1. Розчинний у воді кисень та біохімічне споживання кисню

Для нормального перебігу процесу самоочищення насамперед необхідна наявність у водоймі запасу розчиненого кисню. Хімічне чи бактеріальне окиснення органічних речовин

призводить до зниження концентрації розчиненого у воді кисню (1 л води містить усього 8–9 мг розчиненого кисню, 1 л повітря – 210 мг). Вплив деоксигенувальних (тих, що знижують вміст кисню) агентів виражається заміною нормальної флори і фауни водойм примітивною, пристосованою до існування в анаеробних умовах.

Органічні речовини під час взаємодії з розчиненим киснем окиснюються до вуглекислого газу і води зі споживанням різної кількості кисню, тому введено узагальнений показник, що дає змогу оцінити сумарну кількість забруднень у воді за поглинанням кисню. Таким показником є **біохімічне споживання кисню (БСК)**, рівне кількості кисню, що поглинається при окисненні конкретної речовини у визначений проміжок часу. БСК виражається в міліграмах потрібного кисню на один грам речовини, що окиснюється, в розчинах – у міліграмах потрібного кисню на 1 л розчину. Залежно від часу, за який визначається БСК, розрізняють БСК₅ (п'ятидобове), БСК₂₀ (двадцятидобове), БСК_{повне} (повне, коли окиснення закінчується). За нормами БСК_{повне} не повинно перевищувати у водоймах рибогосподарського призначення I категорії 3 мг О₂/л, інших категорій – 6 мг О₂/л. БСК промислових стоків становить 200–3000 мг О₂/л.

Поряд із БСК встановлено показник **хімічного споживання кисню (ХСК)** – кількість кисню, яка необхідна для повного окиснення органічних і мінеральних речовин, що містяться у пробі воді, під дією окиснювачів; виражається у мг атомарного кисню на літр. Вода вважається придатною для господарських потреб, якщо ХСК < 0,3 мгО/л.

1.3.2.2. Твердість води

Твердість води зумовлена наявністю в ній йонів кальцію та магнію. В природних умовах солі надходять у воду внаслідок взаємодії розчиненого у ній діоксиду вуглецю СО₂ з карбонатними мінералами (доломітами, вапняками) і хімічного вивітрювання та розчинення гірських порід. Джерелом кальцію та магнію є також стічні води силікатної, металургійної та хімічної промисловості, поверхневий стік із

сільськогосподарських угідь, які оброблялись мінеральними добривами, що містять кальцій.

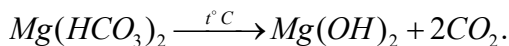
Катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} і важких металів обумовлюють твердість води. Але у зв'язку з тим, що в природних водах переважають йони Ca^{2+} і Mg^{2+} , загальна твердість води може бути охарактеризована сумою концентрацій йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} .

В нашій країні твердість виражають сумою ммоль-екв йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , які містяться в 1 л води. Один ммоль-екв/л відповідає вмісту у воді 20,04 мг/л Ca^{2+} або 12,156 мг/л Mg^{2+} .

У воді йони Ca^{2+} і Mg^{2+} можуть бути зв'язані з різними аніонами (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- тощо).

Твердість, зумовлену наявністю кальцій і магній гідрокарбонатів, називають **карбонатною**, а твердість, зумовлену наявністю сульфатів та хлоридів Ca^{2+} і Mg^{2+} , називають **некарбонатною**.

При тривалому кип'ятінні води з карбонатною твердістю в ній з'являється осад:



Твердість, яка усувається при кип'ятінні, називають **тимчасовою твердістю**.

Треба розрізняти карбонатну і тимчасову твердість. При кип'ятінні у воді залишається деяка кількість йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} . Різниця між карбонатною і тимчасовою твердістю характеризує **залишкову твердість** води.

Твердість, яка залишається після кип'ятіння, називають **постійною**. Постійна твердість води обумовлена наявністю в ній сульфатів і хлоридів кальцію і магнію.

Серед природних вод найм'якшими є дощові води. У річкових водах твердість, крім складу гірських порід, які контактують з водами, залежить від кліматичних чинників. Якнайменше значення твердості річкової води спостерігається в період паводка.

За величиною загальної твердості природні води за О. А. Алекінім поділяють на 5 груп (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Класифікація природних вод за величиною твердості

Твердість, ммоль-екв/л	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

Найбільш м'які води – це води атмосферних опадів, які мають твердість 70–100 мікромоль-екв/л. Твердість підземних вод визначається складом контактуючих з ними порід. Так, ґрунтові води Донбасу, які формуються під дією крейдяних та доломітових порід, є дуже твердими (18–20 ммоль-екв/л), а ґрунтові води Криму – дуже м'які, тому що вони омивають важкорозчинні гранітні породи.

Твердість вод морів значно вища. Так, вода Чорного моря має загальну твердість 65,5 ммоль-екв/л. Середнє значення твердості світового океану – 130,5 ммоль-екв/л.

Загальна твердість питної води за Державним стандартом 2874-82 може бути не >7 ммоль-екв/л.

Присутність у воді значної кількості солей кальцію і магнію робить воду непридатною для господарсько-побутового водопостачання. Їх наявність спричиняє:

- непродуктивну витрату мила;
- зношення тканин при пранні;
- посилення корозії парових котлів:



- відкладання накипу на поверхні теплообмінних апаратів.

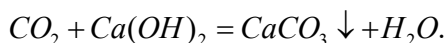
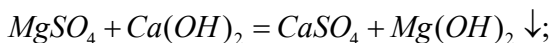
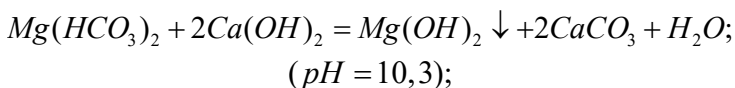
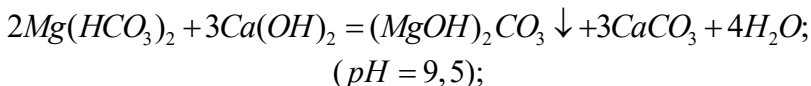
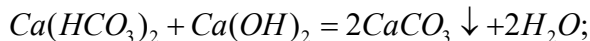
Видалення з води солей кальцію і магнію називають **водопом'якшенням**.

Для водопом'якшення застосовують методи осадження та йонного обміну.

Методи осадження поділяють на термічний і реагентний. При застосуванні термічного методу воду кип'ятять.

При застосуванні реagentного методу до води додають різні реagentи. Найчастіше це вапно і сода, розчинні фосфати.

Вапнування води:

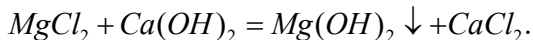
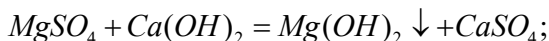
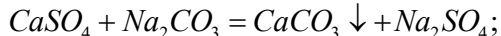


Вапнування застосовують, коли $T_{КАРБ.} > 1,5$ ммоль-екв/л.

Вапняно-содовий метод пом'якшення води.

Знижується і карбонатна, і некарбонатна твердість.

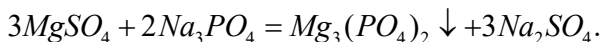
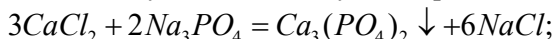
Відбуваються реакції, розглянуті вище, а також:



Фосфатний метод

Як реagent використовують найчастіше $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

Реакції, які відбуваються, описуються рівняннями:



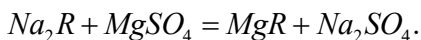
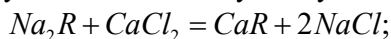
Ступінь фосфатного пом'якшення досягає 20–40 мікромоль-екв/л. Цей метод застосовують з метою підготовки води для парових котлів. Процес фосфатного пом'якшення з метою отримання води з малою залишковою твердістю проводять при температурі вище 100 градусів.

Метод йонного обміну

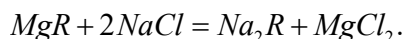
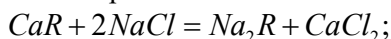
Природні, штучні і синтетичні матеріали, які можуть обмінювати йони, що входять до їх складу, на йони, які містяться в розчині, називаються **йонітами**.

Йоніти, які обмінюють катіони, називають **катіонітами**, а ті, що обмінюють аніони – **аніонітами**. Катіоніти за хімічною природою – полімерні кислоти або їх солі. Аніоніти – полімерні основи або їх солі. При обробці води застосовують найчастіше катіоніт універсальний КУ-2-8 – сульфований співполімер стирену з 8% дивінілбенzenом і аніоніт АН-22, який містить слабкоосновні аміногрупи.

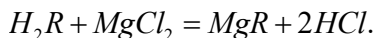
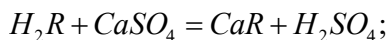
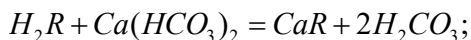
При застосуванні Na-катіоніту відбуваються такі реакції:



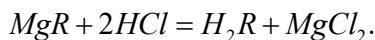
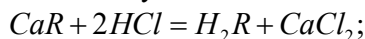
Для регенерації через відпрацьований катіоніт пропускають 5–10%-ний розчин NaCl:



Для води з карбонатною твердістю < 1 ммоль-екв/л застосовують пом'якшення з допомогою H-катіоніту. Потім воду нейтралізують натрій гідроксидом. Регенерують 5%-вим розчином HCl або H₂SO₄.



Регенерація H-катіоніту:



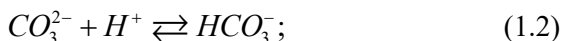
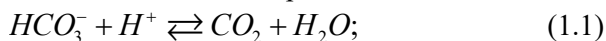
Для визначення твердості води, а також кількості реагенту для її пом'якшення користуються формулою:

$$T = \frac{m}{M_E \cdot V_{H_2O}} \cdot 1000 \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де T – твердість води, m – маса речовини, що обумовлює твердість, або маса речовини для усунення твердості, г; M_E – молярна маса еквівалента речовини, що обумовлює твердість або застосовується для її усунення, г/моль; V_{H_2O} – об’єм води, л.

1.3.2.3. Лужність природних вод

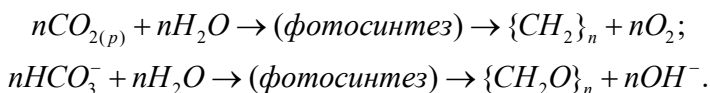
Однією з найважливіших особливостей більшості природних вод є здатність нейтралізувати йони H^+ (HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-). Ця здатність називається *лужністю води* і визначається при титруванні проби води сильною кислотою, зазвичай HCl , у присутності фенолфталеїну (рН переходу забарвлення 8,3) і потім метилоранжу (рН переходу забарвлення 4,5). Головні хімічні реакції, що відбуваються у водоймах при нейтралізації H^+ , можна подати такими рівняннями:



При експериментальному визначенні лужності до рН 8,3 відбуваються реакції (1.2) і (1.3). Витрачена при цьому кількість кислоти відповідає карбонатній лужності води. При титруванні проби далі до рН 4,5 зв’язуються всі гідрогенкарбонат-йони.

$L = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$, де L – загальна лужність води.

Величина лужності природних вод має велике значення і з погляду фотосинтезу, що відбувається у водоймах. У спрощеному вигляді процес фотосинтезу може бути поданий так:



Отже, при зв’язуванні вуглецю при синтезі органічних сполук за відсутності додаткового надходження CO_2 рН підіймається до 10 і вище. Такі високі значення рН, як і закиснення, негативно позначаються на розвитку водних

екосистем. При $pH > 10$ вода є згубною для всіх риб. За відсутності процесів розчинення або осадження лужність води залишається незмінною. Максимальна продуктивність води припадає на pH між 6,5 і 8,5.

1.3.2.4. Окисно-відновні процеси в гідросфері

Стан окиснення елемента є дуже важливим з погляду токсичності відповідної сполуки в довкіллі та її рухливості в оборотних циклах, включаючи біосферу. Так, метилртуть є набагато токсичнішою за металічну ртуть. Найвищий ступінь токсичності серед усіх форм хрому має йон CrO_4^{2-} .

У природній воді значення окисно-відновного потенціалу Eh коливається від -400 до +700 мВ і визначається всією сукупністю окисно-відновних процесів щодо всіх елементів зі змінною валентністю. Вивчення редокс-потенціалу дає змогу виявити природні середовища, у котрих можливе існування хімічних елементів зі змінною валентністю у визначеній формі, а також визначити умови, за яких можлива міграція металів.

Розрізняють кілька основних типів геохімічних станів у природних водах:

окиснювальний – характеризується значеннями окисно-відновного потенціалу $Eh > + (100-150)$ мВ, наявністю вільного кисню, а також низки елементів у вищому ступені окиснення: Fe^{+3} , Mo^{+6} , As^{+5} , V^{+5} , U^{+6} , Cu^{+2} . У цих умовах відбувається як слабе окиснення, так і слабе відновлення цілого ряду металів;

відновний – характеризується значеннями $Eh < 0$. У підземних водах наявні метали у низьких ступенях окиснення Fe^{+2} , Mn^{+2} , Mo^{+4} , V^{+4} , U^{+4} , а також сірководень. Eh і pH – взаємозалежні.

В анаеробних процесах окисно-відновні реакції відбуваються без участі кисню, при цьому Eh системи знижується. Найважливішими реакціями з погляду редокс-буферного стану водних екосистем є реакції, які відбуваються за допомогою мікроорганізмів.

Денітрифікація – мікробіологічні процеси відновлення нітратів (важливого компонента живлення рослин) бактеріями до нітритів і далі через оксиди азота до молекулярного азоту. Процес відбувається постадійно згідно схеми:



В результаті цих процесів азот повертається в атмосферу і стає недоступним для живих істот. Ферменти, що здійснюють денітрифікацію називають нітратредуктазами.

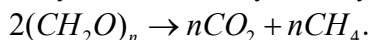
Сульфат-редукція – це процес відновлення сульфат-йонів до сірководню під впливом сульфатредукуючих бактерій за відсутності кисню та при наявності органічних речовин. Сульфат-редукція вод відбувається за схемою:



Для більшості компонентів флори і фауни H_2S є високотоксичним. Перетворення оксидів заліза в сульфіди зазвичай викликає зміну кольору води від червонуватого або коричневого до чорного або сірого.

Сульфат-редукція відбувається в глибинах деяких морів (Чорне море), у водах нафтоносних родовищ; іноді цей процес присутній в озерах та водосховищах на застійних, заморних ділянках та в донних відкладах.

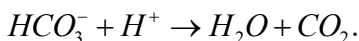
Ферментація – анаеробний метаболічний розпад молекул органічних речовин (наприклад, вуглеводів – однієї з основних часток біомаси) за участю мікроорганізмів до простіших органічних сполук – вуглекислого газу, метану та інших:



1.3.3. Процеси закиснення водоймищ

Кислі дощі не лише згубно впливають на наземну рослинність, а й суттєво погіршують стан водоймищ.

У водоймищі, незважаючи на надходження кислих опадів, рН майже не змінюється завдяки наведеній реакції нейтралізації:



Але при зниженні рН до 7,0 зменшується вміст кальцію у воді, гинуть окремі ікринки земноводних. При рН = 6,0 гинуть молюски, прісноводні креветки, ікра всіх земноводних. При рН = 6,0 – 5,5 з донних відкладів починається вилугування отруйних металів – алюмінію, ртуті, свинцю, кадмію, олова, берилію, нікелю тощо, внаслідок цього швидко зменшується видовий склад та кількість водних організмів. За рН < 4 в озері чи річці не залишається нічого живого, крім анаеробних бактерій, які виділяють CO₂, CH₄ та H₂S. З припиненням інтенсивного надходження кислих опадів водоймах здатна перейти у звичайний стан, рН підіймається до первинних значень. Навіть такі короткотривалі зміни є надзвичайно небезпечними для водних екосистем. Оскільки їх терміни збігаються з періодами розмноження окремих видів водних організмів, це порушує відтворення певних популяцій.

Неменш згубним для водних істот є лужне середовище, яке може статися в разі скиду певних промислових стоків. Значення рН 9,0 – 9,5 є небезпечним для окуня і лососевих риб, рН >10 – смертельним для всіх прісноводних риб.

1.3.3.1. Окисно-відновні процеси в озерах

Окисно-відновні процеси в озерах визначаються балансом між окисненням органічної речовини і надходженням кисню за рахунок циркуляції або вертикального перемішування води.

Аномальна залежність густини води від температури веде до виникнення яскраво вираженої шаруватої структури озер. Верхній шар води в озерних водоймах – *епілімніон* досягає глибини 5–8 м. Саме в цьому шарі найбільш інтенсивно перемішуються водні маси під впливом вітру та конвекційних потоків. Він отримує найбільшу кількість сонячної енергії і містить найбільшу кількість мінеральних і органічних речовин. В ньому найвища насиченість води киснем. Все це створює дуже сприятливі умови для розвитку бактерій, найпростіших та безхребетних тварин. Безпосередньо під епілімніоном знаходиться *металімніон*, або зона термоклину, у якому температура швидко зменшується з глибиною. Це зона поділу поверхневих і глибинних вод. Нижче металімніону лежить

гіполімніон – характерний для глибоких озер холодний, бідний киснем шар води, який лежить нижче зони швидкого перепаду температур. Біля 90% метану утворюється у відкладах гіполімніона, температура яких залишається сталою протягом тривалого періоду часу. Коли тепла вода малої густини знаходиться над холодною водою високої густини, змішування і обмін розчиненими речовинами ускладнений. Таке явище називається **температурною стратифікацією**.

У період літньої стратифікації рівноважна кількість розчиненого в епілімніоні кисню знизиться порівняно з періодом водообміну, оскільки розчинність газів зменшується із зростанням температури. Але в цей період інтенсивно відбувається фотосинтез, який є джерелом розчиненого кисню. Крім вуглецю для фотосинтезу потрібний азот, фосфор і ряд розсіяних елементів. У прісних незабруднених водах фотосинтез у деяких випадках лімітується фосфатами, у забруднених водах – нітратами.

Фітопланктон, що утворився в епілімніоні, живе не більше кількох діб. Відмираючи, він утворює мертву масу органічних сполук, які мають такий самий склад, що і вихідний фітопланктон. Ці органічні сполуки опускаються на глибину водойми і потрапляють у гіполімніон. Процес їх окиснення, зворотній фотосинтезу. При виникненні в озері стратифікації вміст кисню знижується.

Залежно від кількості поживних речовин, що надходять у водойми, останні можна поділити на оліготрофні і евтрофні.

Оліготрофне озеро – озеро з невеликим вмістом поживних речовин, мінеральних солей та планктону. Вода у ньому містить кисень на всіх глибинах, відрізняється великою прозорістю. Такі озера – великі, глибокі водойми або високогірні післяльодовикові озера, знаходяться переважно в холодних районах, де через низькі температури змішування поживних речовин сповільнено. В Україні до оліготрофних озер належать гірські озера Карпат (Липовецьке озеро, Синевир тощо) і карстові озера Волині (Святе озеро та ін.).

Евтрофне озеро – озеро з великим вмістом поживних речовин, що створює сприятливі умови для розвитку

рослинності. Характерною ознакою евтрофного озера є наявність на дні потужного шару мулових відкладів з високим вмістом органічних речовин. В Україні евтрофні озера поширені у басейнах річок Прип'ять, Десна тощо.

Під час водообміну в евтрофному озері токсичні сполуки переміщуються і поступово окиснюються. Проте в певні періоди (осінній та весняний) вміст сірководню в усій водоймі може перевищувати допустимий рівень і викликати загибель риби.

Коли оліготрофне озеро в результаті антропогенного забруднення стає евтрофним, цей процес важко зробити оборотним, навіть якщо знизити надходження поживних речовин. У відновному середовищі гіполімніону фосфати знову стають розчинними і потрапляють в епілімніон. Завдяки цьому додаткому внутрішньому надходженні поживних речовин водойма може зберігати евтрофний стан.

1.3.3.2. Окисно-відновні процеси в океані

На відміну від озер водообмін в океані є безперервним, оскільки холодна поверхнева вода занурюється на глибину біля полюсів і повертається на поверхню. Особливістю вертикального розподілу в океанах поживних речовин є існування зони мінімального вмісту кисню. Це глибинний інтервал, де значна частина органічної речовини, що опускається з поверхні, розкладається. Окремі глибинні зони можуть стати анаеробними.

Анаеробні басейни в океані утворюються в тих місцях, де є перешкоди для циркуляції води, а продуктивність поверхневого шару висока. Такі басейни завжди мають підводні пороги на рівні зони мінімального вмісту кисню. Океан втрачає дефіцитний азот, який з нітратів і нітритів перетворюється на молекулярну форму і прямує в атмосферу. Відбувається це за рахунок денітрифікації і анаеробного окиснення йонів амонію.

Вплив гравітаційних сил призводить до стратифікації вод океану (розшаруванню вод по глибині). Відповідно виникає стратифікація вод по всім основним гідролітичним параметрам (температурі, солоності та ін.), ця стратифікація є стійкою. Хімічна стратифікація, яка може призвести до появи анаеробних

умов, можлива в басейнах, схожих на Чорне море.

1.3.4. Оцінювання ступеня забруднення води

Основними джерелами забруднення природних вод є промислові води, комунальні стічні води, сільськогосподарські стоки, нафта і нафтопродукти, поверхневі стічні води та атмосферні опади, що містять вимиті з повітря забруднювачі промислового походження.

Найбільша кількість забруднень потрапляє у природні водойми з промисловими стічними водами виробничих процесів, стоків виробництв видобутку та переробки корисних копалин. Комунально-побутові стоки містять маси миючих засобів, фекалій, хвороботворних мікробів. Стічні води з сільськогосподарських угідь включають мінеральні і органічні добрива, пестициди. Поверхневі стоки наповнені мінеральними частинками із ерозійних земель, такі стоки викликають обміління річок та замулювання озер. Природні водойми забруднюються також атмосферними опадами (дощовими та від танення снігу), які вимивають промисловий і побутовий бруд з територій підприємств, гірничих виробок, міських вулиць.

Кількість забруднених стічних вод, що скидаються у природні водойми в усьому світі досягає 250–300 млрд м³ на рік. Так, наприклад, тільки у водойми України за 2003 рік потрапило 850000 т нафтопродуктів, 1300000 т сульфатів, 1400000 т хлоридів, 202000 тис. т аміаку і нітратів, 1415 т металів (Fe, Zn, Cu, Ni і Cr).

Водні ресурси в межах України обмежені. Загальний обсяг таких ресурсів складає 52 км³/рік. Водоспоживання в країні наближається до межі ресурсів і досягає 30–36 км³/рік. При цьому, біля 88% річкових басейнів мають екологічний стан, що оцінюється як «поганий», «дуже поганий» і «катастрофічний». Сьогодні, в зв'язку з повномасштабним вторгненням російських військ в Україну, екологічна ситуація різко погіршилась. Російська збройна агресія проти України завдає значної шкоди навколишньому середовищу країни, призводить до катастрофічних екологічних наслідків – це насамперед забруднення водойм, атмосферного повітря і ґрунту, спалені

ліси і поля, затоплені міста і села. Численні обстріли та авіаудари призводять до пошкодження об'єктів промисловості та інфраструктури України, внаслідок чого виникає як забруднення річок, які є джерелами води для підприємств і населення, так і забруднення підземних і поверхневих вод внаслідок пошкодження ємностей для зберігання нафтопродуктів, складів з хімічними, фармацевтичними та лакофарбувальними матеріалами. Це приводить до забруднення водойм органічними речовинами. Зокрема, руйнування систем водопостачання, каналізації призводить до того, що неочищенні оборотні води з населених пунктів потрапляють у водойми. Такі стоки містять велику кількість органічних речовин, патогенні бактерії, сульфати, хлориди, що спонукає до поширення токсинів та цвітіння води.

Обстріли лісів, наземних і водних екологічних систем, об'єктів промисловості, транспорту та будинків призводять до пожеж, спричиняючи потрапляння продуктів горіння, які складаються з токсичних газів та твердих частинок, до атмосфери, води та ґрунту. Так, через війну вже сотні гектарів земельного фонду держави засмічені відходами і забруднені шкідливими речовинами, що вивільняються у результаті детонування ракет та артилерійських снарядів. Відбувається забруднення ґрунтів паливно-мастильними матеріалами, металевими осколками від мін та снарядів, пошкоджується і знищується унікальний родючий ґрунт сільськогосподарських земель. Відомо, що внаслідок збройної агресії вже зафіксовано забруднення 291827000 м² та засмічення понад 8 мільярдів м² українських земель. Під час вибуху окиснюються ґрунти, деревина, металеві конструкції, утворюються токсичні хімічні органічні і неорганічні сполуки. Крім того повному окисненню піддаються всі речовини, а продукти хімічної реакції потрапляють у атмосферу. За останніми підрахунками війна призвела до викидів 33 мільйонів тонн парникових газів, зокрема метану з пошкоджених газопроводів (викид 1 т СН₄ еквівалентний викиду 30 т СО₂). Крім того, в атмосферу попадають оксиди сірки та азоту, які є причиною кислотних дощів і змінюють рН ґрунту і викликають опіки рослин.

Кислотні дощі негативно впливають і на здоров'я людини, зокрема на органи дихання.

В Україні тільки починають підраховувати шкоду для екології від повномасштабного російського вторгнення. За даними Державної екологічної інспекції станом на початок березня 2023 року збитки для екології України від агресії РФ становлять 3 трильйона грн, а частину природних ресурсів втрачено назавжди. І це тільки приблизні підрахунки, поки досі залишається окупованою частина території України.

Водночас забруднення родючих українських земель, річок та екології загалом є глобальною проблемою і має наслідки для екології всієї планети Земля.

Стан якості поверхневих вод річок залежить від багатьох чинників, таких як антропогенний вплив, погодні умови, пори року. В залежності від пори року якість води в річках змінюється, тому що велике значення має кількість опадів та температурний режим. Скиди різних нечистот впливають на стан хімічного забруднення води.

Річка **Устя** – головна артерія Рівного, її протяжність по території області 68 км, має «незадовільний стан» водного басейну. Цьому сприяють скиди підприємств, зливи з доріг та полів, неорганізовані побутові скиди, висока замуленість, низька пропускна здатність річки. Якість води в р. Устя контролюється в межах села Великий Олексин за 19 показниками (температура, рН, розчинений у воді кисень, БСК₅, прозорість, електропровідність, вміст кальцію, магнію, гідрогенкарбонатів, хлоридів, сульфатів, натрію, калію; азоту амонійного, нітритного, нітратного; фосфору загального, мінерального; ХСК). У теплу пору року, особливо в спекотні літні дні, кисневий режим р.Устя значно знижується. В цей період інтенсивно відбуваються процеси цвітіння водоростей, гниття, які потребують великої кількості кисню, а це, в сукупності, призводить до замору риби, вимирання різних мікроорганізмів, виникнення неприємного запаху.

Для зменшення ступеня забруднення природних вод стічними водами відповідно до «Правил охорони поверхневих вод від забруднень» якість води водойм після скидання до них

стічних вод повинна відповідати певним вимогам. Кількість розчиненого у воді кисню – не менше 4 мг/л, БСК_{повн} за температури 20° С – не вище 3 мг/л. Вміст завислих речовин не повинен збільшуватися більш ніж на 0,25 і на 0,75 мг/л для водойм рибогосподарського і господарсько-побутового водокористування відповідно. Мінеральний осад – не більше 1000 мг/л, у тому числі хлоридів – 350 мг/л, сульфатів – 500 мг/л. Запаху і присмаку не повинно бути. Кислотність води (рН) – в діапазоні від 6,5 до 8,5. На поверхні води не може бути домішок, що плавають, плівок масляних плям і нафтопродуктів. У воді не повинно бути отруйних речовин у концентраціях, що здійснюють шкідливий вплив на людей і тварин. Категорично забороняється скидати у водойми радіоактивні стічні води.

Питна вода м. Рівного не зовсім відповідає вимогам ДСТУ 7525:2014 «Вода питна». Вона має значно більшу мінералізацію, твердість, погіршені смакові якості, у деяких районах вода навіть має запах нафти.

Основними джерелами забруднення підземних вод є резервуари побутових і промислових стоків, ділянки звалищ твердих відходів, забруднені води поверхневих водоймищ, несправна каналізаційна мережа, надмірне застосування добрив і пестицидів.

Самоочищення водойм – здатність екосистем до відновлення свого стану після надходження надмірних обсягів забруднювальних речовин.

Здатність до самоочищення залежить від запасу розчиненого у водоймищах кисню, гідродинамічних і біохімічних процесів, сонячної радіації, життєдіяльності рослинних і тваринних організмів тощо. Дуже важливу роль в самоочищенні водойм відіграють найпростіші одноклітинні та ракоподібні. Вони живляться водоростями, грибами і бактеріями, чим запобігають надмірному розвитку останніх і можливості вторинного забруднення.

Одним з найважливіших показників здатності водойм до самоочищення є співвідношення форм азоту. Резервуаром азоту в біосфері є атмосфера. У природних водах вміст йонів амонію не перевищує 0,1 мг/л, нітрит-йонів – 0,001–0,01 мг/л і нітрат-

йонів – 0,01–0,5 мг/л. Це співвідношення змінюється сезонно: узимку кількість нітрат-йонів на порядок більше, ніж влітку, що пояснюється споживанням нітратів рослинами.

У результаті забруднення водойм господарсько-побутовими стоками кількість азоту у воді порівняно з природним його вмістом може зростати в сотні і тисячі разів. Перетворення різних форм азоту здійснюється у водоймі різними мікроорганізмами: $NH_3 \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^- \rightarrow N_2 \rightarrow RNH_2$.

Якщо кількість розчиненого кисню достатня для біологічного перетворення органічних забруднень, процес самоочищення води відбувається безперервно. Якщо ж кисню у воді недостатньо, тоді аеробне середовище перетворюється на анаеробне. Органічні сполуки замість окиснення зазнають анаеробного розкладання з виділенням HCO_3^- , CH_4 , H_2 , CO_2 , що призводить до вторинного забруднення водойм. Швидкість поданих біохімічних процесів залежить від температури, кількості та концентрації стічних вод.

За наявності у водоймі азоту в тій чи іншій формі можна судити про ступінь органічного забруднення вод і про інтенсивність їх самоочищення. Наявність у воді йонів амонію і нітритів часто є ознакою недавнього забруднення, а нітрат-йонів – ознакою більш раннього забруднення води.

1.3.4.1. Мінералізація природних та питних вод

Мінералізація природних вод – сумарний вміст усіх знайдених при хімічному аналізі води мінеральних (неорганічних) речовин, виражається в мг/л, в проміле, в г/л. Мінералізація води виражається в експериментально визначеному сухому залишку, сумою йонів. За О. О. Алекиним природні води за мінералізацією поділяють на :

1. Прісні – менше 1⁰/₀₀.
2. Солонуваті – 1–25⁰/₀₀.
3. Солоні – 25–50⁰/₀₀.
4. Розсоли – понад 50⁰/₀₀.

Вимірюючи електропровідність розчинів, визначають ступінь мінералізації води. Річкова вода має мінералізацію від

декількох десятків мг/л до кількох сотень мг/л; їх електропровідність варіює від 30 до 1500 мкСм/см. Мінералізація підземних вод і солоних озер змінюється в інтервалі від 40–50 мг/л до 650 г/кг (густина такої води значно відрізняється від одиниці). Питома електропровідність атмосферних опадів з мінералізацією від 3 до 60 мг/л становить 20–120 мкСм/см. Пряму кондуктометрію застосовують в агрохімії для визначення сумарного вмісту йонів у водних витяжках.

Більшість виробництв, сільське господарство, підприємства водопостачання висувають певні вимоги до мінералізації води. Вода, що містить велику кількість солей, негативно впливає на рослинні і тваринні організми, технологію виробництва, зокрема харчових напоїв, і якість продукції, викликає утворення накипу на стінках обладнання, корозію конструкцій, засолення ґрунтів. Згідно Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» мінералізація води джерел водопостачання не повинна перевищувати 1 г/л, але за дефіциту прісної води в регіоні може бути 1,5 г/л. Найчастіше в пробах питної води України виявляють відхилення за органолептичними показниками (до 72%). На другому місці надмірна мінералізація (до 28%). Тому високомінералізована вода, призначена для вживання людиною, потребує водопідготовки – пом'якшення, очищення за допомогою йонітів; доочищення в магнітних фільтрах та установках зворотнього осмосу.

Для глибокого очищення від йонів заліза науковцями кафедри хімії та фізики НУВГП рекомендовано застосовувати магнітний пристрій. Застосування цього пристрою підвищує загальну ефективність очищення додатковим формуванням твердої фази солей, що зумовлюють твердість в об'ємі стічної води при проходженні її через систему магнітів. Після розділення додатково утвореного завесу солей (відстоювання – фільтрування) частину потоку рекомендовано подавати на установку оберненого осмосу. Таким чином, забезпечується глибоке очищення від ферумовмісних домішок із застосуванням

магнітного пристрою. При цьому розширюються можливості практичної реалізації оберненого осмосу для отримання чистої води.

1.3.4.2. Кислотно-основні характеристики природних водойм

pH води – один із найважливіших показників якості води. Цей показник має велике значення для хімічних і біологічних процесів, що відбуваються в природних водах. Вміст йонів водню у природних водах визначається кількісним співвідношенням концентрацій карбонатної кислоти та її йонів: $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$. Водневий показник середовища $pH = -\lg[H^+]$.

Для поверхневих вод з невеликою кількістю CO_2 характерна лужна реакція ($pH > 7$). Зміни pH пов'язані з фотосинтезом через споживання вуглекислого газу водяною рослинністю, наявністю гумусових кислот в ґрунтах, гідролізом солей деяких металів: $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$.

Кислотно-основні характеристики природних водойм досить стабільні. Вони залежать від характеру живлення водойми, від того на яких породах вона розташована, а також від хімічних і біохімічних процесів, що в ній відбуваються. Вода з $pH < 6,95$ вважається кислою. Нейтральною вважається вода з pH від 6,96 до 7,3. Сильний вплив на кислотність води чинять сфагнові мохи, що містять велику кількість органічних кислот. У невеликих водоймах на сфагнових болотах pH води може набувати значення 3,4. Навпаки, в ході активного фотосинтезу у водоймі реакція води може стати лужною (до $pH = 10$) завдяки зниженню запасів карбонатної кислоти. Протягом ночі, коли фотосинтез не відбувається, але всі живі істоти водойми продовжують дихати і насичувати воду карбонатною кислотою, pH знов знижується. Розмах таких добових коливань, як правило, не перевищує двох одиниць pH. Від величини pH залежить розвиток і життєдіяльність водяних рослин, риби та інших живих істот, сталість різноманітних форм міграції елементів, агресивна дія води на метали і бетон, токсичність забруднювачів.

1.3.4.3. *Сполуки азоту як чинник забруднення водою*

Підвищення концентрації сполук азоту в природних водах призводить до погіршення якості води. Природні реакції атмосферних форм азоту з дощовою водою призводять до утворення нітрат-йонів та йонів амонію. У атмосфері основні джерела нітратів включають реакції, викликані блискавкою ($N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$), фотохімічного окиснення в стратосфері, хімічним окисненням аміаку: $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$, ґрунтовим постачанням NO мікробіологічними процесами. Хоча нітрати є природними сполуками через процеси азотного циклу, антропогенні джерела значно збільшують концентрацію NO_3^- у природних і підземних водах. Найбільш антропогенними джерелами є септики, азотні мінеральні добрива, відходи життєдіяльності (фекальні стоки, гній, гноївка), а також сільськогосподарська діяльність.

У поверхневих водах нітрати перебувають у розчиненій формі. Їх концентрація схильна до сезонних коливань: мінімальна – у вегетаційний період, максимальна – взимку, коли при мінімальному споживанні азоту відбувається розкладання органічних речовин і перетворення азоту у мінеральні форми. Амплітуда сезонних коливань може бути одним із показників евтотрування водоймища. У незабруднених поверхневих водах концентрація NO_3^- не перевищує порядку десятків мкг/л (у перерахунку на азот). З ростом евтрофікації концентрація нітратного азоту і його частки в сумі мінерального азоту зростає, досягаючи 1–1,1 мг/л.

У незабруднених підземних водах вміст нітрат-йонів виражається сотими, десятими частками міліграма і рідше одиницями мг/л. Підземні водоносні пласти більше схильні до забруднення нітратами, ніж поверхневі водойми, тому що немає споживачів нітратів.

У разі тривалого вживання питної води і харчових продуктів, що містять значні кількості нітратів (від 25 до 100 мг/кг азоту), різко зростає вміст гемоглобіну в крові. Метгемоглобінемія, або синдром синьої дитини спричинена

втратою здатності еритроцитів переносити кисень. Вкрай важко відбувається метгемоглобінування у грудничків (насамперед, штучно годуваних молочними сумішами, приготованими на воді з підвищеним вмістом нітратів).

Особливо небезпечні ґрунтові води, що живлять криниці, оскільки тільки у відкритих водоймах нітрати хоча б частково споживаються водними рослинами.

Головними процесами, спрямованими на зниження концентрації нітратів, є споживання їх денітрофікувальними бактеріями і фітопланктоном, які при нестачі кисню застосовують кисень нітратів для окиснення органічних речовин. Гранично допустима концентрація у водоймах господарсько-питного і культурно-побутового водокористування встановлена в розмірі 2 мг/л загального азоту, або 2,6 мг/л у вигляді йону амонію. Наявність йонів амонію в концентраціях близько 1 мг/л знижує спроможність гемоглобіну риби зв'язувати кисень. Токсичність йонів амонію зростає з підвищенням рН середовища.

Підвищена концентрація йонів амонію може бути використана як індикаторний показник погіршення санітарного стану водного об'єкта, процесу забруднення поверхневих і підземних вод побутовими і сільськогосподарськими стоками.

Нітрити – це проміжна стадія у ланцюгу бактеріальних процесів окиснення йонів амонію до нітратів або відновлення нітратів до азоту і амоніаку. Подібні *ox-red* реакції характерні для станцій аерації, систем водопостачання, і власне, природних вод. Крім того, нітрити застосовуються як інгібітори корозії в процесах водопідготовки технологічної води і тому можуть потрапити у системи господарсько-питного водопостачання. Відомо також застосування нітритів для консервування харчових продуктів.

У поверхневих водах нітрити знаходяться у розчиненому вигляді. У кислих водах можуть бути невеликі концентрації слабкої нітритної кислоти у молекулярному стані. Концентрація нітритів у поверхневих водах становить сотні (іноді тисячні) частки мг/л; у підземних водах концентрація нітритів зазвичай вища, особливо у верхніх водоносних шарах. Сезонні коливання

вмісту нітритів характеризується відсутністю їх зимою і появою навесні при розкладанні неживої органічної речовини. Найбільша концентрація нітритів спостерігається наприкінці літа, що пов'язано з активністю фітопланктону. Восени вміст нітритів зменшується. Високий рівень нітритів токсичний для людини, особливо для немовлят. Вони можуть потрапляти в людський організм з селітрою, що перетворюється в нітрити та руйнує червоні клітини крові (гемоглобін).

Гранично допустима концентрація нітритів у воді водойм встановлена як 3,3 мг/л (NO_3^-), або 1 мг/л у перерахунку на азот. Підвищений вміст нітритів вказує на посилення процесів розкладання органічних речовин та на забруднення водного об'єкта, тобто є важливим санітарним показником.

1.3.5. Хімічні методи очищення природних і стічних вод

Очищення прородних і стічних вод сьогодні є дуже актуальним завданням у всьому світі. До хімічних методів очищення стоків належать нейтралізація кислот і окиснення різних мінеральних сполук. Тип очищення залежить від видалення певних небажаних компонентів у воді (зважені речовини, залізо, манган, інші метали, солі твердості, патогенні бактерії). *Аерацією* називають процес насичення води киснем, що відбувається шляхом пропускання повітря через водне середовище. Аерацією видаляють небажані леткі речовини, осаджують залізо і манган. У стічних водах збагачувальних підприємств знаходяться мінеральні кислоти, які додаються при флотації як регулятор кислотності середовища. Основним реагентом, що застосовують для нейтралізації кислих стічних вод є гашене вапно, крім того використовують крейду, магнезит, мармур і вапняк. Вапнування веде також до осадження солей твердості. Коагулянти (наприклад, солі алюмінію) застосовують для видалення колоїдів, морських водоростей і подальшого доочищення води. Вуглекислий газ використовують для доведення рН води до 7. Остаточне очищення включає пропускання хлору або озону для дезинфікації води, знищення патогенних бактерій.

1.3.5.1. Очищення питної води

Вода питна – вода, яка за органолептичними властивостями, хімічним і мікробіологічним складом та радіологічними показниками відповідає державним стандартам та санітарному законодавству.

Безпека питного водопостачання є важливою складовою стабільного розвитку суспільства, національної безпеки та сталого розвитку країни. Проблеми питного водопостачання в Україні тісно пов'язані з господарськими, водогосподарськими та екологічними проблемами. Одним із основних факторів, що безпосередньо впливають на стан здоров'я населення є якість питної води, яку воно споживає.

У 260 населених пунктах України питна вода за окремими фізико-хімічними показниками (загальний солевміст, твердість, концентрація заліза, нітратів, амоніаку, перманганатна окисність тощо) не відповідає вимогам ДержСанПіН «Вода питна». Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання, деградація водних джерел, поява нових забруднювальних речовин, зношування устаткування і мереж, вторинне забруднення води при її знезараженні і транспортуванні знижують екологічну безпеку питної води.

Забруднення питної води в трубах водопровідної мережі відбувається внаслідок раптової зміни руху води в ній або зміни її хімічного складу. За першої причини спостерігається збурення осаду та його перехід в об'єм питної води. Наявність другої причини супроводжується розчиненням твердої частини осаду, що полегшує його збурення, перехід в об'єм питної води та транспортування до споживачів.

Концентрація заліза в промивній воді при першій промивці мережі залежить від матеріалу, з якого виготовлені трубопроводи.

Серед чинників, які впливають на якість води, що поступає до водоспоживачів, на перший план виступають:

- недотримання технологічного регламенту експлуатації водопровідної мережі;
- нестабільність вихідної води та неефективні технології її очищення;

- змішування у водопровідній мережі води від різних джерел водопостачання;
- невідповідність матеріалів труб якості води у водопровідній мережі;
- надмірні діаметри труб водопровідної мережі та порушення гідравлічних параметрів її роботи;
- незадовільний технічний стан водопровідної мережі тощо.

Кожен із зазначених чинників або їх комбінація можуть зумовити непередбачувані зміни якості води, що найбільш яскраво проявляється на межі її контакту з поверхнею трубопроводів та з наступним поширенням цього явища по усьому об'єму трубопроводу. Суть такої зміни може мати фізичні, хімічні або мікробіологічні ознаки.

З огляду на вторинне забруднення води особливої уваги заслуговують технологічні процеси її очищення перед подачею у водопровідну мережу, серед них окиснювання та дезінфекція, коагуляція, біологічні процеси очистки.

Дуже важливою є стабільність якості водопровідної води. Часто у водопровідній мережі спостерігаються одночасно як корозія трубопроводів, так і випадання осаду, що провокує формування на поверхні трубопроводів біологічних процесів.

Біологічна стабільність питної води характеризується відсутністю умов для вторинного розвитку біоценозів під час її транспортування та зберігання. Біологічна нестабільність води зумовлена присутністю неорганічних і органічних субстратів, спроможних до біодеградації. До таких субстратів можна віднести: атомарний азот, нітрати, органічний вуглець, Fe^{2+} , манган, сполуки сірки. Розвитку біологічної нестабільності води найбільше сприяє атомарний азот та органічний вуглець, а найменш – залізо та манган. Формуванню біоценозу у водопровідній мережі сприяють також корозія металевих труб, наявність на поверхні труб мінерального осаду, мала швидкість руху води тощо.

Під впливом антропогенних факторів у воді джерел водопостачання з'явилися бактерії, стійкі до дії одного або навіть кількох антибіотиків. Такого типу бактерії виявлено

навіть у міських водопровідних мережах. Осад та значне накопичення бактерій сприяють розвитку шорсткості поверхні труб. Такі процеси є характерними переважно для сталевих, чавунних, залізобетонних та азбестоцементних трубопроводів.

Наявність біоценозу у питній воді зумовлює формування ряду проблем, що негативно позначаються на санітарному стані води, погіршенні її смаку, сприяє руйнуванню матеріалу труб.

Через низьку якість водопровідних мереж, значного їх об'єму, невисокої надійності в роботі значно погіршується якість питної води.

Сучасні технології очищення води (мембранні, сорбційні, каталітичні) дозволяють очистити воду від будь-яких забруднень. При застосуванні цих методів зростає вартість очищеної води і не завжди однозначні наслідки від її вживання. Додаткових досліджень вимагає оцінка якості води на виході з очисних споруд на основі врахування зміни складу води при її транспортуванні. Необхідна розробка оптимальної екологічно безпечної схеми питного водопостачання із урахуванням її екологічної безпеки. Це дозволить разом із дотриманням нормативних значень якості води прогнозувати ризик у системі водопостачання, щоб завчасно йому запобігати.

Проблема забезпечення населення питною водою, що відповідає нормативним вимогам визначається якістю води у джерелах водопостачання та технічним станом основних фондів централізованих джерел водопостачання та водовідведення. Питанням якості питної води в Україні та за кордоном приділяється значна увага. Так, необхідно відмітити роботи П. Д. Хорунжого, А. М. Сердюка, В. А. Прокопова, А. К. Запольського, М. М. Гіроля, В. О. Орлова, О. А. Ткачука тощо. Таким чином досить актуальними є питання забезпечення населення якісною та безпечною для здоров'я питною водою і дослідження сучасного стану джерел питного водопостачання. Останнім часом в нашій країні і за кордоном здійснюються роботи, спрямовані на підвищення надійності та ефективності функціонування систем водопостачання. Цьому передували дослідження вітчизняних та зарубіжних дослідників і вчених.

Деякі вчені (А. В. Яцик, Сусума Кавамура та інші) ставлять на порядок денний питання суворого контролю екологічного стану прісних водоймищ. Розв'язання цього питання ускладнюється тим, що якщо кількісний та якісний характер стаціонарних змін якості води у водоймищах в цілому вивчений і передбачений, то при випадкових викидах забруднень ситуація на водотоках може змінитися дуже різко і непередбачено. Поліпшити екологічну безпеку можна завдяки розробці моделі прогнозування якості води, введення екологічних нормативів і заходів щодо зниження ризику.

Сучасна тенденція вдосконалення систем і споруд водопостачання обмежується адаптацією класичних схем обробки води без збитку для показників якості введенням нових споруд або реагентів. Ускладнення технології фізико-хімічної обробки води завдяки збільшенню доз використовуваних реагентів, застосування окиснювачів, методів сорбційного очищення не завжди приводять до очікуваного ефекту. Використання підвищених доз реагентів і сорбентів збільшує кількість утворюваних осадів, підвищує солеміст очищеної води, створюючи при цьому проблему вторинного засолення. Крім того, в очищеній воді можуть залишатися практично всі низькомолекулярні сполуки.

Дотепер у зарубіжній і вітчизняній практиці знаходять застосування біологічні методи очищення. Застосування цих методів для очищення стічних вод є добре відомим і достатньою мірою розробленим. Для природних вод, з урахуванням їх особливостей (низькі концентрації органічних речовин, біогенних елементів та ін.), відсутня загальноприйнята технологія. Для видалення різних інгредієнтів (солей, органічних речовин, важких металів тощо) все частіше використовується нанофільтрація, ультрафільтрація і мембранні технології. Це здорожує очищення, оскільки пов'язане із значними капіталовкладеннями на реконструкцію існуючих споруд або будівництво нових.

1.3.5.2. Очищення стічних вод

Очищення стічних вод – складніше завдання, ніж очищення поверхневих чи криничних вод. Наприклад, стічні води промислових виробництв мають різний склад і потребують різних технологій очищення.

Наведемо деякі наукові розробки авторів посібника з очищення промислових стоків. Так, травлення сталевих поверхонь передбачає обробку їх розчинами кислот (HCl, H₂SO₄) при підвищеній температурі, в результаті чого, утворюються рідкі ферумовмісні відходи: відпрацьовані травильні розчини (ВТР), які характеризуються як висококонцентровані розчини та промивні води (ПВ).

У ході пошуку раціональних рішень переробки рідких ферумовмісних відходів травлення сталевих поверхонь нами проведено дослідження процесів регенерації та утилізації ВТР з метою їх повторного використання у процесі травлення, можливого їх використання як реагентів та очищення (знешкодження компонентів) ПВ з поверненням у виробництво. Серед численних методів очищення ПВ – реагентних, йонообмінних, сорбційних, мембранних, біохімічних, електрохімічних – найбільш поширеним є реагентний метод. При реагентному очищенні ПВ від йонів важких металів в якості лужних реагентів використовують гідроксид і карбонат натрію, а також більш дешевий кальцій гідроксид (вапно, вапняне молоко). Щорічно на підприємствах України в результаті процесу реагентної нейтралізації утворюється 10,0–12,5 тис. т гальваношламів.

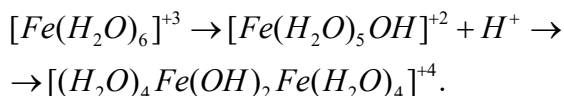
Відомі мембранні способи очищення ПВ – зворотній осмос та ультрафільтрація – забезпечують достатньо високий ступінь очищення, дозволяють повертати очищену воду у виробництво і регенерувати розчинені речовини. При цьому витрати електроенергії є досить незначними. Зворотньоосмотичні та ультрафільтраційні установки відрізняються компактністю і простотою експлуатації. Проте з часом на поверхні мембран накопичуються затримані речовини, внаслідок чого знижується їх проникність і селективність. Низька хімічна стійкість в агресивних середовищах і висока

собівартість мембран дозволяють застосовувати мембранні способи лише там, де середовища неагресивні і концентрації йонів металів не набагато перевищують ГДК. Досить поширеними є сорбційні способи очищення гальванічних стоків – адсорбція та йонний обмін, але їх обмеження у промислового використанні пов'язані з ускладненням регенерації та повторного використання сорбенту. Дослідження проводили на відпрацьованих технологічних розчинах та промивних водах травлення сталей підприємства ТзОВ «Завод метизних виробів» в лабораторних і дослідно-промислових умовах.

Кислотно-основні та окисно-відновні властивості ВТР, ПВ та умови їх обробки з метою очищення, утилізації, регенерації вивчали методами потенціометричного титрування та хімічного осадження в реакторі періодичної дії при інтенсивному перемішуванні реагуючих речовин.

Кількісні аналізи на вміст йонів заліза проводили у лабораторних умовах методом фотометричного визначення з сульфосаліциловою кислотою. Потенціометричне титрування проводили на потенціометрі марки ЕВ 74 (у лабораторних умовах) та у промислово-дослідних умовах з використанням портативного рН-метра «рН 602».

Промивні води відносяться до категорії кислих ферумовмісних концентрованих розчинів. Особливістю цієї категорії є те, що йони металів присутні в розчині у формі йонів асоціатів. Відомо, що асоціати суттєво відрізняються від вільних йонів, що необхідно враховувати для визначення витратних коефіцієнтів для нейтралізації розчинів та осадження металів:



Слід відмітити, що для високих концентрацій, тобто більше 1 г/л, збільшується йонна сила розчину, що призводить до збільшення розчинності гідроксидів феруму. Тому очищення стічних вод у роботі проводили із застосуванням комбінованих реагентів: кальцій гідроксид і флокулянт (марки Zetag 8180),

кальцій гідроксид та селікагель. Звичайно, обробка лужним реагентом проводиться при певному співвідношенні $Fe^{2+} : Fe^{3+}$. Для цього стічна вода підлягає попередньому окисненню (наприклад аерацією).

Гідроксида, які знаходяться в осаді, сорбують йони, що сприяє зменшенню кількості солей в стічній воді. Осад, що формується і містить кристалічні сполуки, забезпечує достатню повноту зневоднення шламів (осадів).

На першому етапі досліджень визначили можливості використання наступних способів обробки:

- 1) обробка кальцій гідроксидом і флокулянтном (Zetag 8180);
- 2) обробка кальцій гідроксидом і селікагелем;
- 3) обробка кальцій гідроксидом.

Було встановлено, що:

– обробка тільки вапном неефективна в зв'язку з тим, що завислі речовини не розділяються;

– обробка вапном і селікагелем забезпечує високий ефект очистки, але утворюється складний за структурою осад, який погано ущільнюється;

– більш ефективна обробка вапном з флокулянтном (марки Zetag 8180).

Після реагентного очищення оброблюваний розчин піддавали фільтруванню на фільтрі з пінополістирольним завантаженням з метою розділення зависі, а також для додаткового знезалізнєння.

Далі частину оброблюваної води пропускали через установку зворотного осмосу, що при подальшому змішуванні з основною частиною потоку забезпечує отримання води якості «Технічна вода» II категорії (табл. 1.2).

Результати проведених досліджень з очищення ПВ відображені у технологічній схемі (рис. 1.5).

Таблиця 1.2

Показники очищення води

Назва показника	Одиниці вимірювання	До очищення	Після очищення	ГДК Технічна вода II категорії
pH	од.	5÷6	7÷8	6÷9
Залізо, Fe ²⁺	мг/л	600	0,1	0,3
Хлориди, Cl ⁻	мг/л	627	98	100,0
Сульфати, SO ₄ ²⁻	мг/л	220	69,1	150,0
Нітрати, NO ₃ ⁻	мг/л	400	13	15,0
Кальцій, Ca ²⁺	мг/л	100	222	250,0
Магній, Mg ²⁺	мг/л	26,75	2,8	3,0
Твердість	мг-екв/л	10	1,8	2,0

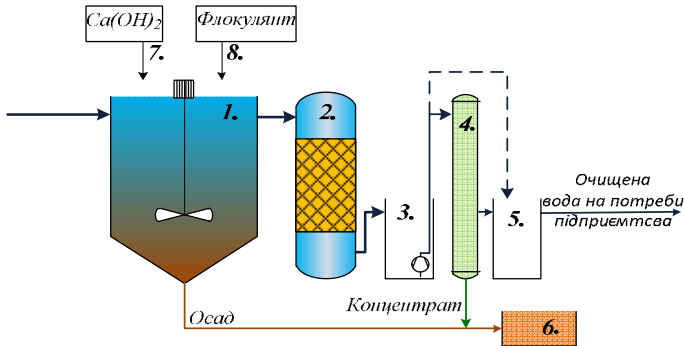


Рис. 1.5. Схема очищення промивних вод:

- 1 – хімічний реактор; 2 – пінополістиреновий фільтр; 3 – проміжна ємність; 4 – установка зворотного осмосу;
 5 – ємність очищеної води; 6 – накопичувач осадку;
 7, 8 – реагентне господарство

Представлена технологічна схема апробована та впроваджена на ТзОВ «Завод метизних виробів» м. Макіївка.

Наявність у промислових стічних водах ферумовмісних домішок, які утворюються внаслідок процесу корозії основного технологічного обладнання та устаткування, є негативним наслідком в різних технологічних процесах. Проблему вилучення ферумовмісних домішкових включень для підвищення якості продукції та продовження терміну роботи обладнання визнано актуальною для багатьох виробництв.

На сучасному етапі для вилучення різного роду металодомішок, зокрема, ферумовмісних домішок із магнітними властивостями, перспективним є використання електромагнітного очищення промислових стічних вод за допомогою магнітних фільтрів. Суттєва перевага сьогоденних очисних магнітних пристроїв – у властивому їм потенціалі обробляти значні об'єми промислових і технологічних середовищ за наявності власних малих габаритів із високою ефективністю процесу очищення та відносно невисокими експлуатаційними витратами (при цьому діапазон коливання концентрації домішкових включень може бути досить широким – від часток мг/дм³ до г/дм³).

Перспективними й економічно доцільними у практичному використанні є магнітні фільтри та сепаратори з високоградієнтними феромагнітними насадками (ВГФН), широко застосовувані для вирішення і виробничих, і екологічних проблем, зокрема очищення стічних вод, промислових конденсатів металургійних заводів, очищення питної води тощо. Для тонкого очищення (частинки, розмір яких менший від 1 мкм) результативним варто визнати оперування високопористим магнітно-фільтраційним методом очищення з використанням намагнічених гранульованих феромагнітних насадок як їхнього основного робочого органа. У порах гранульованих насадок відбувається створення магнітного поля з високим ступенем неоднорідності.

Функціонування магнітних пристроїв ґрунтується на реалізації принципу силової магнітної взаємодії між гранулами насадки та частинками домішок.

Механізм дії осаджувальних пристроїв передбачає таку послідовність: у поровому просторі між гранулами намагніченої

пористої насадки відбувається формування ефективних зон захоплення завдяки високим значенням напруженості генерованого магнітного поля h , що значно вище, ніж магнітне поле, створене зовнішньою намагнічувальною системою, і здебільшого – високим ступенем його неоднорідності $\text{grad } h$. Добуток цих параметрів $h \cdot \text{grad } h$, так званий силовий фактор, має істотне значення саме поблизу точок контакту гранул.

Важливо відмітити, що у процесах магнітного осадження ферумовмісні частинки, зокрема, частинки магнетиту, виконують також «транспортну» функцію, тобто вилучають під час осадження інші домішкові частинки та йони, що забезпечує більш глибоке очищення рідин навіть від тих домішок, осадження яких не відбувається в магнітному полі. На сучасному етапі проводяться дослідження процесів очищення рідини від різних забруднень з розробки технологій, специфіка яких полягає в додаванні в очищуване технологічне середовище попередньо отриманої суспензії магнетиту. Механізм таких технологій передбачає перемішування суміші впродовж контакту з очищуваним рідким середовищем магнітних частинок сорбування останніми шкідливих домішок, а для закінчення процесу очищення – відокремлення магнітних частинок від очищуваного середовища магнітним фільтруванням.

Проведені дослідження з використанням модельного технологічного середовища штучно виготовлених суспензій магнетиту – магнітосприйнятливого дисперсного матеріалу (МСДМ), який містить частинки однакової крупності. Відбір для дослідження саме монодисперсної фази частинок є актуальним щодо забезпечення в конкретному експерименті приблизно однакових середніх значень магнітної сприйнятливості частинок (чим більша магнітна сприйнятливість осаджуваних частинок, тим ефективніше їхнє осадження у намагніченій фільтруючій насадці).

Такі чинники, як якість магнетиту та спосіб його приготування, часто детермінують достовірність і «чистоту» проведення лабораторних досліджень із використанням цього модельного середовища. Наприклад, для дослідження магнітно-

фільтраційних властивостей електромагнітних пристроїв велике значення мають такі властивості магнетиту, як концентрація феруму, стійкість дисперсії протягом певного проміжку часу, відносна кількість однорідних за розмірами частинок суспензії (дисперсність), сорбційна здатність частинок і їхні магнітні властивості.

Магнітний оксид заліза готували за методикою, що передбачала зменшення дисперсності та збільшення стійкості водної дисперсії магнітного оксиду заліза протягом визначеного проміжку часу.

З застосуванням водної дисперсії магнетиту досліджено вплив довжини (висоти) фільтруючої насадки L , швидкості фільтрування V_{ϕ} , напруженості зовнішнього магнітного поля H на ефективність ψ очищення водної суспензії магнетиту. Ефективність магнітного осадження ψ досліджуваного модельного середовища знаходили як відносну зміну концентрації заліза до (C_0) і після магнітного очищення (C_{ϕ}):

$$\psi = \frac{C_0 - C_{\phi}}{C_0}.$$

Встановлено, що найбільш інтенсивне зростання ефективності ψ спостерігається в таких діапазонах основних технологічних параметрів магнітного осадження: H – до 50–60 кА/м, V – до 200–300 м/год, L – до 60–80 мм, зважаючи на те, що вказані значення таких параметрів уможливають забезпечення порівняно високого рівня очищення модельних суспензій магнетиту.

Для ефективного вилучення мікродмішок з метою очищення продуктів хімічної технології, розроблена та впроваджена нова конструкція пристрою для очищення рідини від магнітних та немагнітних включень (рис. 1.6). Запропоноване нами технічне рішення дозволяє створити в магнітних пристроях високоградієнтне електричне поле в робочій зоні осадження, яке в поєднанні з розгалуженою поверхнею фільтрування забезпечує ефективне очищення середовищ, що містять електричнозаряджені домішкові речовини. Одночасно в пристрої передбачене магнітне

розділення рідких технологічних продуктів на феромагнітну та неферомагнітну фракції, що підвищує загальну ефективність магнітно-електричного розділення та ступінь очищення технологічних продуктів.

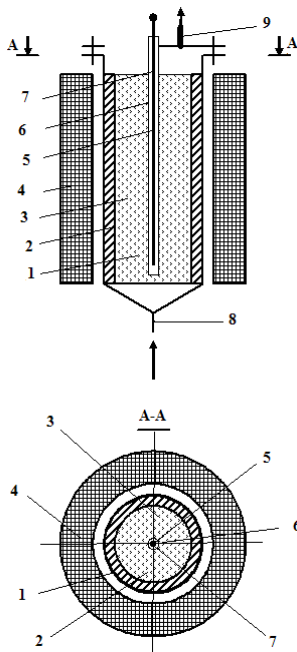


Рис. 1.6. Схема магнітного пристрою для очищення ферумовмісних стічних вод від операцій травлення:

- 1 – корпус; 2 – ізолююча поверхня; 3 – гранульоване (зернисте) завантаження-насадка; 4 – соленоїд; 5 – електрод; 6 – кожух;
7 – ізоляція; 8, 9 – патрубки

Використання запропонованого пристрою для очищення рідини від магнітних та немагнітних включень забезпечує необхідний рівень очищення (залишковий вміст домішок до 10^{-7} – 10^{-9} масових часток), видалення частинок розмірами 10,0–0,1 мкм, швидкісний режим очищення (0,05–15 м/с), максимальна ефективність очищення з використанням розробленого пристрою складає 90–95%.

1.4. Екохімія ґрунтів

1.4.1. Ґрунт як складова частина біоценозу

Ґрунт – це самостійне природне органо-мінеральне тіло, що виникло в поверхневому шарі літосфери Землі в результаті багатотривалої дії біотичних, абіотичних і антропогенних чинників. Ґрунт має специфічні генетико-морфологічні ознаки і властивості (родючість), що сприяють росту і розвитку рослин. Через ґрунт – найважливіший компонент біоценозів – здійснюються екологічні зв'язки живих організмів з літосферою, гідросферою і атмосферою.

1.4.1.1. Колообіг біогенних елементів у ґрунті

Біогеохімічний цикл – система незамкнута і незворотних колообігів речовин у неорганічній природі і через рослини і тварини в органічну природу. Це повторювальний процес взаємних перетворень, переміщення речовин у природі, який має циклічний характер, відбувається за участю живих істот і часто порушується діяльністю людства. Використовуючи неорганічні речовини, зелені рослини за допомогою сонячної енергії створюють органічні речовини, які руйнуються гетеротрофами для того, щоб продукти його руйнування могли бути застосовані рослинами для нових синтезів.

Живі істоти формуються такими елементами: вуглець, азот, водень, кисень, фосфор, сірка. Однак останні не можуть існувати без достатньої кількості багатьох інших елементів – металів. Серед них – калій, кальцій, магній, натрій належать до групи макроелементів (їх вміст виражається в сотих частках маси в перерахунку на суху речовину); такі елементи як залізо, цинк, мідь, манган, молібден, кобальт, бор належать до мікроелементів (їх вміст складає мільйонні частки за масою в перерахунку на суху речовину).

Головним джерелом біогенних елементів є ґрунт, що одержує їх у процесі руйнування гірських порід. Мінералізація загиблих організмів повертає біогенні елементи в ґрунт. Але цей цикл не здатний тривати безперервно. Поступово ґрунт вилугується дощами. Дошові води переносять елементи в

систему підземного стоку, а також у ріки, моря іноді в значних кількостях.

Вилуговування ґрунтів – автокаталітичний процес: чим більше він прогресує, тим більше деградують ґрунтові колоїди.

Коли вирубуються чи випалюються ліси під сільське господарство, то мінералізований у такий спосіб запас біогенних речовин швидко вилуговується дощами і втрачає свою родючість.

Ґрунти є найважливішою для людини частиною літосфери. **Літосфера** – верхня тверда оболонка Землі, що включає земну кору і верхню мантію Землі.

1.4.1.2. Колообіг сполук фосфору у ґрунті

За вмістом у живих істотах (0,95%) фосфор відноситься до мікроелементів. Фосфор є компонентом білків, входить до складу кісток, зубів, речовини мозку. Фосфор – необхідний елемент і для життєдіяльності рослин. У вигляді кислотного залишку фосфатної кислоти входить до складу нуклеїнових кислот, АТФ, які є в усіх живих істотах. Нуклеїнові кислоти беруть участь у передаванні спадкових ознак живої клітини. Багато реакцій біосинтезу здійснюється завдяки переносу фосфатних груп. Фосфатна буферна система є однією з основних буферних систем крові. Вуглеводи і жирні кислоти не можуть бути використані клітинами як джерела енергії без попереднього фосфорилування.

На континентах міграція фосфору пов'язана з водною ерозією гірських порід і в транспортуванні фосфору в розчиненому і зваженому стані з поверхневим стоком в русла річок і далі в океани. Проміжні трансформації пов'язані з поглинанням біотою фосфору як поживного елемента та взаємодією річних вод і донних відкладень. Більша частина (до 90%) ерозійного фосфору утримується в ґратках мінералів і може потрапляти в океани без попадання в колообіг. Менша розчинна частина доступна до поглинання рослинами і включається в біологічний колообіг.

Фосфор потрапляє в організми з ґрунту. Загальна кількість фосфору у верхньому шарі ґрунту становить близько 1000 кг/га.

Головне джерело його надходження – ґрунтоутворювальні породи, незначна кількість – атмосферні опади. Розчинний фосфор в ґрунтових водах може поглинатися рослинами і мікроорганізмами. При відмиранні організмів сполуки органічного фосфору розкладаються і він повертається в мінеральний цикл. Неорганічні хімічні реакції в системі ґрунт – вода також сильно впливають на геохімічну мобільність фосфору. Ці реакції включають розчинення і осадження фосфоровмісних мінералів або адсорбцію і десорбцію на поверхнях мінералів. Мобільність неорганічного фосфору залежить від величини рН середовища. В кислих ґрунтах домінує алюміній сульфат, тому в таких ґрунтах рухомість фосфатів значно вище, ніж в лужних.

Зростання поступання фосфору з сільськогосподарських ландшафтів був зафіксований після початку інтенсивного застосування фосфорних добрив. Щорічно з урожаєм сільськогосподарських рослин з ґрунту виноситься від 10 до 40 кг/га фосфору. Тому значні кількості його сполук вносяться в ґрунт з органічними мінеральними добривами

Головна частина (до 60%) органічних сполук фосфору у ґрунтах знаходиться у вигляді інозитолфосфатів, які є естерами ортофосфатної кислоти і насиченого шестиатомного циклічного спирту – циклогексанолу або інозиту. У складі гумінових і фульвокислот може бути від 2–3 до 50–80% усього фосфору, що міститься в органічній частині ґрунтів. Мінеральна частина твердої фази ґрунтів представлена переважно мінералами апатитової групи. Усі ортофосфати, що тапляються у ґрунтах, належать до важкорозчинних сполук (табл. 1.3). Змив фосфору залежить від дози, часу і методу застосування фосфорних добрив, форми мінеральних і органічних добрив, кількості і часу опадів при внесення добрив. Ці втрати малі з погляду фермера (менше 200 кг P/км²), складають незначну частку мінеральних добрив, які застосовуються, не супроводжуються зменшенням родючості ґрунту. Однак, вони можуть вносити помітний вклад в евтрофікацію водних систем.

Трансформація сполук фосфору у ґрунті пов'язана з перебігом мінералізації органічних фосфоровмісних речовин, а

також іммобілізуванням, фіксацією та мобілізуванням його неорганічних сполук. *Мінералізація* – процес перетворення органічних сполук фосфору у мінеральні. Це відбувається в ґрунті у результаті діяльності мікроорганізмів. При цьому під впливом ферментів з органічних речовин вивільнюються залишки ортофосфатної кислоти.

Таблиця 1.3

Головні ортофосфати кальцію у ґрунтах

Речовина	Формула	pK=-lgK
Кальцій гідрогенортофосфат	$CaHPO_4$	6,66
Кальцій ортофосфат	$\beta - Ca_3(PO_4)_2$	33,21
Кальцій ортофосфат тригідрат	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	146,9
Гідроксилапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	113,7
Фторапатит	$Ca_4(PO_4)_2F_2$	18,4

Іммобілізація – це перетворення неорганічних сполук фосфору в органічні форми в процесі розвитку живих організмів. При цьому фосфор переходить, наприклад, у молекули фосфоліпідів або нуклеїнових кислот мікробних клітин.

Фіксація фосфору – перехід розчинних сполук фосфору у малорозчинний стан утворенням міцних зв'язків з мінеральними компонентами ґрунту. Хемосорція фосфат-йонів здійснюється в результаті скріплення цих аніонів з катіонами Al^{3+} , Fe^{3+} або Ca^{2+} , які перебувають на поверхні мінералів.

Мобілізація – збільшення рухливості сполук фосфору, що пов'язане з перетворенням важкорозчинних сполук у більш розчинні: $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$.

Це перетворення відбувається при появі вільних кислот, наприклад, при трансформації компонентів ґрунту.

Для оцінювання можливого переходу фосфатів із твердої фази ґрунтів у ґрунтовий розчин часто використовують

величину *фосфатного потенціалу ґрунтів (ФП)*. ФП ґрунтів характеризує ступінь рівноважності ґрунтового розчину відносно кальцій дигідрогенортофосфату. Чим вищий ФП, тим важчим є перехід фосфору у ґрунтовий розчин, тим менш сприятливі умови для живлення рослин фосфором.

Величезні запаси фосфору містять гірські породи, у процесі руйнування яких фосфати переходять у наземні екосистеми. Значні кількості фосфатів включені у колообіг води, коли відбувається їх вилуговування і винесення у моря і океани. Тут вони живлять фітопланктони і пов'язані з ними харчові ланцюги. Далі разом з відмерлими залишками фосфати проникають в океанічні глибини. Частина втрачається у глибинних відкладеннях. Частина повертається на землю завдяки морським птахам. Повернення фосфору можливе й завдяки рибальству. Рибу в усьому світі використовують як добриво (рибне борошно). Кожного року у такий спосіб повертається у кругообіг 60 тисяч т фосфору, що, на жаль, не компенсує витрату 2 млн т фосфатів, які щорічно добуваються з покладів і швидко вилуговуються при застосуванні як добрива.

1.4.2. Ґрунт як продукт розпаду гірських порід

Ґрунт утворюється в результаті тривалих процесів зміни материнських порід, містить продукти вивітрювання цих порід та продукти розкладу рослинних і тваринних організмів.

Породи, з яких складається літосфера (тверда оболонка Землі), діляться за своїм походженням на 3 групи: магматичні, осадові і метаморфічні.

Магматичні породи утворюються при застиганні розплавленої рідкої магми, яка складає наступну за літосферою внутрішню оболонку Землі. До магматичних порід належать граніти, базальти, діабазы та ін. Всі вони мають кристалічну будову. Магматичні породи складають 50% літосфери, але відіграють дуже невелику роль на земній поверхні. Вони підлягають тут різноманітній дії фізичних, хімічних і біологічних чинників.

Продукти вивітрювання магматичних порід лише в окремих випадках є материнськими породами для ґрунтів.

Метаморфічні породи утворюються з осадових і магматичних порід в результаті дії на них високої температури і тиску. До метаморфічних порід належать різні сланці, мармури, кварцити. Вони є також рідко материнськими породами для ґрунтів.

1.4.2.1. Складові компоненти ґрунту

До складу ґрунту входять чотири важливі структурні компоненти: мінеральна основа (50–60% загального складу ґрунту), органічна речовина (до 10%), повітря (15–25%) і вода (25–35%). Структура ґрунту визначається відносним вмістом у ній піску, мулу і глини, хімізм дії ґрунтів – частково мінеральним кістяком, частково – органічною речовиною. Переважними ґрунтовими мінералами є силікати. Силікати утворюють різні мінерали (**польовий шпат, слюда, азбест**) та гірські породи (**граніт, базальт, гнейс**). **Польові шпати** утворюють дуже важливі і розповсюджені мінерали, що входять до складу більшості гірських порід (**граніти, сієніти, порфіри, трихіти, базальти, гнейси** тощо), і складають не менше 25% від ваги земної кори. Загальна формула польових шпатів має такий вигляд: $nRAl_2Si_6O_{16}$; $mR^*Al_2Si_2O_8$, де R – атоми лужних металів калію і натрію, рідше рубідію і цезію; R* – атоми лужноземельних металів – кальцію, стронцію і барію.

До польовошпатових мінералів відносять **ортоклаз** $K_2Al_2Si_6O_{16}$, **альбіт** $Na_2Al_2Si_6O_{16}$, **анортит** $Ca_2Al_2Si_2O_8$, **цельзіан** $BaAl_2Si_2O_8$ та інші. Завдяки великій подібності в будові кристалічних ґраток польовошпатові мінерали дуже схильні до утворення змішаних кристалів. Кожен кристал глинистого мінералу містить шари силікату, об'єднані з шарами алюміній гідроксиду, що мають негативний заряд, який нейтралізується катіонами, адсорбованими з ґрунтового розчину. Завдяки цьому катіони не вилуговуються з ґрунту і можуть обмінюватися на інші катіони з ґрунтового розчину. Ця *катіонообмінна здатність* служить одним із важливіших індикаторів родючості ґрунту.

Органічна речовина ґрунту утворюється під час розкладання мертвих організмів. Кінцевим продуктом розкладання є *гумус*, що перебуває в колоїдному стані, подібно

до глини, він має велику поверхню часток з високою катіонообмінною здатністю. Одночасно з утворенням гумусу життєво важливі елементи переходять з органічних сполук у неорганічні, наприклад, N – в йони амонію, P – в PO_4^{3-} , S – в SO_4^{2-} . Цей процес називають **мінералізацією**. Вуглець вивільнюється у вигляді CO_2 у процесі дихання.

Грунтове повітря займає пори між частками ґрунту. Об'єм пор зростає в ряді від глин до суглинків і пісків. Між ґрунтом і атмосферою відбувається вільний газообмін, у результаті чого повітря обох середовищ має подібний склад, але в повітрі ґрунту через дихання організмів менше кисню та більше вуглекислого газу.

Ґрунтові частки утримують навколо себе певну кількість води, що поділяється на три типи:

– *гравітаційна вода*, здатна вільно просочуватися крізь ґрунт, що веде до вилуговування, тобто вимивання з ґрунту мінеральних речовин;

– *гігроскопічна вода*, що адсорбується навколо окремих колоїдних часток водневими зв'язками і є найменш доступною для коренів рослин. Її найбільш містять глинисті ґрунти;

– *капілярна вода*, що утримується навколо ґрунтових часток силами поверхневого натягу і здатна підніматися по вузьких порах та каналцях від рівня ґрунтових вод і є основним джерелом вологи для рослин.

Ґрунти за зовнішніми ознаками різко відрізняються від гірських порід унаслідок фізико-хімічних процесів, що в них відбуваються. Ці ознаки включають такі показники як колір (чорнозем, буроземи, сірі лісові, каштанові тощо), структуру (зерниста, грудкувата, стовпчаста тощо), новоутворення (у степах – кальцій карбонат, у напівпустелях – скупчення гіпсу). Товщина ґрунтового шару на рівнинах не перевищує 1,5–2,0 м, у гірських – менше 1 м.

У ґрунтовому профілі найчастіше виділяють три головні пласти:

- перегнійно-акумулятивний (гумусовий) пласт;
- елювіальний пласт, що характеризується переважно виносом речовин;

– ілювіальний пласт, в який з вилужених пластів вимиваються речовини (легкорозчинні солі, колоїди, гіпс тощо).

Нижче лежить материнська (грунтоутворювальна) порода.

Грунтовий розчин – це розчин хімічних речовин у воді, що перебуває в рівновазі з твердою та газоподібною фазами ґрунту, які заповнюють її поровий простір. Ґрунт можна розглядати як гомогенну рідку фазу, що має змінний склад. Кількісними характеристиками складу і властивостей ґрунтового розчину є мінералізованість, електропровідність, окисно-відновний потенціал, титрована кислотність (лужність), концентрації йонів, рН. Залежно від ступеня мінералізованості, який обчислюють як суму сухих солей після випарювання ґрунтового розчину (у мг/л), ґрунт класифікують на прісний, солонуватий і солоний (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Класифікація природних ґрунтових розчинів залежно від їх мінералізованості

За О. А. Алектінім		За ДСТ СТС ЗВ5184-85 «Якість вод. Терміни і визначення»	
Мінералізованість, %	Клас вод	Мінералізованість, %	Клас вод
1	Прісні	1	Прісні
1–25	Солонуваті	1–10	Солонуваті
25–30	Солоні	10–25	Солоні

1.4.2.2. Мінеральні складові ґрунту

Осадкові породи – це головні ґрунтоутворюючі породи.

Процеси вивітрювання магматичних і метаморфічних порід призводять до утворення цілого ряду продуктів різного ступеня подрібнення і різного хімічного складу. Частина їх є результатом механічного подрібнення первісних порід і являє собою продукти їх хімічних перетворень (піски, глини, щебінь).

Розчинні продукти вивітрювання у вигляді хлоридів, сульфатів, карбонатів, фосфатів утворюють такі породи, як кам'яна сіль, гіпс, вапняк, доломіт.

Вони утворюються осадженням з розчинів морських і континентальних вод.

Частина осадових порід має органічне походження. На дні морів та інших водойм утворюються осади зі скелетів організмів, які складаються з силікатної кислоти, кальцій карбонату CaCO_3 і кальцій ортофосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. До таких порід належать вапняки, крейда, трепел та деякі фосфорити.

Тверда фаза ґрунту складається з мінеральної частини (90–99%) і органічної (1–10%).

Мінеральна частина твердої фази ґрунту утворилась з гірських порід, руйнування яких (вивітрювання) відбувалось під впливом різних чинників, а саме: температури, води, вітру, мінеральних і органічних кислот, живих організмів.

Тверда мінеральна фаза ґрунту містить всі хімічні елементи, які входять до складу земної кори (табл. 1.5). В ґрунті велике значення має кисень і водень.

Таблиця 1.5

Середній вміст хімічних елементів в літосфері і ґрунтах в % (мас) за Виноградовим

Елементи	Літо-сфера	Ґрунт	Елементи	Літо-сфера	Ґрунт
O	47,2	49,0	C	0,11	2,0
Si	27,6	33,0	S	0,09	0,085
Al	8,8	7,13	Mn	0,09	0,085
Fe	5,1	3,8	P	0,08	0,08
Ca	3,6	1,37	N	0,01	0,1
Na	2,64	0,63	Cu	0,01	0,002
K	2,6	1,36	Zn	0,005	0,005
Mg	2,1	0,6	Co	0,003	0,0008
Ti	0,6	0,46	B	0,0003	0,001

Кисню в ґрунті є більше, ніж в літосфері. Значно більше є також вуглецю (в 20 разів) і азоту (в 10 разів).

Однак Al, Fe, Ca, Na, K і Mg в ґрунтах міститься менше, ніж в літосфері.

Мінеральна частина ґрунту утворена частинками різних мінералів. Ґрунтові мінерали поділяються на первинні і вторинні (табл. 1.6).

Первинні мінерали – кварц, польові шпати, слюди утворюються при вивітрюванні гірських порід. В ґрунтах ці мінерали присутні у вигляді частинок піску (від 0,05 до 1 мм) і пилу (від 0,001 до 0,05 мм).

З первинних мінералів в ґрунті в результаті вивітрювання утворюються ферум(III) гідроксид $Fe(OH)_3$ і алюміній гідроксид $Al(OH)_3$, силікатна кислота H_2SiO_3 , а також вторинні мінерали – каолініт, гідрослюди. Вони знаходяться в ґрунті у вигляді дуже дрібних колоїдних частинок (<0,001 мм). Дрібнодисперсні фракції ґрунту є найбільш активною його частиною.

Таблиця 1.6

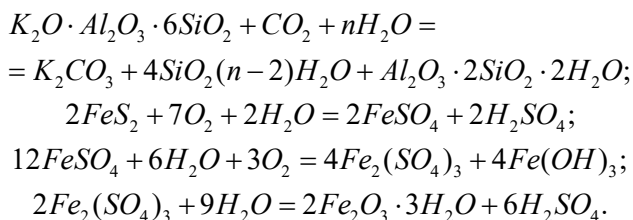
Склад первинних і вторинних мінералів

Гірські породи	Первинні мінерали	Вторинні мінерали
Граніти	Кварц – SiO_2	Каолін $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Гнейс	Польовий шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	
	Слюда $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ або $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$	Гідрослюда $H_6Al_6Si_6O_{24}$

Вивітрювання гірських порід – складний процес їх подрібнення і зміни хімічного складу під впливом коливань температури, води (льоду), хімічної взаємодії мінералів з карбонатною кислотою, водою і утворення при цьому нових вторинних мінералів, водорозчинних солей, вільного кремнезему та інших сполук.

Фізичне вивітрювання – це механічне подрібнення гірських порід і мінералів без зміни їх хімічного складу.

Хімічне вивітрювання – це різні зміни хімічного складу гірських порід і мінералів. Воно відбувається внаслідок таких процесів:



При повному руйнуванні силікатів, алюмо- і феросилікатів утворюються прості продукти вивітрювання і гідроксиди заліза, алюмінію, кремнію та деякі кислоти – при окисненні елементів (S, P, Cl), які містяться в гірських породах або в атмосфері (N, C).

Основи, які вивільнились при вивітрюванні, утворюють з кислотами такі прості солі: карбонати, сульфати, нітрати, хлориди, фосфати, силікати.

При вивітрюванні утворюються «глинні» мінерали, з них в ґрунтах найбільше значення має каолініт та гідрослюди.

Наявність органічних речовин є характерною особливістю ґрунтів. Первісне накопичення органічних речовин відбувалось в результаті життєдіяльності нижчих організмів, які оселялись на гірських породах. З поселенням вищих рослин значно прискорюється накопичення органічних речовин. Після відмирання організмів речовини, що входили до їх складу, підлягають в ґрунті процесам розкладу і вторинного синтезу, утворюючи те, що називають «ґрунтовим гумусом».

Природні хімічні сполуки елементів земної кори називаються **мінералами**. Ґрунтовий покрив Землі – це найтонша оболонка планети. Проте це крихке і легко пошкоджене природне середовище є основним джерелом існування безлічі живих організмів, включаючи і людину.

До чинників ґрунтоутворення належать материнські (ґрунтоутворювальні) породи, рослинні і тваринні організми, клімат, рельєф, час, вода (ґрунтова) і господарська діяльність людини.

1.4.3. Органічна речовина ґрунту

На частку органічних речовин припадає 5–95% загальної маси твердої фази ґрунтів. Кількісний і якісний склад органічних речовин визначає майже всі агрономічно цінні властивості ґрунтів. *Органічною речовиною ґрунту* називають усю сукупність органічних сполук, наявних у ґрунтах за винятком речовин, які входять до складу живих організмів. Усі органічні речовини за їх походженням і функціями ділять на дві групи: органічні залишки та гумус. Органічні залишки – це залишки тварин і рослин, які не втратили початкової анатомічної будови – здебільшого залишки кореневої системи рослин.

1.4.3.1. Класифікація органічної речовини ґрунту

Гумус складають індивідуальні органічні сполуки, а також органічні сполуки, що перебувають у формі орґано-мінеральних сполук. У складі гумусу виділяють три групи сполук: специфічні гумусові речовини, неспецифічні органічні речовини і проміжні продукти розпаду та гуміфікації. Неспецифічні гумусові сполуки синтезуються в живих організмах і надходять до ґрунту у складі рослинних і тваринних залишків. Специфічні гумусові речовини утворюються в ґрунті у результаті процесів гуміфікації. До них відносять прогумінові речовини, гумусові кислоти і гумін.

Гумін, або негідролізований залишок – це та частина органічної речовини ґрунту, яка є нерозчинною в кислотах, лугах і органічних розчинниках.

Прогумінові речовини схожі з проміжними продуктами розпаду органічних залишків.

Гумусні кислоти – клас високомолекулярних нітрогеновмісних оксикислот з ароматичним ядром, які входять до складу гумусу і утворюються в процесі гуміфікації. На основі різної розчинності у воді, кислотах, лугах і етанолі гумусні кислоти поділяють на гумінові кислоти, гіматомеланові кислоти і фульвокислоти. *Гумінові кислоти* – це група темнозбарвлених гумусних кислот, розчинних у лугах і нерозчинних у кислотах. Гумінові кислоти зазнають

мініралізації з утворенням CO_2 і H_2O або утворюють фрагменти, що беруть участь в синтезі нових молекул гумусних кислот. Цей процес відбувається дуже повільно, тому життя гумінових кислот становить сотні і тисячі років.

Гітатомеланові кислоти – це група гумусних кислот, розчинних в етанолі.

Фульвокислоти – це група гумусних кислот, розчинних у воді, лугах і кислотах. Елементний склад фульвокислот характеризується меншим, ніж у гумінових кислотах вмістом кисню і вуглецю. Під час експериментальних досліджень гумусні кислоти екстрагують з ґрунту розчинами лугів (0,1–0,5 н розчини NaOH). При підкисленні лужної витяжки до рН (1–2) гумусні гітатомеланові кислоти випадають в осад. Після чого в розчині залишаються тільки фульвокислоти. Після обробки утвореного осаду етанолом гітатомеланові кислоти переходять у спиртовий розчин, забарвлюючи його у вишневий колір.

Групу гумінових кислот поділяють на дві групи: чорні (сірі) і бурі. Гумінові кислоти, збагачені вуглецем, які присутні в черноземах, у вітчизняній літературі називають чорними, а в зарубіжній – сірими. Чорні і бурі гумінові кислоти можуть бути розділені методом висолювання: під час оброблення 2 н розчином NaCl чорні гумінові кислоти коагулюють і випадають в осад.

Вуглеводи. У ґрунтах є представники усіх класів вуглеводів: моносахариди, олігосахариди і полісахариди (целюлоза, крохмаль, хітин). Загальний вміст вуглеводних компонентів у ґрунтах коливається від 5–7 до 25–30% від загальної кількості органічних речовин. Вуглеводи входять до складу гумусних кислот і гуміну. Вуглеводи, не пов'язані з гумусними кислотами, беруть участь у хімічних перетвореннях. Вони утворюють комплексні сполуки з йонами важких металів, вступають у взаємодію з глинистими мінералами або зазнають процесів мініралізації.

Лігнін – один із найбільш стійких до розкладання компонентів рослинних тканин. В основі будови макромолекули лежить фенілпропанова ланка. Частка лігніну в органічних

сполуках ґрунту складає 15–30%.

Білки – найважливіші неспецифічні нітрогеновмісні сполуки ґрунту. Також у ґрунті присутні амінокислоти, аміноцукри, нуклеїнові кислоти, хлорофіл, аміни. Під впливом ферментативної діяльності мікроорганізмів білки розщеплюються на менш складні компоненти, легко гуміфікуються і мінералізуються.

Ліпіди – усі речовини, що екстрагуються з ґрунту органічними розчинниками (віск і смоли). Частка ліпідів у складі органічної речовини коливається в межах 2–14%. В органогенних горизонтах і торфах ліпіди трапляються у більших кількостях (до 15–20%).

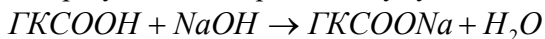
1.4.3.2. Органо-мінеральні сполуки

Органо-мінеральні сполуки – це всі види продуктів взаємодії неспецифічних речовин ґрунту або специфічних гумусових речовин з неорганічними йонами, гідроксидами, силікатами тощо. Органомінеральні сполуки у ґрунтах надзвичайно різноманітні. Різноманітність органо-мінеральних сполук зумовлена тим, що органічні ґрунтові речовини містять близько 15 функціональних груп, серед яких найбільше значення мають карбоксильні групи $-COOH$, фенольні групи $-OH$, аміногрупи – NH_2 . Органо-мінеральні сполуки ґрунтів поділяють на три групи:

- гетерополярні сполуки;
- комплексно-гетерополярні сполуки;
- сорбційні комплекси.

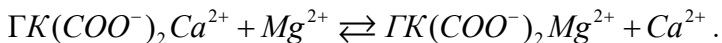
Залежно від рН середовища заміщення протонів відбувається як за карбоксильними, так і за фенольними $-OH$ групами гумусових кислот.

Прості (гетерополярні) солі гумусових кислот утворюються в результаті нейтралізації гумусових кислот:

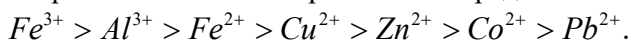


(ГК-ґрунтовий комплекс).

Утворення простих солей можливо також реакцією катіонного обміну:



Гумати лужних металів і амонію добре розчинні у воді і трапляються лише в деяких солонцях і содових солончаках. Гумати магнію розчиняються краще, ніж гумати кальцію. Вони можуть переходити у розчин і мігрувати в межах ґрунтового профілю. Гумусні кислоти схильні утворювати комплексні сполуки з усіма перехідними металами, що містяться у ґрунті у вигляді мікроелементів або надходять з антропогенними викидами. За здатністю утворювати сполуки з гумусними сполуками різні катіони можна розмістити в ряд:



Положення металів у цьому ряді може змінюватися залежно від природи гумусних кислот і рН середовища. Сорбційні комплекси утворюються у ґрунті при взаємодії гумусних речовин з кристалічними або аморфними глинистими мінералами. Утворення комплексних сполук і гетерополярних солей гумусових кислот відіграє важливу роль у процесах міграції і трансформації мінеральних компонентів ґрунту. Такі процеси знижують небезпеку забруднення ґрунтів, оскільки за достатньої кількості органічних речовин у ґрунті відбувається зв'язування токсичних металів.

1.4.4. Поглинальна здатність ґрунтів

Фізико-хімічна, або поглинальна здатність ґрунтів – це здатність колоїдних (мулистих) частинок утримувати та обмінювати йони з ґрунтових розчинів. Поглинальна здатність ґрунту – це його властивість обмінно чи необмінно поглинати різні тверді, рідкі газоподібні речовини або збільшувати їх концентрацію на поверхні ґрунтових колоїдних частинок.

Механічна поглинальна здатність – це властивість ґрунтів поглинати тверді частинки, що надходять з водним або повітряним потоком, розміри яких перевищують розміри пор ґрунту. Вода при цьому очищається від завису. Це дозволяє використовувати ґрунт для очищення питної води і промислових стоків. При будівництві зрошувальних систем властивість ґрунтів поглинати тверді частинки застосовують для

замулювання дна і стінок каналів з метою зменшення фільтрації.

Обмінна поглинальна здатність – це властивість ґрунту еквівалентно обмінювати йони ґрунтового розчину, а також твердої фази ґрунтів. На поверхні частинок твердої фази ґрунтів є активні заряджені центри. Майже у всіх видах ґрунтів кількість негативно заряджених центрів значно менша, ніж заряджених позитивно, тому для ґрунтів характерна *катионообмінна здатність*.

Обмінна сорбція катіонів – це здатність катіонів дифузного шару ґрунтових колоїдів обмінюватись на еквівалентну кількість катіонів навколишнього розчину. Обмінними катіонами є $Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, H^+$. Енергія поглинання катіонів у ряді різнозаряджених йонів збільшується із зростанням заряду катіона. Під енергією поглинання розуміють відносну кількість катіонів ґрунтами при одній і тій самій концентрації в розчині.

Йонообмінні властивості ґрунту пов'язані з обміном катіонів, які містить ґрунтовий поглинаючий комплекс та аніонів, що взаємодіють з твердими фазами ґрунту. Обмінні катіони присутні в глинистих мінералах і органічній речовині, їх склад залежить від типу ґрунтів. У черноземах, каштанових ґрунтах і сіроземах обмінні процеси представлені переважно йонами Ca^{2+} і Mg^{2+} , а в засолених ґрунтах – також йонами Na^+ . Деякі важкі метали (Zn, Pb, Cd та ін.) можуть бути у ґрунтах як обмінні катіони.

Сорбція аніонів залежить від заряду аніона, будови та хімічних властивостей ґрунтового поглинального комплексу ГПК. В обмінній формі у ґрунті можуть бути аніони: $Cl, NO_3^-, SeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, HMoO_4^-$. При зниженні рН середовища сорбція аніонів збільшується. Поглинання аніонів ґрунтами в антропогенних умовах може призводити до накопичення деяких токсичних речовин.

Хімічна поглинальна здатність – це здатність ґрунтів затримувати катіони і аніони у формі нерозчинних або важкорозчинних сполук. Так, при пропусканні через ґрунт солей

калію, амонію катіони цих солей поглинаються, а кислотні залишки залишаються в розчині, з'єднуючись з еквівалентною кількістю йонів кальцію.

Біологічна поглинальна здатність ґрунту обумовлена датністю живих істот (корені рослин, мікроорганізми), які знаходяться в ґрунті, поглинати різні елементи. Живим істотам власива вибірковість до елементів живлення.

Для поліпшення якостей ґрунту для сільськогосподарського виробництва проводять заходи, що називаються *меліорацією*. До меліорації належать: осушення, зрошення, окультурення пустищ, боліт. Рішення про проведення меліоративних робіт має прийматися лише після комплексного екологічного обґрунтування і порівняння короткострокової користі з довгостроковими народногосподарськими витратами та екологічною шкодою. Меліорацію часто супроводжує вторинне засолення ґрунтів внаслідок штучної зміни водно-сольового режиму.

Засолення – це накопичення в ґрунтах легкорозчинних солей. Засолення може бути первинним у зв'язку із природними процесами (вивітрювання мінералів) і вторинним через діяльність людства (зрошення, осушення). Засолені ґрунти містять у своєму складі легкорозчинні мінеральні солі в кількостях, шкідливих для рослин (понад 0,3%). У природних умовах воно відбувається при випадінні солей із засоленних ґрунтових вод чи принесенням солей з морів, океанів, солоних озер. На зрошуваних масивах джерелом солей можуть бути зрошувальні води або ґрунтові води, які піднімаються при зрошуванні. У разі недостатнього дренажу вторинне засолення може мати катастрофічні наслідки. При цьому великі масиви земель стають непридатними для землеробства внаслідок накопичування солей, важких металів, пестицидів, гербіцидів, нітратів.

1.4.5. Кислотно-основні властивості ґрунтів

Кислотно-основні властивості ґрунтів необхідно оцінювати для вирішення багатьох завдань агрохімії, біогеохімії, меліорації тощо. Від кислотно-основних

властивостей ґрунтів залежить ріст і розвиток як природних, так і культурних рослин. Кислотність впливає на рухомість хімічних елементів у ґрунтах та їхню доступність рослинам.

1.4.5.1. Фактична кислотність і лужність ґрунтів

Розрізняють фактичну і потенційну кислотність та лужність ґрунтів. *Фактична кислотність і лужність* характеризуються концентрацією йонів водню та гідроксид-йонів у ґрунтовому розчині. Ступінь кислотності і лужності ґрунтових розчинів оцінюють величиною рН. Кількісно кислотність і лужність визначають за результатами титрування лугами або сильними кислотами. На практиці частіше вимірюють рН водної витяжки або водної суспензії ґрунту.

Фактична кислотність характеризується двома показниками: активністю йонів H^+ (ступінь кислотності) і вмістом кислотних компонентів (кількість кислотності). На величину рН ґрунтового розчину впливають вільні органічні кислоти: винна, мурашина, масляна, корична, оцтова, фульвокислоти та ін. З мінеральних кислот велике значення має карбонатна, на кількість якої впливає розчинення в ґрунтовому розчині вуглекислого газу.

Тільки завдяки вуглекислому газу рН розчину може знижуватися до 4,0–5,6. За рівнем фактичної кислотності ґрунти класифікують на:

слабокислі	рН = 5–6;	лужні	рН = 8–9;
кислі	рН = 4–5;	сильнолужні	рН = 9–11;
сильнокислі	рН = 3–4;	нейтральні	рН = 7.
слаболужні	рН = 7–8;		

У водних розчинах добуток констант основності K_b і кислотності K_a дорівнює йонному добутку води:

$$K_b \cdot K_a = 10^{14} \quad \text{або} \quad pK_b + pK_a = 14,$$

де pK_b і pK_a – від'ємні логарифми відповідних констант.

Порівняння значень констант основності відповідних кислотно-основних пар показує, що найсильніші лужні властивості в ґрунтах мають йони S^{2-} , HPO_4^{2-} і CO_3^{2-} .

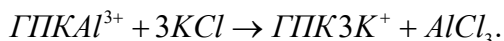
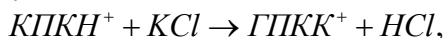
Коли ґрунтові води перебувають у рівновазі з

атмосферним повітрям і кальцитом, рН розчину становить близько 8,3. При наявності магнезиту $MgCO_3$ рН може збільшитися до 10,0–11,0. У разі відсутності карбонатів і збільшення концентрації вуглекислого газу у ґрунтовому повітрі рН ґрунтових розчинів знижується максимально до 4.

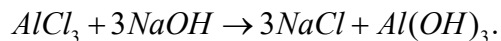
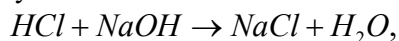
1.4.5.2. Потенційна кислотність ґрунтів

Потенційна кислотність є результатом взаємодії ґрунту з розчинами солей або основ. Вона дає змогу одержати уяву про загальний вміст у ґрунтах кислотних компонентів. Чим більшою є потенційна кислотність, тим вищою є фактична (актуальна) кислотність. У межах потенційної кислотності розрізняють обмінну та гідролітичну (рН-залежну) кислотності. *Потенційну кислотність ґрунтів* визначають при дії на ґрунт 1 н розчину калій хлориду – це обмінна кислотність, або 1н розчином натрій ацетату (гідролітично лужна сіль) – гідролітична кислотність.

При обробці ґрунту розчином калій хлориду можливі такі реакції обміну катіонів ГПК:

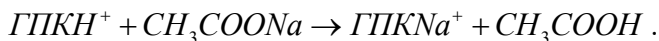


Ступінь кислотності оцінюють за величиною рН сольової (1М розчин КСl) витяжки. Далі при титруванні сольової витяжки розчином лугу:



Йони Al^{3+} , виділені з ГПК в розчин, знижують рН завдяки гідролізу солей алюмінію.

При обробці ґрунту розчином натрій ацетату відбувається реакція:



Оскільки ацетатна кислота значно слабкіша хлоридної, то рН водної витяжки після обробки ґрунту 1 н розчином натрій ацетату складає 6,2–7,5, на відміну від значень рН 3,0–6,5, характерних при обробці ґрунтів розчином калій хлориду. Інтервал рН 6,2–7,5 відповідає зоні мінімальної розчинності

алюміній гідроксиду, тому при обробці ґрунтів розчином натрій ацетату сполуки алюмінію не впливають на кислотність.

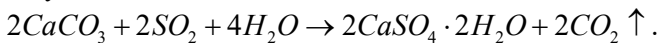
1.4.6. Хімічне забруднення ґрунту

Хімічне забруднення ґрунтів відбувається як природним шляхом, так і, в більшій мірі, в результаті антропогенної діяльності людства. Антропогенне забруднення ґрунтів відбувається внаслідок діяльності промислових підприємств, сільського господарства, транспорту, військових дій, паливно-енергетичних комплексів, видобутку корисних копалин та комунально-побутових господарств.

Так, надлишкова кислотність, спричинена антропогенною діяльністю, токсична для багатьох рослин. Зменшення рН ґрунтового розчину викликає збільшення рухливості йонів алюмінію, мангану, заліза, міді й цинку, що обумовлює зниження активності ферментів і погіршення властивостей протоплазми рослин та веде до ушкодження кореневої системи рослин.

Підвищення кислотності зменшує концентрацію Ca^{2+} у ґрунті, що знижує кількість корисних для родючості дощових черв'яків.

При зниженні рН пригнічується ріст дерев, спостерігається гниття лісів, втрата стійкості до хвороб. Риба в озерах та річках вмирає вже від малих кількостей у воді алюмінію. Підкислена вода вбиває риб'ячу ікру, особливо лосося та форелі. Критичний рівень рН для більшості водних видів 6,0. Механізм пошкодження будівель полягає в тому, що опади SO_2 контактують з каменем, перетворюючи кальцій карбонат у гіпс:



Луски гіпсу змиваються дощем і утворюється нова вразлива поверхня.

Стосовно впливу на здоров'я людини, то SO_2 та NO_2 подразнюють мембрани слизових оболонок і підвищують ризик хвороб респіраторної системи. Алюміній у питній воді стимулює розвиток остеопорозу та хвороби Альцгеймера. Нітрати як компоненти кислотних вод, з'єднуються з

гемоглобіном, у малюків це викликає синдром синюшної дитини.

1.4.6.1. Хімія розповсюджених забруднювачів

Гербициди – хімічні препарати (або їхні композиції), що використовуються для боротьби з небажаною рослинністю. Однак невміле чи надмірне їх використання призводить до забруднення ґрунту і води, що, у свою чергу, викликає загибель птахів і дрібних тварин, і навіть загрозу здоров'ю людини. Масштаби застосування гербицидів нітратолуенових сполук значні завдяки їх невеликій вартості, високій ефективності і помірній токсичності.

Дещо знижується застосування динітратолуїдинів, оскільки при їх застосуванні можливе утворення токсичних метаболітів. Проте масштаби застосування сполук цієї групи гербицидів залишаються все ще великими, їх витрати зменшилися всього приблизно на 15%.

В останні роки людина приходить до розуміння того, що неправильне вирішення питань раціонального використання природних ресурсів та охорони навколишнього середовища може поставити під сумнів саму можливість подальшого існування цивілізації.

1.4.6.2. Хімічна класифікація пестицидів

Пестициди – (від лат. *pestis* – зараза, *caedo* – вбиваю) – це речовини, які використовуються в сільському господарстві, садівництві для боротьби зі шкідниками (шкідливими або небажаними мікроорганізмами, рослинами і тваринами). Хімічна сполука, яка використовується для захисту рослин і сільськогосподарських продуктів, а також боротьби з переносниками небезпечних захворювань. Залежно від напрямку використання вони поділяються на кілька груп:

1) гербициди (діурон, симазин, атразин, монурон та ін.), що використовуються для боротьби з бур'янами;

2) альгіциди (купрум(II) сульфат і його комплекси з алканоамінами, акролеїн і його похідні) – для боротьби з водоростями та іншою водяною рослинністю;

3) арборициди (кусагард, фараон трисбен, лонтрел та ін.) – для зниження небажаної деревної і чагарникової рослинності;

4) фунгіциди (цинеб, каптан, фталан, додин, хлорталонил, фундазол, карбоксин) – для боротьби з грибовими хворобами рослин;

5) бактерициди (солі міді, стрептоміцин, бронопол-2-трихлорометил-6-хлоропіридин та ін.) – для боротьби з бактеріями і бактеріальними хворобами;

6) інсектициди (ДДТ, ліндан, лаготрин, альдрин, хлорофос, карбофос тощо) – для боротьби з шкідливими комахами;

7) акарициди (бромпропілат, дикофол, динобутон, тетрадифон) – для боротьби з кліщами;

8) зооциди (родентициди, ратициди, авіциди, іхтіциди) – для боротьби з шкідливими хребетними – гризунами (миші і пацюки), птахами і бур'янистою рибою;

9) лимациди (метальдегід, метиокарб, трифенморф, никлосамід) – для боротьби з молюсками;

10) нематоциди (ДД, ДДБ, трапекс, каботіон, тиазон) – для боротьби з круглими черв'яками;

11) афіциди – для боротьби з попелицями.

До пестицидів належать також хімічні засоби стимулювання і гальмування росту рослин, препарати для видалення листя (дефоліанти) і підсушування рослин (десиканти). Асортимент діючих речовин постійно оновлюється, що пов'язано з необхідністю створення більш ефективних і безпечних для людей і навколишнього середовища пестицидів, а також розвитком у комах, кліщів, грибів і бактерій резистентності при тривалому застосуванні тих самих препаратів.

Основними характеристиками пестицидів є активність щодо цільових організмів, вибірковість дії, безпека для людей і навколишнього середовища.

Активність пестицидів залежить від їхньої здатності проникати в організм, пересуватися в ньому до місця дії і гальмувати життєво важливі процеси. *Вибірковість* залежить від розходжень у біохімічних процесах, ферментів і субстратів в

організмах різних видів, а також від застосованих доз. Екологічна *безпека* пестицидів пов'язана з їх вибірковістю і здатністю зберігатися певний час у середовищі, не втрачаючи своєї біологічної активності. Застосування пестицидів у сільському господарстві сприяє підвищенню його продуктивності і зниженню втрат.

Багато пестицидів є токсичними для людей і теплокровних тварин. Найбільшу небезпеку становлять стійкі пестициди і їх метаболіти, здатні нагромаджуватись і зберігатися в природному середовищі до кількох десятків років. Наслідки надмірного застосування пестицидів можуть бути дуже несподіваними, а головне – біологічно непередбаченими. Пестициди вражають різні компоненти природних систем: зменшують біологічну продуктивність фітоценозів, видову розмаїтість тваринного світу, знижують чисельність корисних комах і птахів, а зрештою становлять небезпеку і для людини. Підраховано, що 98% інсектицидів і фунгіцидів, 60–95% гербіцидів не сягають об'єктів пригнічення, а потрапляють у повітря і воду. Зооциди створюють у ґрунті безжиттєве середовище.

Світове виробництво пестицидів становить 5 млн т, зростання обсягів застосування пестицидів пояснюється тим, що екологічно більш безпечні альтернативні методи захисту рослин недостатньо розроблені, особливо щодо боротьби з бур'янами.

За асортиментом і технікою застосування пестицидів встановлено суворий контроль. Необхідне розроблення ефективних заходів для попередження небажаних наслідків інтенсивної хімізації.

1.4.6.3. Хлоровмісні інсектициди

Інсектициди, що містять хлор відрізняються не тільки високою токсичністю, а й надзвичайною біологічною активністю і здатністю накопичуватися в різних ланках харчового ланцюга. Більшість інсектицидів токсичні не тільки для комах, але для людей і теплокровних тварин.

Найважливішим представником цієї групи є ДДТ (ЛД₅₀ 300 мг/кг) – (*дихлородиметилтрихлорометилметан*).

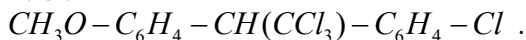
$\text{LD}_{50} \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$. LD_{50} – середня доза пестициду в мг на 1 кг живої маси, яка викликає загибель 50% піддослідних тварин.

Цьому інсектициду властивий широкий спектр дії проти шкідників сільськогосподарських культур. Цей препарат знайшов також застосування для пригнічення спалахів малярії та висипного тифу. ДДТ був першою речовиною, синтезованою німецьким хіміком Зейдлером у 1874 році, що використовувалася у великих кількостях для боротьби з комахами-шкідниками. ДДТ був обраний для широкого застосування в сільському господарстві і програмах охорони здоров'я. Вважалося, що це ефективний препарат лікування малярії. Переваги ДДТ як найбільш ефективного засобу для лікування хвороб, що передаються комахами вважали настільки істотними, що в 1948 році П. Мюллер був номінований на Нобелівську премію в медицині за виявлення інсектицидних властивостей ДДТ.

У зв'язку зі здатністю до накопичення у жирових тканинах людини і тварин та надмірної стійкості до біорозкладання в навколишньому середовищі у 1970 році використання ДДТ було припинено в Сполучених Штатах. Розвинуті країни незабаром прийняли аналогічні обмеження на застосування препарату. Хоча в деяких країнах Азії та Африки ДДТ застосовується і сьогодні. ДДТ – вуглеводень, тобто він не розчиняється у воді, але розчиняється в оліях і жирах. Він погано розкладається на інші речовини і тому залишається в ґрунті набагато довше після застосування для обробки сільськогосподарських зернових культур. Усі хлоровані вуглеводні мають ці властивості.

Важливим представником хлороорганічних інсектицидів є γ – ізомер гексахлорциклогексану – *ліндан* (LD_{50} 25–200 мг/кг). Відомий ряд високоактивних інсектицидів – хлороциклодієнів, які одержують дієним синтезом з гексахлорциклопентадієна. Практичне значення з них зберігає *ендосульфат* (LD_{50} 40–100 мг/кг). Цей препарат застосовують як інсектокарицид на ягідних культурах і бавовниках, а також для обробки квітучих рослин (малотоксичний для бджіл). Для боротьби з платтяною

моллю, з мухами, комарами, запропонований *плифенат* (ЛД₅₀ > 10000 мг/кг). В рослинництві, тваринництві та в побуті знаходить застосування аналог ДДТ – *метоксихлор* (ЛД₅₀ 6400 мг/кг), який не виявляє негативних властивостей, притаманних ДДТ:



Багато ефективних інсектицидів цієї групи – альдрин, дильдрин, телодрин, ендрин, також хлоровані терпени (поліхлоркамфен, поліхлорпінен) завдяки надмірній тривалості збереження біологічної активності в сільському господарстві майже не застосовуються. Незважаючи на різке скорочення асортименту і виробництва хлороорганчних інсектицидів, їх споживання ще достатньо велике.

Навіть у незначних кількостях інсектициди пригнічують імунну систему організму, знижують його чутливість до інфекційних захворювань. У більш високих концентраціях ці речовини спричинюють мутагенну і канцерогенну дію на організм людини. Тому останнім часом поширення набувають безпечні синтетичні феромони й інші біологічні методи захисту.

1.4.6.4. Утилізація рідких відходів гербіцидів

Авторами посібника розроблена технологія знешкодження рідких відходів гербіцидів ортолуїдинового ряду.

Об'єктом нашого дослідження були натрієві солі метилдинітробензенсульфокислоти (молекулярна формула C₇H₅N₂NaO₇S): натрій 3-метил-2,6-динітробензенсульфонат, натрій 5-метил-2,4-динітробензенсульфонат, 3-метил-2,4-динітробензенсульфонат, які є ізомерами (клас небезпеки H315-H319-H335).

Відходи, що надходять на переробку, – являють собою гомогенну систему в рідкому агрегатному стані, жовтогарячого кольору із темним забарвленням у вигляді концентрату із рН = 7, Eh = +200 мВ, густиною 1,1 т/м³, з неприємним запахом ароматичних нітроорганічних сполук. Кількість надходження 10 м³/добу, вміст сухого залишку – 36%.

Найбільш відомими методами знешкодження важкоокиснюваних забруднень органічного походження є:

1) Захоронення – один із основних рентабельних методів позбавлення від відходів. Однак при використанні цього методу проблема знезараження токсичних відходів лише відкладається, а не вирішується. Але при цьому вилучається значна кількість земельних площ, і здійснюється їх забруднення відходами і продуктами їх розпаду.

2) Спалювання – найбільш ефективний та інколи єдиний можливий метод знешкодження. Однак використання цього методу є дорогавартісним. Способом попереднього термічного розкладу органічної частини токсичних речовин в безкисневому середовищі (піроліз) можна підвищити ефективність спалювання, однак при цьому збільшується кількість небезпечних відходів.

3) Деструкція токсичних забруднень органічного походження окисненням у рідкій фазі. Більшість забруднень органічного походження окиснюються активним хлором з невеликою швидкістю, тому процес потребує введення великої кількості окисника, що веде до ускладнення технологічного процесу, через необхідність дехлорування стоків.

Озонування супроводжується великою витратою O_3 , тому цей метод є енерговитратним. Так, для деструкції 1 кг фенолів необхідно 21 кг O_3 , на одержання якого витрачається біля 550 кВт·год електроенергії.

4) Щодо окисного способу деструкції органічних речовин застосовуються і електрохімічні методи. Електроліз ведуть при густині струму до 10 А/см², відношення поверхні аноду до поверхні катоду дорівнює 1. До переваг електрохімічного методу слід віднести відсутність необхідності застосування дорогавартісних реагентів, а також можливість виділення окремих компонентів. Недоліками цього методу є великі витрати металу електродів, висока енергоємність процесу, а також необхідність додаткового очищення розчинів після окиснення органічних компонентів.

Наведені деструктивні методи забезпечують досить високу швидкість і повне руйнування шкідливих компонентів, але пов'язані з великими капітальними і енергетичними витратами. Вони також мають деякі труднощі в дозуванні

окисників, потребують складного апаратурного оформлення, підвищеної температури і тиску, переробки і очищення великих об'ємів гарячих газів і рідких відходів, які містять в тому числі важкі метали.

Деструкцію рідких відходів гербіцидів динітротолуїдинового ряду вивчали різними окисниками (лужним розчином пероксиду водню, гіпохлоритом натрію, реактивом Фентона) з контролем середовища за фізико-хімічними параметрами системи (рН, Eh).

В результаті проведених досліджень встановлено, що сучасні методи знешкодження важкоокиснюваних забруднень органічного походження із застосуванням хімічних реагентів, коагулянтів, електрохімічних способів і їх комбінації не може бути рекомендовано технічним рішенням для утилізації цієї категорії стоків. На підставі аналізу літературних даних та експериментальних досліджень обраний як основний метод регенерації рідких відходів гербіцидів динітротолуїдинового ряду – концентруванням з наступним спалюванням і утилізацією в готові продукти.

Метою подальших досліджень була розробка функціональної схеми утилізації органічних забруднень, зокрема сполук динітротолуїдинового ряду та надання рекомендацій і технічних рішень з розробки відповідної технології.

Проведений аналіз показав, що для знешкодження випробуваних забруднень варто застосувати спалення з попереднім концентруванням рідких відходів. Різноманітність компонентів, що присутні у рідких відходах органічного походження, зокрема сполук динітротолуїдного ряду, зумовлює економічну недоцільність їх виділення в вільному чи зв'язаному вигляді з метою подальшого використання.

На рисунку 1.7 представлено схему знешкодження та утилізації нітротолуенсульфонатних відходів, яка включає концентрування, спалювання відходів, вловлювання оксидів азоту та відділення сульфуровмісної золи. Сульфуровмісну золу можна використати як добавку в бетони, керамзит, асфальт та інші матеріали. Відомо, що для одержання керамзиту з

мінімальною густиною та поліпшення процесу випалу варто застосовувати мінеральні і органічні добавки до вихідної глинистої сировини. Корегуючі добавки, зокрема сульфуровмісну золу, сприяють зниженню температури початку переходу маси в піропластичний стан, розширенню температурного інтервалу спучування, збільшенню об'єму газів, які виділяються в інтервалі температур спучування.

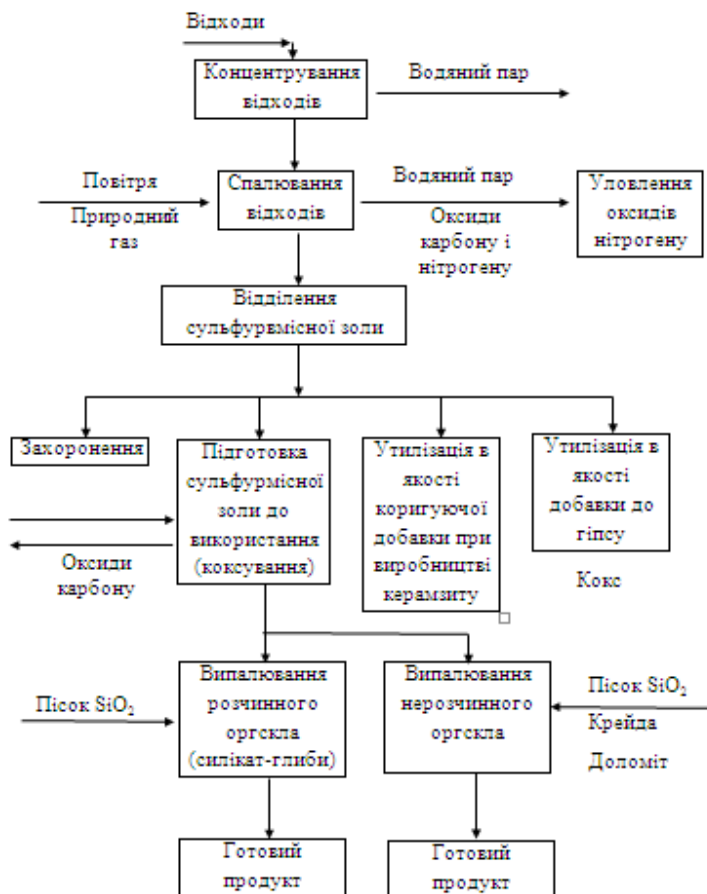


Рис. 1.7. Функціональна схема утилізації органічних забруднень, зокрема сполук динітролуїдинового ряду

Оскільки в одержаній золі високий вміст натрій сульфату, її можна переробляти разом з хлорвапняною суспензією на гіпс. Санітарно-гігієнічне вивчення гіпсового в'язучого, одержаного із застосуванням відходів, показало відповідність продукту гігієнічним вимогам до будівельних матеріалів.

Наявність в сульфуровмісній золі, крім натрій сульфату, інших мінеральних компонентів (NaCl , Na_2S , сажа), дозволяє застосовувати її для виробництва розчинного скла – будівельного в'язучого. Характеристики зразків силікат-глиби, одержаних за содово-сульфатною технологією із застосуванням технічно чистих реактивів і сульфуровмісної золи в значній мірі співпадають.

Порівняльний аналіз сировини для виготовлення будівельних матеріалів та склад відходів при спалюванні забруднень органічного походження, зокрема сполук динітролуїдинового ряду дозволяє запропонувати застосовувати ці відходи для виробництва натрій-кальцій-силікатного скла (нерозчинного). Для розкладу натрій сульфату – компонента сульфуровмісної золи можна використати деревне вугілля, тирсу або деякі органічні речовини. Як відновник працює сажа із сульфуровмісної золи. Застосування такої добавки також підвищує якість та знижує собівартість скла.

Таким чином, з метою утилізації рідких відходів динітролуїдинового ряду експериментально досліджені методи знезараження важкоокиснюваних органічних речовин, запропонована функціональна схема, надані рекомендації щодо створення відповідної технології.

1.4.7. Проблема діоксинів та їх аналогів

Діоксини – поліхлоровані сполуки, що містять ароматичні ядра, є суперекотоксикантами. Діоксини існують у природному середовищі вже кілька десятиліть, з часу початку виробництва хлорорганічних сполук. Вони мають широкий спектр біологічної дії на людину і тварин.

В малих дозах діоксини викликають у людини мутагенний ефект, підвищення алергічної чутливості до різних

ксенобіотиків. Їхня небезпека дуже велика навіть порівняно з тисячами інших токсичних домішок. Комплексний характер дії цієї групи сполук призводить до пригнічення імунітету, ураження органів і виснаження організму.

У природному середовищі ці суперекотоксиканти досить стійкі і можуть тривалий час перебувати в ньому без змін. Для них немає межі токсичності (явище так званої *надакумуляції*), а поняття ГДК втрачає сенс.

Організм людини зазнає дії діоксинів через повітря (аерозолі), воду, а також харчові продукти. Вони можуть накопичуватись в жирах (у процесі технологічної переробки) і не руйнуються під час кулінарної (теплової) обробки, зберігаючи свої токсичні властивості.

1.4.7.1. Екологічні шляхи діоксинів у біосфері

Вже в 30-х роках ХХ ст. з'явилися перші повідомлення про захворювання людей, викликані впливом сильних антисептиків – хлорофенолів. Сьогодні розповсюдження діоксинів в навколишньому середовищі носить глобальний характер. Діоксини можна виявити в будь-якій частині світу практично у будь-якому середовищі. Найвищі рівні цих отрут виявляються у ґрунтах, осадових відкладеннях, харчових продуктах, особливо в молочних, м'ясі, рибі, молюсках. Багато країн контролюють харчові продукти на наявність діоксину. Це сприяє ранньому виявленню забруднення і часто дозволяє запобігти масштабним наслідкам. Так, підвищений вміст діоксину був виявлений в кормі для тварин в Нідерландах в 2006 році, а джерелом був забруднений жир, який використали в виробництві корму.

Діоксини були знайдені у вихлопних газах автомобільного транспорту, продуктах спалювання сміття, у грудному молоці жінок, у викидах паперово-целюлозної промисловості. Діоксини безупинно генеруються людською цивілізацією і надходять в біосферу. Вони є породженням сучасної цивілізації, результатом господарської діяльності людства в промислово розвинутих країнах.

Потрапляючи в організм людини, діоксини стають індукторами тривалих помилкових біовідповідей, сприяючи накопиченню низки біокатализаторів-гемопротейдів у кількостях, небезпечних для функціонування клітини. У підсумку навіть слабе ураження діоксинами викликає постійний дискомфорт організму, високу втомлюваність, зниження фізичної і розумової працездатності, підвищення чутливості до біологічних інфекцій, може призвести до летальних наслідків.

Вторинні ефекти діоксинів обумовлені тим, що біокатазатори-гемопротейди в комплексі з діоксинами включають механізм витрати енергетичних ресурсів клітини. Це призводить до біодеградації гормонів, вітамінів, ліпідів, руйнування мембран. Особливо чутливі до такого впливу імунні клітини. Вторинні ефекти збільшують первинні, що призводить до зниження імунітету і зрештою викликає екологічні захворювання людини і тварин. Орієнтовна доза допустимого надходження діоксинів в організм людини становить 10^{-8} г/кг. Діоксини надходять в організм людини з м'ясом і молоком, тваринними жирами.

Хлороорганічні пестициди, у структурі яких наявні ароматичні ядра і шестичленні цикли, належать до структуроподібних діоксинових сполук. Це ДДТ, гексахлоциклогексан та ін. Вони мають високу стійкість: так, період напіврозпаду ДДТ – від 15 до 20 років. Такі пестициди впливають на репродуктивну функцію ссавців і птахів, особливо на стадії розвитку ембріонів. Контакт з хлороорганічними пестицидами може викликати патологію внутрішніх органів та загибель тварин. Створені досить жорсткі нормативи за вмістом пестицидів у природних об'єктах. У прісних водоймах пестициди накопичуються у рибі. Саме рибу вважають індикатором ступеня забруднення водних екосистем діоксинами.

1.4.7.2. Джерела забруднення довкілля діоксинами

Найбільший внесок в забруднення діоксинами довкілля здійснюють підприємства промислового хлороорганічного

сигтезу речовин з бензеновими ядрами. Велика кількість діоксинів потрапляє в атмосферу при спалюванні і переробленні відходів виробництва, автомобільних шин, покриттів.

Під час електролізу розчинів неорганічних хлоридів на графітових електродах в незначних кількостях утворюються поліциклічні хлоровані вуглеводні – діоксини.

Помітний внесок у викиди діоксинів здійснює целюлозно-паперове виробництво. При використанні хлору для відбілювання паперу утворюються хлоровані феноли – попередники діоксинів. Зараз з'явилися нові технології виготовлення паперу без застосування хлору. На виробках з такого паперу робиться позначка «без хлору».

Джерелами діоксинів можуть бути і палаючий смітник побутових відходів з полівінілхлориду, і лісові пожежі після обробки їх пестицидами.

1.4.8. Добрива як джерело забруднення ґрунтів

Органічні і неорганічні добрива – найефективніший засіб збільшення урожайності та поліпшення якості продукції рослинності. Добрива поділяють на мінеральні, добуті з надр, промислово отримані, що містять основні елементи живлення – N, P, K і важливі для життєдіяльності мікроелементи – Cu, B, Mn та ін., а також органічні – перегній, гній, торф, пташиний послід, компости тощо, що сприяють розвитку корисної мікрофлори ґрунту і підвищенню її родючості. Однак часто добрива вносять у кількостях, більших ніж необхідно для споживання сільськогосподарськими рослинами.

Забруднення навколишнього середовища відбувається через недосконалість хімічного складу добрив, порушення технології виробництва, зберігання та умов внесення у ґрунт. При тривалому внесенні добрив відбувається зміна родючості ґрунту, забруднення ґрунту і продукції нітратами, фосфатами, важкими металами, іншими токсичними елементами – фтором, арсеном, природними радіонуклідами – ураном, торієм, радієм. Завдяки високим дозам внесення добрив важкі метали потрапляють в ґрунт з торфом, гноєм.

Надмірне внесення азотних добрив призводить до високого вмісту нітратів у питній воді і деяких культурах (коренеплодах). Своєчасно незасвоєні рослинами залишки добрив потрапляють у водойми, азотні добрива ще й в атмосферу у вигляді газоподібних оксидів азоту. Частка засвоєння елементів живлення рослинами становить близько 0,4–0,6, тобто майже половина не бере участі в біотичному циклі колообігу. Нітрати малотоксичні, однак бактерії, які присутні в організмі людини, перетворюють їх у набагато більш токсичні нітрити. Останні здатні реагувати в шлунку з амінами, утворюючи канцерогенні нітросоаміни. Нітрити викликають метгемоглобінемію чи синюшність у грудних і маленьких дітей. Всесвітня організація охорони здоров'я допускає вміст нітратів у продуктах до 300 мг на 1 кг речовини.

Отже, надмірне залучення азоту в біосферу дуже небезпечне. Щоб знизити негативні наслідки, доцільно застосовувати спільне внесення органічних і мінеральних добрив (із збільшенням частки органічних добрив). Необхідно заборонити внесення добрив по снігу з літаків, скидання відходів тваринництва в навколишнє середовище. Доцільно розробляти форми нітратних добрив з невеликою швидкістю розчинення.

Для запобігання забрудненню ґрунтів і токсичними елементами в результаті внесення добрив потрібний чіткий контроль за правильним використанням добрив, хімічних меліорантів. Необхідно дотримуватись збалансованого живлення між макро і мікроелементами. Для запобігання накопичення нітратів у продукції рослинництва рекомендовано збільшувати дози фосфора і калія, вносити мікроелементи – *Mo, Mo, Cu, Mn*, які активізують ферменти, що сприяють відновленню нітратів до аміаку. Цьому сприяє також організація контролю за якісним та кількісним складом мінеральних добрив, вмістом важких металів і токсичних сполук, моніторингу властивостей ґрунту.

РОЗДІЛ II. САНІТАРНО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Залежно від кількості й точності визначень аналіз може бути повним, скороченим і польовим.

До основних аналізів води належать хімічний, бактеріологічний і технологічний.

2.1. Дослідження якості води

2.1.1. Хімічний аналіз води

Хімічний аналіз води поділяється на якісний і кількісний. Завдання якісного аналізу – встановлення якісного складу домішок. Кількісний аналіз дає можливість оцінити кількісний вміст домішок у воді.

Якісний аналіз дає відповідь типу «так-ні». Його виконують додаванням у дослідну пробу води реактиву (реагенту), який вступає в реакцію з визначуваною домішкою води, що супроводжується характерною зміною системи (поява чи зміна забарвлення, помутніння). В ряді випадків проведення якісного аналізу буває достатнім, щоб установити придатність води для певних цілей.

Якісний аналіз також дає можливість правильно обрати метод кількісного аналізу. Більшість методів визначення кількісного вмісту домішок призводять до помилкових результатів у присутності елементів, які мають певний вплив.

Найпоширенішими методами **кількісного аналізу** є гравіметричний, об'ємний (титриметричний) та фізико-хімічний.

Гравіметричний аналіз виконується додаванням у пробу надлишку реактиву, який утворює з визначуваною речовиною малорозчинну сполуку, що дає осад. Останній відфільтровують, висушують, визначають його масу.

Характерною особливістю гравіметричного аналізу є додавання до проби води надлишку реактиву для забезпечення повноти реакції його з визначуваним компонентом. Реактив повинен бути селективним, тобто реагувати тільки з визначуваною домішкою.

Принцип *об'ємного аналізу* полягає в тому, що визначувана речовина вступає в хімічну взаємодію з реактивом, який додають у пробу води у вигляді розчину точно відомої концентрації (титрований розчин) і в кількості, що еквівалентна кількості визначуваної речовини. Процес приливання реактиву у аналізовану воду називається *титруванням*. Кінець реакції між титрованим розчином реактиву і визначуваною речовиною встановлюють за зміною забарвлення індикатора, який додають до води як допоміжний реактив.

У тих випадках, коли визначувана речовина є у воді в дуже малій кількості, найдоцільнішими є методи *фізико-хімічного аналізу*. Особливо поширені методи колориметрії та нефелометрії.

Методами *колориметрії* концентрацію речовини, якщо вона забарвлена, можна визначити безпосередньо, порівнюючи інтенсивність забарвлення зі стандартом (тобто із розчином з відомою концентрацією речовини). В інших випадках у досліджувану воду додають реактив, який вступає в реакцію з визначуваною речовиною і утворює забарвлену сполуку. Порівнюючи забарвлення досліджуваної води із стандартом, до якого введено той самий реактив, встановлюють концентрацію визначуваної речовини.

Порівнюючи інтенсивності забарвлення, використовують головним чином такі методи: метод кольорової шкали, метод порівняння забарвлення, фотоколориметричний.

При використанні методу кольорової шкали забарвлення досліджуваної проби води порівнюється із забарвленням серії стандартних розчинів, виготовлених таким самим способом. Аналіз виконується у скляних посудинах, які заповнюються досліджуваною водою і стандартними розчинами. Концентрація визначуваної речовини у воді дорівнює концентрації стандартного розчину, з кольором якого збігається колір проби води.

При застосуванні методу порівняння забарвлення, порівнюється інтенсивність забарвлення проби води і стандартного розчину, які можуть значно різнитися між собою. Порівняння проводять у спеціальних колориметричних

циліндрах (циліндри Генера) із маленькими кранами, що розміщені у нижній частині циліндра. Висоту стовпа рідини в кожному циліндрі регулюють через відливання таким чином, щоб інтенсивності кольорів у обох циліндрах при розгляданні рідини зверху зрівнялись.

Методами хімічного аналізу визначають фізичні і хімічні показники якості води.

До фізичних показників належать: температура води, вміст завислих речовин, забарвлення, запах і смак; до хімічних – активна реакція води (рН), перманганатна окислюваність, хімічне споживання кисню (ХСК), біохімічне споживання кисню (БСК), наявність нітрогеновмісних речовин, розчинені у воді гази, щільний залишок і втрата при прожарюванні, твердість, лужність, вміст у воді сульфатів, хлоридів, заліза, мангану та інших елементів.

2.1.2. Бактеріологічний аналіз

При бактеріологічному аналізі води визначають кількість сапрофітних (нехвороботворних) бактерій і бактерій групи кишкової палички *Escherichia coli*, які характеризують фекальне забруднення води. Розрізняють такі бактеріологічні показники якості води:

1) ЗМЧ загальна кількість сапрофітних бактерій в 1 см³ води; цей показник називають також загальним мікробним числом;

2) БГКП (колі-індекс) кількість бактерій групи кишкової палички, яка міститься в 1 дм³ води.

2.1.3. Технологічний аналіз

В сучасних умовах отримання води певної якості здійснюється за складною хімічною технологією, в якій застосовується велика кількість різних реагентів, матеріалів, фізичних агентів і різноманітні споруди.

У результаті цих дій властивості води зазнають значних змін, які важко передбачити, але необхідно брати до уваги, щоб забезпечити потрібний ефект очищення. Ці так звані технологічні властивості води визначають методами

технологічного аналізу. За допомогою такого аналізу серед кількох можливих методів коригування певного показника якості води вибирають найбільш ефективний та економічний, встановлюють необхідну дозу реагенту, визначають кінетику осаду зависів, швидкість протікання води в різних спорудах, динаміку збільшення втрат напору у фільтрувальних спорудах тощо. Незнання технологічних властивостей води може призвести до значних помилок при проектуванні водоочисних станцій.

При використанні найуживаніших технологічних схем очищення води необхідно мати дані про параметри, які характеризують її технологічні властивості: коагульованість, знебарвлення, осаджуваність зависі, фільтрованість, знезалізнення, пом'якшення, стабільність, хлорованість. Ці дані отримують в результаті технологічного аналізу води.

2.2. Методи відбору, консервації і зберігання проб води

Відбір проб води є дуже важливою частиною її аналізу. Якщо допущена помилка при відборі, то її виправити неможливо.

При відборі проб потрібно керуватись рядом таких положень.

1. Відбір здійснюється тільки досвідченими, кваліфікованими працівниками, які несуть безпосередню відповідальність за результати аналізу.

2. Бажано, щоб спосіб відбору був попередньо погоджений з зацікавленими сторонами.

3. Деталі проведення аналізу визначаються в кожному конкретному випадку відповідно до поставлених завдань і залежно від місцевих умов.

4. Проба води, яка береться для аналізу, повинна відповідати умовам і створу зйомки на підставі обстеження місцевості, детального ознайомлення з технологією виробництва, споживанням води, розташуванням цехів, системою каналізації, призначенням і роботою окремих елементів станції очищення тощо.

5. Відбір проби, транспортування і збереження її повинно проводитися так, щоб не виникли зміни в складі компонентів або у властивостях води, які визначаються.

6. Об'єм проби повинен бути достатнім і відповідати методиці аналізу, що застосовується. Як правило, для неповного аналізу відбирається 0,5–1 л води, для детального аналізу – 2 л води, для повного аналізу – ще більший об'єм води.

7. Залежно від мети аналізу застосовуються разовий або серійний відбір проб.

Разовий відбір здійснюють один раз у визначеному місці. Цей спосіб застосовують обмежено, при постійній якості води, коли за результатами одного аналізу можна дати оцінку якості досліджуваної води (наприклад, в підземних водах).

У випадку, коли якість води змінюється у часі і просторі, то одноразового взяття проби води недостатньо. Тому в таких випадках застосовують серійний відбір проб. При цьому відборі проби беруться через визначений інтервал часу (годину, добу, місяць) в різних точках об'єкту (зональний). Взяті проби аналізуються і обробляються математично.

Особливим типом серійного відбору є проби, які відбирають у різних місцях за течією річки або стічних вод з урахуванням часу добігання води від одного пункту до іншого.

8. Види проб: проста і змішана. Просту пробу отримують одноразовим відбором всієї необхідної кількості води. Аналіз простої проби дає дані про склад води в даний момент у створі зйомки.

Змішану пробу отримують при змішуванні рівних частин простих проб, взятих в одному і тому ж місці через визначені проміжки часу або відібрані одночасно в різних місцях об'єкту. Ця проба характеризує середній склад з врахуванням як місця, так і часу.

Змішану пробу не рекомендується відбирати за період більше доби. При необхідності довготривалого зберігання пробу консервують (консервуючий реагент вводять у посуд для відбору проби), табл. 2.1.

9. Посуд для відбору і зберігання проби.

Таблиця 2.1

№ з/п	Компонент	Метод консервації				Початок аналізу
		Добавка H_2SO_4 , мг/л	Добавка HNO_3 , мг/л	Добавка хлороформу, мг/л	Зберігання при $t^\circ=3-4^\circ C$	
1	2	3	4	5	6	7
1	Амоніак	1	-	2-4	+	відразу
2	СПАР	-	-	2-4	-	раніше, ніж через 24 год
3	БСК	не консервуються			+	протягом 24 год
4	Завислі речовини	не консервуються			+	протягом 24 год
5	Жири	2,5	-	-	-	відразу
6	Твердість	не консервуються			+	відразу
7	Запах	не консервуються			+	відразу
8	Кальцій	не консервуються			-	відразу
9	Карбонати	не консервуються			+	відразу
10	Кисень	консервація по ходу визначення			-	відразу
11	Кислотність	не консервуються			+	відразу
12	Магній	не консервуються			-	відразу
13	Каламутність	-	-	2-4	-	протягом 24 год
14	Нітрати	1	-	2-4	-	відразу
15	Нітрити	1	-	2-4	-	відразу
16	Окиснюваність	1-10	-	-	+	відразу
17	pH	не консервуються			+	відразу
18	Присмак	не консервуються			+	відразу
19	Прозорість	не консервуються			+	відразу
20	Сульфати	не консервуються			+	відразу

продовження табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7
21	Сульфіди	не консервуються			+	відразу
22	Сірководень	відбирається в окремий посуд, додається 10 мл 10% кадмій ацетату або цинк ацетату				відразу
23	Сульфіти	не консервуються			-	відразу
24	Феноли	не консервуються			+	відразу
25	Фосфати	не консервуються			-	відразу
26	Фториди	не консервуються				протягом 24 год
27	Хлориди	не консервуються			+	відразу
28	Нафтопродукти	не консервуються			-	відразу

Найчастіше використовуються скляні бутлі з гумовим або скляним корком, або зі спеціальним корком, який має пружинне кріплення, з гумовим ущільненням. Можуть застосовуватись поліетиленові бутлі, термоси. Додаткові проби для проведення деяких визначень, що потребують спеціальної обробки, відбирають у менші бутлі або кисневі склянки.

Посуд попередньо старанно миється концентрованою сульфатною кислотою (технічною), для знежирення використовують синтетичні миючі засоби або хромову суміш. Повне знежирення досягається пропарюванням посуду водяною парою. Потім посуд промивають дистильованою водою.

Перш ніж узяти пробу, посуд необхідно промити декілька разів водою, що відбирається. Бутлі з пробями нумеруються фарбою, яка не витирається, і номер заноситься в паспорт проби.

10. Відбір проб здійснюється безпосередньо відповідним посудом, а при необхідності – додатковою ємністю з тримачем або з вагою на тросі чи пробовідбірником.

Якщо потрібно взяти пробу з конкретної глибини, то використовують батометр (пляшка Мейера). На встановлену глибину на підвісному тросику опускають бутель, який має вагу і закритий корком, до якого прикріплений додатковий тросик, що з'єднаний з основним.

Після досягнення необхідної глибини різким ривком за тросик підвісу витягують корок із горловини бутля, який після наповнення водою піднімають за допомогою підвісного тросика.

2.3. Визначення фізичних показників якості води

Температура води – важливий фактор, що впливає на фізичні, хімічні, біохімічні та біологічні процеси, які відбуваються у водоймах. Від неї значною мірою залежить кисневий режим водойми, інтенсивність процесів самоочищення тощо. На температуру води зважають при розрахунках багатьох очисних споруд. Для питних цілей оптимальною є температура 7–10° С. Цій умові найбільш відповідають підземні води. Вони, як правило, характеризуються сталістю температури, котра при глибині залягання водоносного шару більше ніж 200 м складає 6–10° С. Для поверхневих вод властиві значні сезонні перепади температури – в середньому від 0,1 до 30° С. Вимірювання температури проводять одночасно з відбором проби води з джерела. Там, де це неможливо, температуру вимірюють у бутлі вмістом не менш як 1000 см³, яку перед відбором проби витримують у досліджуваній воді для зрівняння температур.

Для вимірювання використовують калібровані ртутні термометри з ціною поділки 0,1–0,5° С. Результат виражають в градусах Цельсія, знак ставиться тільки при температурах, нижчих за нуль.

2.3.1. Прозорість води

Прозорість води визначають якісно і кількісно, а для річок – тільки якісно. Якісну характеристику прозорості води визначають візуально або за допомогою приладів. Для цього в однолітрову посудину з прозорого скла наливають досліджувану воду і розглядають на світло. Оцінку дають за такою шкалою:

- дуже прозора – коли немає будь-яких найменших часточок у воді;
- прозора – коли є невелика кількість дрібненьких часточок;

- слабокаламутна – коли добре видно роздріблені частинки;
- дуже каламутна – коли роздрібнених частинок так багато, що проба води майже непрозора.

2.3.2. Кольоровість води

Кольоровість води визначають у прозорій воді. Якщо вода не прозора, її фільтрують. У пробірку наливають майже повно води, ставлять її на аркуш білого паперу і, спостерігаючи зверху вниз, оцінюють воду щодо кольору так: безбарвна, світложовта, жовта, зеленувата, бура тощо.

Кількісне визначення кольоровості води проводять способом порівняння досліджуваної води з стандартом – платино-кобальтовим розчином. Для цього беруть два однакові циліндри заввишки 20 см і об'ємом 100 мл. В один наливають досліджувану воду, а в другий таку саму кількість стандартного розчину, ставлять циліндри на аркуш білого паперу і порівнюють їх кольори. Якщо кольори не однакові, то з досліджуваною водою порівнюють другий зразок стандартного розчину і так роблять до тих пір, поки відберуть стандарт потрібного кольору. Підібравши колір стандартного розчину до досліджуваного, визначають градуси кольоровості води за стандартом.

2.3.3. Методика визначення смаку

Смак води визначають органолептично: 10–15 см води, підігрітої до 30° С, кілька секунд утримують у роті, визначаючи якісну характеристику смаку і оцінюючи його інтенсивність.

При оцінці смаку рекомендована така шкала:

1. Надзвичайно неприємний.
2. Дуже неприємний.
3. Неприємний.
4. Злегка неприємний.
5. Не неприємний.
6. Злегка приємний.
7. Приємний.
8. Дуже приємний.

9. Надзвичайно приємний.

Для оцінки можуть застосовуватись також бальні шкали. Наприклад, смак еталонного зразка має показник 20 балів, а втричі неприємніший – 60 балів тощо.

2.4. Визначення хімічних показників якості води

Активну реакцію води визначає її кислотність або лужність. На практиці знаходять концентрацію йонів водню і позначають її з допомогою водневого показника рН, який являє собою від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів водню: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

Величина рН характеризує стан водного середовища:

в нейтральному середовищі $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³, тож $\text{pH} = 7$;

якщо $\text{pH} < 7$ – середовище кисле;

якщо $\text{pH} > 7$ – середовище лужне.

Активна реакція води – один із найважливіших показників її якості, що визначає характер протікання хімічних і біохімічних процесів у природних водах та очисних спорудах. Від рН залежить розвиток та життєдіяльність водних організмів, форма існування у воді цілого ряду хімічних сполук, корозійна активність води відносно металів та бетону тощо. Водневий показник важливий при проведенні ряду процесів її обробки, наприклад, при коагулюванні, реагентному пом'якшенні, знезалізненні, виділенні сполук кремнію, мангану тощо, при виконанні деяких видів хімічного аналізу. ДержСанПіН України регламентує рН в межах 6,5–8,5.

2.4.1. Твердість води

Визначення загальної твердості ґрунтується на реакції йонів кальцію та магнію з трилоном Б, в результаті чого утворюються комплексні сполуки. На закінчення реакції вказує зміна кольору індикатору еріохром-чорного з винно-червоного на синій. Внаслідок того, що йони Ca^{2+} і Mg^{2+} утворюють з трилоном Б малостійкі комплекси, титрування проводять у лужному середовищі, застосовуючи для цього буферну суміш

гідроксиду амонію з хлоридом натрію (амоніачний буферний розчин), що має рН = 9,25.

2.4.2. Методика визначення лужності

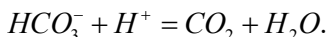
Під загальною лужністю води розуміють суму гідрогенкарбонатних HCO_3^- , карбонатних CO_3^{2-} , гідроксидних OH^- йонів та аніонів слабких кислот. Відповідно до цього розрізняють гідрокарбонатну, карбонатну та гідроксидну лужність. Оскільки в більшості природних вод переважають вуглекислі сполуки (в основному йони HCO_3^-), звичайно враховують лише гідрогенкарбонатну і карбонатну лужність.

Лужність не входить до числа жорстко обмежених за своїм значенням показників якості води, однак ДержСанПіН України рекомендує так звані показники фізіологічної повноцінності складу води, до яких входить і загальна лужність 0,5–6,5 мг-екв/дм³.

Лужність води – важливий показник при проведенні багатьох процесів очистки води, особливо при обробці її коагулянтами, пом'якшенні.

Визначення лужності води ґрунтується на реакції йонів HCO_3^- із хлоридною кислотою при наявності індикатору суміші бромкрезолового зеленого і метилового оранжевого (ISO 9963-1).

Реакція проходить згідно рівняння:



На закінчення реакції вказує зміна кольору з зеленувато-блакитного на сірий. В конічну колбу місткістю 250 см³ наливають 100 см³ води і додають 2–3 краплі розчину індикатору, перемішують і титрують розчином хлоридної кислоти (20 ммоль/дм³) до зміни кольору.

2.5. Основні типи аналізу води

В залежності від потреб застосовують наступні типи аналізу води.

1. Скорочений аналіз. Попередня характеристика води. Об'єм проби – 0,5 л. Визначають фізичні властивості (температура, запах, смак, кількість зважених речовин, прозорість, каламутність; рН; вміст Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . Якісно виявляють Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- .

2. Загальна характеристика води. Об'єм проби – 1 л. Визначають фізичні властивості; вміст Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- , NO_2^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ ; рН; сухий залишок; окиснюваність.

3. Детальний аналіз води. Об'єм проби – 2 л. Визначають фізичні властивості; вміст Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- , NO_2^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , NH_4^+ , SiO_2 , R_2O_3 ; вміст газів CO_2 , H_2S ; рН; сухий залишок; окиснюваність.

РОЗДІЛ ІІІ. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ВОДИ

Теоретичний вступ

Оцінка якості води починається з характеристики фізичних показників, до яких належать температура, запах, смак, прозорість або каламутність, колірність, вміст суспензованих речовин.

1. Температура води

Температура природних вод залежить від їх походження. Води підземних джерел мають постійну температуру і зі збільшенням глибини сезонні коливання температури зменшуються. Температура вод відкритих водоймищ значно змінюється в різні пори року. Так, температура води річки Дніпро (м.Київ) змінюється протягом року від 1° С (взимку), до 28° С (влітку). Оптимальна температура води для пиття 7–11° С. Така вода має приємний смак.

2. Запах і смак води

Запах і смак води залежать від багатьох причин: температури води, вмісту розчинених солей, газів, органічних сполук, які утворюються в результаті життєдіяльності водних організмів.

Солі заліза(ІІ) і мангану(ІІ) надають воді чорнильного або залізного присмаку, кальцій сульфат – в'язучого, магній сульфат – гіркого, натрій хлорид – солоного смаку.

Характер і інтенсивність запаху та смаку води визначають органічно. Розрізняють чотири види смаку: солоний, гіркий, солодкий, кислий. Інші смакові відчуття називають присмаками.

За характером запахи поділяють на дві групи: природні і штучні. Запахи визначають за певною класифікацією.

Інтенсивність запаху і смаку оцінюють за п'ятибальною шкалою (табл. 3.1 і 3.2).

Таблиця 3.1

Інтенсивність запаху

Бал	Інтенсивність	Бал	Інтенсивність
0	Запаху немає	3	Помітний
1	Дуже слабкий	4	Виразний
2	Слабкий	5	Дуже сильний

Інтенсивність запаху визначають при 20° С і 60° С.
Вода ставків не повинна мати запаху.

Таблиця 3.2

Інтенсивність смаку

Бал	Інтенсивність	Бал	Інтенсивність
0	Смаку немає	3	Помітний
1	Дуже слабкий	4	Виразний
2	Слабкий	5	Дуже сильний

Запах і смак води при температурі 20° С не можуть бути вищими за 2 бали. Для промислово-технічних потреб смак і запах не мають значення, але вказують на забруднення води.

Органолептично визначають смак тільки питних вод.

3. Прозорість і каламутність води

Грубодисперговані домішки (частинки з діаметром, більшим за 100 нм) обумовлюють каламутність води. Вона може бути спричинена наявністю таких неорганічних частинок, як пісок і глина, та деяких органічних компонентів, наприклад, продуктів розкладу рослинних і тваринних організмів. Каламутність мають води поверхневих водоймищ, максимальне значення каламутності спостерігається в передпаводковий період і в період паводку.

Каламутність води визначають гравіметричним, фотоелектроколориметричним і візуальним методами.

Гравіметричний метод заснований на зважуванні осаду, висушеного до постійної маси разом з фільтром при 105° С.

Осад одержують після пропускання через фільтр певного об'єму води.

Візуальний метод заснований на порівнянні каламутності досліджуваної води з стандартними зразками.

Фотоелектроколориметричний метод заснований на здатності завислих частинок розсіювати світло.

Згідно з ДсанПіН України №383 «Вода питна...» рівень каламутності не повинен перевищувати 0,29 мг/л (додаток, табл. 1).

Води, які містять незначну кількість диспергованих частинок, є прозорі. Якщо міститься менше 3 мг/л диспергованих частинок, то визначають прозорість води. Прозорість води виражають висотою стовпа води, через який розглядається «хрест» (товщина лінії 1мм), що нанесений чорною фарбою на білу фарфорову пластинку, або певний шрифт. Вода, яка використовується для господарсько-питного водопостачання, має мати прозорість за «хрестом» не менше 300 см (висота циліндру 350 см), а «за шрифтом» – не менше 30 см.

Найбільш простий метод визначення прозорості води у рибогосподарській водоймі полягає в тому, що у воду опускають білий диск на розміченому шнурі або тросі до тієї пори, поки він не зникне з поля зору. Глибина (в см або м), на якій диск може спостерігатись, характеризує прозорість води. Беруть середнє значення з двох вимірювань.

З метою підвищення точності вимірювання прозорості води С. Барановим був модифікований білий диск. Поле диска пофарбоване секторами по 90° в білий, червоний та зелений кольори. Сектори розділені чорним хрестом з променями по 30°. Диск закріплений на кінці мірної штанги.

За рибогосподарськими вимогами для коропових господарств прозорість води має бути не менша від 0,75–1,0 м, для форелевих – не менша від 1,5 м (додаток Б).

Показник прозорості має дуже важливе значення для оцінки гідробіологічного режиму водойми. Перш за все, це показник розподілу світла в товщі води, від якого залежить, в першу чергу, фотосинтез і кисневий режим водного середовища. Прозорість характеризує також наявність у воді зважених і

розчинених оптичноактивних речовин, в першу чергу, водоростей.

4. Колірність води

Цей показник відображає деякі хімічні та біологічні особливості води.

Гумінові і фульвокислоти та їх розчинні солі, водорості можуть надавати воді колірність. Колірність води визначають за платино-кобальтовою або дихромат-кобальтовою шкалою і виражають в градусах. Колірність визначають колориметричним порівнянням досліджуваної води з еталоном, який імітує це забарвлення.

Платино-кобальтова шкала: колір розчину, що містить 2,49 г $K_2[PtCl_6]$ і 2,08 г $CoCl_2$ в літрі води, приймається за 1000 умовних градусів колірності.

Кобальто-дихроматна шкала: колір розчину, що містить 0,175 г $K_2Cr_2O_7$ і 4 г $CoSO_4$ в літрі води, приймається також за 1000 умовних градусів колірності.

Основних кольорів, які розрізняє людина, є 7, і кожному кольору відповідає свій діапазон світлових хвиль (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Залежність колір-діапазон світових хвиль

Колір	Діапазон світових хвиль, нм
Фіолетовий	400–430
Синій	430–480
Голубий	480–500
Зелений	500–570
Жовтий	570–590
Гарячожовтий	590–630
Червоний	630–700

Нормальним кольором водного середовища слід вважати колірність в межах 500–590 нм, краще – 540–575 нм.

Відповідно до ДсанПіН України колірність для питної води не повинна перевищувати 20° (допускається іноді 35°) (див. додаток А).

Рибогосподарські вимоги: колірність (в градусах) для корошових господарств має бути меншою 50°, а для форелевих – меншою 30° (додаток Б).

Експериментальна частина

1. Визначення температури води

Температуру води визначають у відібраній пробі або безпосередньо у водоймі.

Для визначення температури застосовують термометр з ціною поділки 0,1°. Термометр витримують у воді не менше 5 хвилин і визначають температуру з точністю до 0,1°.

Вимоги до температури для корошових господарств – не більше 28° С, для форелевих – не більше 20° С (див. додаток Б).

2. Визначення запаху і смаку води

Досліджуваною водою наповнюють 2/3 об'єму широкогорлої колби ємністю 150–250 мл, накривають часовим склом і струшують обертовими рухами. Потім відкривають колбу і визначають запах. Оцінюють запах спочатку при температурі 20° С, а потім при нагріванні до температури 60° С. Воду нагрівають в колбі, закритій часовим склом.

Смак і присмак визначають також органолептично. Інтенсивність запаху і смаку оцінюють за п'ятибальною шкалою.

3. Визначення зважених речовин

Певний об'єм досліджуваної води (200–500 мл) фільтрують через висушений при температурі 105° С і попередньо зважений паперовий (або скляний № 2) фільтр. Промивають осад на фільтрі невеликою кількістю дистильованої води і переносять фільтр з осадом в попередньо прожарений і зважений тигель. Висушують при температурі 105° С, охолоджують в ексикаторі і зважують.

Вміст грубодисперсних домішок в досліджуваній воді визначають за формулою

$$X_{гр.} = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л,}$$

де m_0 – початкова маса фільтра, мг; m_1 – маса фільтра з відфільтрованим осадом, мг; V – об'єм води, взятої для визначення, мл.

4. Визначення прозорості води

Досліджувану воду наливають в циліндр з прозорим дном, що має внизу краник (рис. 3.1). Циліндр встановлюють на висоті 4 см над шрифтом і через краника зливають воду доти, доки можна буде прочитати окремі слова тексту.



Рис. 3.1. Циліндр для визначення прозорості води

5. Визначення колірності води

Визначення колірності води проводять в циліндрах для колориметрування (з поділками від 1 до 100 мл і краниками, рис. 3.2) або безпосередньо за шкалою колірності.

В один з циліндрів наливають досліджувану воду (відфільтровану) до верхньої поділки; в другий – стандартний розчин з відомою колірністю. Циліндри встановлюють на білу пластинку і відливають стандартний розчин доти, доки кольори розчинів в обох циліндрах не зрівняються (при розгляданні зверху).

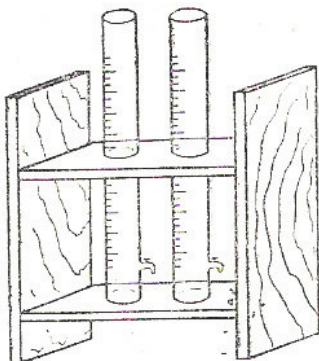


Рис. 3.2. Циліндр для колориметрування

Колірність обчислюють в градусах за формулою:

$$X = \frac{K_{ст.} \cdot h_{ст.}}{h_{досл.}},$$

де $K_{ст.}$ – колірність стандартного розчину, град.; $h_{ст.}$ – висота стовпа стандартного розчину; $h_{досл.}$ – висота стовпа досліджуваної води, см.

Запитання для самоконтролю

1. Які існують вимоги до температури питної води та води для коропових та форелевих господарств?

2. Які є методи визначення колірності природних вод, які одиниці її вимірювання? Які існують вимоги щодо колірності води для коропових та форелевих господарств?

3. Які є методи визначення каламутності природних вод, які одиниці її вимірювання? Які існують вимоги щодо каламутності води для коропових та форелевих господарств?

4. Які існують методи визначення запаху і смаку природних вод, які одиниці їх вимірювання? Які вимоги щодо запаху і смаку питної води та води для форелевих та коропових господарств?

5. Як визначають прозорість води? Які є вимоги щодо прозорості води для форелевих та коропових господарств?

6. Колірність води за платино-кобальтовою шкалою дорівнює 40°. Чи придатна така вода для коропових ставів?

7. Прозорість води в корошовому ставі становить 0,5 м. Чи добре себе почуває короп за таких умов?

8. Температура води в корошовому ставі – 30°. Як така температура впливає на коропа?

9. Колірність води за платино-кобальтовою шкалою – 60°. Чи придатна така вода для вирощування форелі?

10. Чи може мати вода в рибоводному ставі запах та смак?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2 ЯКІСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДНОЇ ВОДИ

Теоретичний вступ

Хімічний склад природних вод представлений складним комплексом розчинених газів, різних мінеральних солей та органічних сполук. У природних водах розчинені майже всі відомі на землі хімічні елементи, з яких чітко визначено різними фізико-хімічними методами понад 80 елементів. Зі збільшенням порядкового номера в таблиці Д. Менделєєва спостерігається зменшення концентрації елементів у природних водах. Хімічні компоненти природних вод поділяють на п'ять груп (класифікація О. Альокіна):

1) головні йони (макрокомпоненти) – K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} ;

2) розчинені гази – кисень (O_2), азот (N_2), сірководень (H_2S), вуглекислий газ (CO_2) тощо;

3) біогенні речовини – сполуки азоту, фосфору, заліза та кремнію;

4) органічні речовини – різноманітні сполуки, які належать до органічних кислот, фенолів, гумусових речовин, нітрогеновмісних сполук (білки, амінокислоти, аміни) та багатьох інших;

5) мікроелементи – йони всіх металів, крім головних йонів, а також деякі інші компоненти, які містяться у водах в невеликих кількостях, наприклад, радіоактивні елементи.

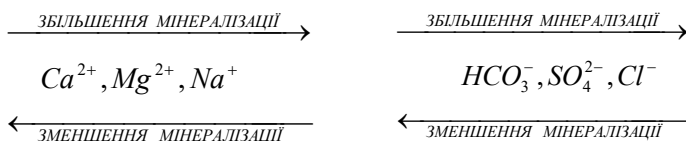
1. Головні компоненти (головні йони)

До головних компонентів природних вод належать йони солей калію, натрію, кальцію та магнію хлоридної, сульфатної та карбонатної кислот. Головні компоненти складають основну частину мінерального складу природних вод: в прісних водах – понад 90–95%, у високомінералізованих – понад 99%.

В маломінералізованих водах переважають йони HCO_3^- і Ca^{2+} , у високомінералізованих – Cl^- і Na^+ , йони Mg^{2+} займають проміжне положення між Na^+ та Ca^{2+} , як і йони SO_4^{2-} – між йонами HCO_3^- та Cl^- .

Зміна складу води відповідно до величини загальної мінералізації пояснюється різницею розчинності хлоридів, сульфатів та карбонатів лужних і лужноземельних металів. Мала розчинність карбонатних солей кальцію обмежує концентрацію гідрогенкарбонатних та карбонатних йонів в межах до 1000 мг/л. Порівняно невелика розчинність кальцій сульфату також обмежує вміст сульфатних йонів. Тільки хлоридні йони можуть досягати найбільших концентрацій внаслідок великої розчинності солей хлоридної кислоти.

Однією з найважливіших закономірностей складу природних вод є зміна концентрацій переважаючих йонів за схемою



В прісних водах на гідрогенкарбонати припадає близько 60% загальної кількості солей, а на хлориди – менше 10%; в морській воді на хлориди припадає близько 80%.

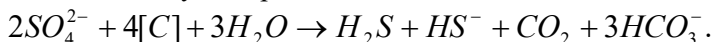
Хлоридні йони присутні майже в усіх природних водах. Йони Cl^- не засвоюються рослинами та бактеріями. Вони виділяються у вільному стані організмами тварин.

В солоних озерах, а також в розсолах підземних вод вміст хлоридних йонів може досягати сотень г/кг.

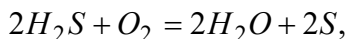
Сульфатні йони, як і йони Cl^- , поширені в поверхневих природних водах, поступаючи хлоридним йонам у

високомінералізованих водах, але переважають мало- і помірномінералізованих вод. Вміст сульфатних йонів, на відміну від хлоридних, лімітується присутністю йонів Ca^{2+} , які утворюють з йонами SO_4^{2-} малорозчинний CaSO_4 ($DP_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$). При малому вмісті йонів Ca^{2+} концентрація йонів SO_4^{2-} може значно збільшуватись.

Сульфатні йони – біологічно нестійкі і при відсутності кисню (анаеробні умови) можуть бути відновлені до сірководню. Такий процес, який називається **сульфаторедукцією**, відбувається, наприклад, в глибинах деяких морів і водах нафтоносних родовищ. Він відбувається під дією бактерій (*Microspira*) в присутності органічної речовини і може бути виражений такою схемою:

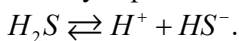


Наявність сульфатредукуючих бактерій виявлено у водах нафтоносних родовищ на глибинах до 2000м. В подальшому сірководень при стиканні з повітрям знову окиснюється до вільної сірки



а потім – до SO_4^{2-} .

При відновленні сульфатів, утворюється гідрогенсульфідний йон HS^- , який зв'язаний з H_2S рівнянням першого ступеня дисоціації сульфідної кислоти:



Розрахунок співвідношень молярних концентрацій H_2S і HS^- залежно від концентрації йонів водню показує, що при рН нижче 7 основною формою в розчині є H_2S , а при рН більше 7 – переважають йони HS^- .

Йони натрію за поширенням серед катіонів стоять на першому місці, складаючи більше половини загального вмісту всіх катіонів в природних водах. Подібно до йонів Cl^- йони Na^+ переважають в сильномінералізованих водах. В маломінералізованих водах їх вміст дуже невеликий, в межах декількох мг/л. З підвищенням мінералізації вміст йонів натрію сильно збільшується.

Концентрація йонів K^+ значно нижча за вміст йонів Na^+ . Найбільша кількість йонів K^+ спостерігається в маломінералізованих водах, при підвищенні мінералізації концентрація йонів K^+ спадає. Більший вміст йонів Na^+ в порівнянні з йонами K^+ пояснюється, з одного боку, кращим поглинанням йонів K^+ поглинальним комплексом ґрунтів і порід, а, з другого боку, тим, що йон K^+ , необхідний для живлення рослин, поглинається ними в більших кількостях, ніж йон Na^+ .

У вивержених породах вміст Na^+ і K^+ майже однаковий, а в морській воді в результаті поглинання йонів K^+ породами вміст його вже значно менший. Отже, незважаючи на меншу розчинність солей натрію, йони Na^+ значно поширені в природних водах.

2. Розчинені гази

В природних водах завжди присутні гази в розчиненому стані. Якісний і кількісний склад їх залежить від природних умов, в яких знаходиться вода.

Виникнення цих газів пов'язане:

- 1) зі складом атмосфери (N_2 , O_2 , CO_2 , інертні гази);
- 2) з біохімічними процесами (CO_2 , CH_4 , H_2S , N_2 , H_2);
- 3) з процесами дегазації мантії в глибинних шарах земної кори при високих температурах і тиску (CO_2 , CO , H_2S , H_2 , CH_4 , NH_3 , HCl та інші сполуки водню з галогенами).

Перша група газів є характерною, головним чином, для вод земної поверхні, друга – для поверхневих і підземних вод, третя – переважно для підземних вод.

Найбільш поширені в поверхневих водах O_2 і CO_2 , в підземних – H_2S і CH_4 .

Кисень знаходиться в природних водах у вигляді молекул. На вміст кисню у воді впливає дві групи протилежно напрямлених процесів: одні – збільшують концентрацію кисню, інші – зменшують її.

До першої групи процесів, які збагачують воду киснем, належать: 1) процес абсорбції кисню з атмосфери; 2) виділення кисню водною рослинністю в процесі фотосинтезу. Збагачення

води киснем при абсорбції може відбуватись тільки в тому випадку, якщо вода є ненасичена ним, тобто вміст кисню в ній менший, ніж має бути при даній температурі і тиску. Отже, цей процес може відбуватись тільки на поверхні водойми.

Виділення кисню в результаті фотосинтезу відбувається при асиміляції вуглекислого газу водною рослинністю. Процес фотосинтезу проходить тим сильніше, чим вища температура води, інтенсивність сонячного освітлення і більше поживних речовин (P, N та інші). Він може відбуватись не тільки на самій поверхні водойми, але в більшості випадків і на невеликих глибинах залежно від прозорості води.

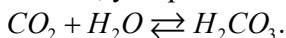
До другої групи процесів, що зменшують вміст кисню у воді, належать процеси, які пов'язані з використанням його для окиснення органічних речовин. Це відбувається при біологічних (дихання організмів), біохімічних (дихання бактерій) і хімічних (окиснення Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , H_2S та інших) процесах.

Окрім того, зменшення вмісту кисню у воді може відбуватись внаслідок виділення його в атмосферу. Це може відбуватись тільки в тому випадку, якщо вода при даній температурі і тиску перенасичена киснем.

Концентрація розчиненого кисню в природних водах коливається в певних межах, які лімітуються законом Генрі-Дальтона (від 0 до 14 мг/л).

Присутність кисню в природних водах має дуже велике значення. Перш за все, кисень необхідний для існування більшості водних організмів. Як сильний окисник кисень відіграє важливу санітарно-гігієнічну роль, сприяючи швидкій мінералізації решток організмів.

Вуглекислий газ знаходиться у воді головним чином, у вигляді розчинених молекул газу. Однак частина їх ($\approx 1\%$) вступає у взаємодію з водою, утворюючи карбонатну кислоту:

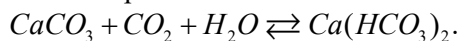


$(CO_2 + H_2CO_3)$ – *вільна карбонатна кислота.*

В природних водах джерелом CO_2 є, перш за все, процеси окиснення органічних речовин, які відбуваються з виділенням вуглекислого газу. До них належать дихання водних організмів, різні види біохімічного розпаду та окиснення органічних

решток. В деяких підземних водах джерелом CO_2 є вулканічні гази, які виділяються з надр Землі. Поглинання водою вуглекислого газу з атмосфери має важливе значення для вод морів і океану.

Зменшення вмісту CO_2 в природних водах, перш за все, відбувається при фотосинтезі. Вуглекислий газ витрачається також на розчинення карбонатів:



Вміст CO_2 в природних водах дуже різноманітний – від декількох десятих до 2–3 тис.мг/л. Найменший вміст CO_2 спостерігається в морях, солоних озерах, найбільший – в підземних і забруднених стічних водах. В річках і озерах концентрація CO_2 рідко перевищує 20–30 мг/л. Незважаючи на малу концентрацію в поверхневих водах, CO_2 має важливе життєве значення. Якщо можливість існування тваринних організмів залежить від наявності кисню, то CO_2 має таке ж значення для рослинних організмів, як джерело вуглецю.

З інших газів найбільш постійним газом в природних водах є розчинений молекулярний азот.

Значно більше значення має розчинений сірководень. В річках і озерах сірководень присутній лише іноді в придонних шарах. Зустрічається також в деяких придонних океанських водах. Значно частіше перебуває сірководень в підземних водах, ізольованих від поверхні, а також в сильно забруднених поверхневих водах.

З інших газів слід відмітити також метан CH_4 , він міститься у глибинних підземних водах під великим тиском. В невеликих кількостях метан присутній в придонних шарах озер, де він виділяється з мулу при розкладанні органічних решток.

3. Органічні речовини

За походженням органічні речовини природних вод можуть бути розподілені на дві групи: 1) надходять зовні (**аллохтонні**); 2) утворюються в самій водоймі (**автохтонні**).

Запаси аллохтонних органічних речовин поповнюються завдяки вносу їх з водозбірної площі, надходженням з

атмосферними опадами, а також іноді з побутовими та промисловими стоками.

Рештки рослинних і тваринних організмів під дією фізичних, хімічних та біохімічних чинників можуть розпадатись з утворенням простіших неорганічних сполук. Але іноді при недостатньому доступі кисню утворюється комплекс органічних сполук, який має назву **гумус**.

В гумусі містяться гумінові та фульвокислоти. Це високомолекулярні сполуки з рядом функціональних груп. Гумусові кислоти мають велике значення для формування складу природних вод. Маючи велику кислотність, вони, поряд з CO_2 , надають воді агресивність до гірських порід. Гумусові кислоти утворюють комплексні сполуки з різними металами, які легко засвоюються рослинами.

Друга група органічних речовин обумовлена процесами утворення первинної органічної речовини і її розкладу. Первинна органічна речовина утворюється синтезуючими рослинами і бактеріями. Різні організми споживають її і утворюють більш складні види органічної матерії. В результаті цього у воду надходять як продукти життєдіяльності цих організмів, так і тіла відмерлих організмів. Всі зміни, які відбуваються з органічною речовиною, пов'язані з життєдіяльністю бактерій. Мікроорганізми перетворюють складні органічні речовини в більш прості. Енергія, що виділяється, є джерелом їх існування.

Розпад органічної речовини в природних водах – **мініралізація**. Має важливе значення як для знищення решток організмів і продуктів їх життєдіяльності у водоймах, так і для повернення у воду ряду елементів (N, P, C тощо), необхідних для живлення водних рослин.

Для річок основне значення мають органічні речовини, які надходять зовні, а для океану – ті, які утворюються в його водній масі.

Загальна концентрація органічної речовини найбільшою буває в болотних водах та в річках з болотним живленням і досягає іноді 50 мг/л і навіть вище.

Незабруднені води містять мало органічних речовин. Наприклад, в океані концентрація органічних речовин складає близько 3 мг/л, а в річках – в середньому 20 мг/л.

Надійного прямого методу визначення органічної речовини поки не існує. Користуються непрямими показниками вмісту органічної речовини. Одним з них є **окиснюваність води**, величина якої вимірюється кількістю кисню, який витрачається на окиснення органічних і деяких неорганічних речовин, що містяться в 1 л води. Розрізняють перманганатну та дихроматну окиснюваність залежно від окисника – KMnO_4 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

4. Біогенні елементи

До біогенних елементів в природних водах належать азот, фосфор, залізо та кремній в різних сполуках, які виконують роль добрив для водних рослин.

Азот міститься в природних водах у вигляді ряду неорганічних і великої кількості різноманітних органічних сполук.

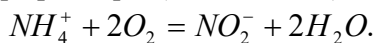
З неорганічних сполук у воді містяться амонійні NH_4^+ , нітритні NO_2^- та нітратні NO_3^- йони.

В органічних сполуках азот знаходиться, головним чином, у складі білка тканин організмів і продуктів його розкладу, які утворюються як при відмиранні самих організмів, так при розпаді продуктів їх життєдіяльності.

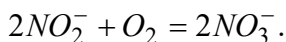
Неорганічні сполуки азоту є необхідними для життя рослин як поживні речовини. Вони засвоюються рослинами в процесі фотосинтезу і входять до складу тканин їх організмів, а якщо цими рослинами живляться тварини, то й до складу тваринних організмів.

Зворотний процес переходу азоту з складних органічних сполук в мінеральні форми, який називається процесом регенерації біогенних елементів, може відбуватись при біохімічному розпаді органічних сполук. Кінцевим продуктом мінералізації органічних сполук, що містять азот, є амоніак. Йони амонію засвоюються рослинами при фотосинтезі і можуть бути окиснені в нітрити та нітрати. Цей процес (**нітрифікація**)

відбувається при наявності кисню під дією бактерій і проходить в дві фази. Перша фаза – перехід NH_4^+ в NO_2^- здійснюється під дією бактерій-нітрифікаторів (*Nitrosomonas*)



Друга фаза – окиснення нітритних іонів під дією інших бактерій (*Nitrobacter*) в нітратні



Одним з головних джерел нітратних сполук у водоймах є засвоєння молекулярного азоту мікроорганізмами та водоростями. В значних кількостях азот надходить у водойми з атмосферними опадами. В індустріально розвинутих країнах атмосферні опади щорічно доставляють до 15–17 кг амонійного і нітратного азоту на 1 га земельних угідь. Цей азот спричиняє суттєвий вплив на зміну природного біохімічного режиму водойми. Сполуки азоту при великому вмісті можуть спричиняти отруєння гідробіонтів. Найбільш токсична форма – йон NH_4^+ . На його токсичність має вплив рН води, оскільки з підвищенням рН зростає кількість вільного амоніаку. Дуже велику токсичність мають нітрити. Нітрити окиснюють гемоглобін до метгемоглобіну, який не може переносити кисень. Нітрити при концентрації менше 1 мг/л спричиняють загибель риби. Однак при підвищенні солоності води вони не спричиняють небезпеки для риби. Нітрати навіть у великих концентраціях не є гостротоксичними для водних тварин.

Органічні форми азоту знаходяться в продуктах часткового біохімічного розпаду водних організмів.

Одним з найважливіших елементів мінерального живлення водних організмів є фосфор. В природних водах фосфор міститься у вигляді солей фосфатної кислоти H_3PO_4 і органічних сполук. Запаси фосфору поповнюються за рахунок вилужнюванням ґрунту та гірських порід і біохімічного розпаду водної та наземної рослинності. Важливу роль відіграють фосфорні бактерії, які переводять нерозчинні сполуки в розчинні. Інтенсивний розвиток водоростей відбувається при вмісті мінерального Фосфору від 0,08 до 0,32 мг/л. Збільшення

вмісту фосфору до декількох міліграмів на літр свідчить про забруднення водойми.

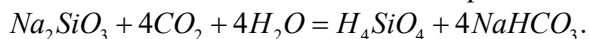
Процесом, що зменшує вміст фосфатів у воді, є використання їх водними рослинами. Більша частина фосфатів повертається назад у воду в процесі життєдіяльності організмів або при мінералізації їх решток.

Концентрація фосфатів в природних водах дуже мала – соті, іноді десяті частки мг/л.

Кремній є постійним компонентом складу природних вод. Частина кремнію знаходиться у вигляді силікатної кислоти H_2SiO_3 та полісилікатних кислот – $mSiO_2 \cdot nH_2O$. Окрім того, кремній міститься в природних водах у вигляді колоїдів, які ще мало вивчені: $SiO_2 \cdot yH_2O$.

Концентрація кремнію складає декілька міліграмів на літр, в підземних водах підвищується і досягає десятків, а в гарячих термальних водах – навіть сотень міліграмів Si/л.

Процеси, які зменшують вміст кремнію у водоймі, – це використання кремнію водними організмами. Наприклад, діатомові водорості будують свій скелет з кремнію. Окрім того, нерозчинна силікатна кислота витісняється карбонатною:



Залізо – один з важливих біогенних елементів, він відіграє значну роль в окисному та енергетичному обміні рослинної клітини. Максимальна кількість заліза спостерігається у водоймах, що знаходяться в регіонах з торф'яно-болотними та підзолистими ґрунтами. Високі концентрації заліза мають токсичну дію. Залізо міститься у воді в сполуках з ступенем окиснення +2 та +3. Сполуки тривалентного заліза з гуміновими речовинами утворюють бурий осад, який осідає на зябрах риб і порушує їх дихання, що може призвести до загибелі риби.

5. Мікроелементи

До цієї групи належать елементи, сполуки яких є в природних водах в дуже малих кількостях – менших за 1 мг/л.

Мікроелементи умовно можна поділити на п'ять таких груп:

- 1) типові катіони (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+});

- 2) йони важких металів (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pb^{2+} тощо);
- 3) амфотерні комплексоутворювачі (Cr , Mo , V , Mn);
- 4) типові аніони (Br^- , J^- , F^-);
- 5) радіоактивні елементи.

Успішне вивчення мікроелементів затруднене у зв'язку з малим вмістом в природних водах та неясністю щодо форм їх наявності в розчині.

Вивчені такі форми вмісту мікроелементів в природних водах:

- 1) йонно-молекулярні розчини;
- 2) розчинні органічні комплекси;
- 3) колоїдні розчини.

Перша форма є найбільш складною, тому що той самий елемент, залежно від величини pH і $ox-red$ -потенціалу, може бути у воді в різних формах дисоціації і в різних комплексах.

Більшість металів можуть утворювати органічні комплекси. До них, перш за все, належать комплекси, які утворені дво- і тривалентним залізом з гумусовими та іншими органічними кислотами.

Гідроксиди багатьох металів знаходяться у воді в колоїдному стані.

В йонній формі знаходяться, головним чином, однозарядні типові катіони та аніони.

Встановлено, що мікроелементи відіграють важливу роль в складі ферментів, вітамінів, а деякі з них безпосередньо впливають на організм людини. Дуже малі і дуже великі концентрації йонів фтор сприяють захворювання зубів, а невеликий вміст йонів йоду спричиняє захворювання на зоб.

Більшість мікроелементів має в усіх природних водах дуже низькі концентрації – набагато нижче за 1 мг/л. Кількісною характеристикою поширення мікроелементів в земній корі може бути величина, яка називається кларком елемента.

Кларк – це масовий відсоток вмісту елемента в породі.

В природних водах існують причини, які обмежують концентрацію мікроелементів. По-перше, – це обмеження розчинності сполук багатьох важких металів за наявності у воді аніонів OH^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- та HS^- . Особливо велике лімітуюче

значення мають йони OH^- , тому що більшість гідроксидів металів є малорозчинні. По друге, – це адсорбція. Сорбентами мікроелементів в природних водах можуть бути: 1) глинисті мінерали у вигляді зависі; 2) породи, через які фільтрується вода; 3) органічні речовини; 4) високодисперсний кальцій карбонат. Третя причина – добування мікроелементів живими організмами, для яких вони є життєво необхідними.

Експериментальна частина

1. Проба на наявність солей кальцію

Налити в пробірку 2–3 мл досліджуваної води, додати декілька крапель розчину амоніаку і 1–2 краплі розчину амоній оксалату $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Суміш нагріти до кипіння. За наявності білої каламуті або осаду, які утворились, зробити висновок про вміст йону Ca^{2+} .

Кількість осаду відмітити: мало, багато, дуже багато. Написати рівняння реакції.

2. Проба на наявність солей магнію

а) Йони Mg^{2+} при наявності йонів Ca^{2+} виявити не можна. Тому спочатку треба осадити йони Ca^{2+} у вигляді CaC_2O_4 додаванням до води при нагріванні амоній оксалату до утворення осаду. Осад відфільтрувати і в фільтраті визначити Mg^{2+} .

б) До 2–3 мл фільтрату додати 2–3 мл розчину натрій гідрогенфосфату Na_2HPO_4 і 2–3 краплі розчину амоніаку, рідину перемішати. При наявності йону Mg^{2+} утворюється кристалічний осад MgNH_4PO_4 у вигляді шовковистої каламуті.

Написати рівняння реакції.

3. Проба на наявність хлоридів

До 3–4 мл досліджуваної води додати декілька крапель нітратної кислоти, а потім аргентум нітрату. При наявності йонів Ag^+ з'являється білий осад аргентум хлориду або каламуть. Написати рівняння реакції.

4. Проба на наявність сульфатів

До 3–4 мл досліджуваної води додати декілька крапель розбавленої хлоридної кислоти, а потім розчину барій хлориду.

Утворення білого кристалічного осаду або каламуті свідчить про наявність у воді сульфат-йонів. Написати рівняння реакції.

5. *Проба на наявність у воді йонів амонію NH₄⁺*

До 3–4 мл досліджуваної води додати 3–4 краплі реактиву Несслера (K₂[HgI₄]+KOH). При наявності йонів амонію утворюється червоно-бурий осад або жовто-помаранчеве забарвлення (при малих кількостях NH₄⁺). Йонно-молекулярне рівняння реакції має вигляд



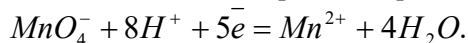
6. *Проба на наявність у воді йонів Fe²⁺*

До 2–3 мл досліджуваної води додати 5–6 крапель концентрованої нітратної кислоти HNO₃, а потім – стільки ж розчину амоній роданіду NH₄SCN. Червоне або рожеве (при наявності слідів Fe²⁺) забарвлення, зумовлене кольором молекул Fe(CNS)₃, свідчить про вміст йонів Fe²⁺.

Концентровану нітратну кислоту додають для окиснення йонів Fe²⁺ в йони Fe³⁺. Написати рівняння відповідних реакцій.

7. *Проба на окиснюваність води*

До 1–2 мл досліджуваної води додати рівний об'єм концентрованої сульфатної кислоти H₂SO₄, потім краплями доливати концентрований розчин KMnO₄. Якщо рідина тільки від однієї краплі розчину калій перманганату забарвиться у рожевий колір, який не зникає протягом 1–2 хвилин, то вода не містить речовин, що окиснюються. Якщо декілька перших крапель розчину KMnO₄ знебарвлюються, то вода містить речовини, що окиснюються. Йонне рівняння реакції має вигляд



Запитання для самоконтролю

1. Як класифікують хімічні сполуки природних вод за О. Альокінім?

2. Які йони природних вод належать до головних? В складі яких неорганічних сполук вони містяться?
3. Які гази містяться в природних водах? Яке їх походження?
4. Які хімічні елементи природних вод належать до біогенних?
5. Яка існує класифікація органічних речовин природних вод?
6. В чому полягає явище нітрифікації та денітрифікації в природних водах?
7. В чому полягає сутність сульфаторедукції в природних водах?
8. Які найбільш поширені форми вмісту азоту, фосфору, кремнію та заліза в природних водах?
9. Яка існує класифікація мікроелементів природних вод за О. Альокінім?
10. Які причини обмежують вміст мікроелементів в природних водах?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3 ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОЇ РЕАКЦІЇ ВОДИ (pH)

Теоретичний вступ

У складі природної води йони водню займають особливе місце. Абсолютний вміст їх, у порівнянні з іншими йонами, є незначний. За вмістом вони займають майже останнє місце, поступаючись нікелю, кобальту, срібла, урану і багатьом іншим елементам, які рідко є у воді. Але значення йонів водню у природних водах є надзвичайно велике. Воно обумовлене тим, що йони водню, що утворились при дисоціації у водних розчинах багатьох кислот та їх похідних, зв'язані з ними в єдину систему.

Концентрацією йонів водню кількісно характеризується активна реакція води, тобто ступінь її кислотності або лужності.

1. Електролітична дисоціація води. Йонний добуток води. Водневий показник

Електростатична взаємодія полярних молекул води призводить до їх самойонізації: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ або в спрощеній формі $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Константа дисоціації води

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_{\text{недис.}}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25^\circ \text{C}.$$

Дуже незначна дисоціація води дозволяє вважати, що концентрація недисоційованих молекул дорівнює загальній концентрації, яка для води об'ємом 1 л дорівнює: $1000 : 18 = 55,6$ (моль/л).

$$\text{Тоді } K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\text{або } K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}.$$

$$\text{Отже, } K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Для води і всіх водних розчинів добуток концентрацій іонів H^+ та OH^- , який має назву **йонний добуток води** ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), – величина стала і дорівнює 10^{-14} при 25°C . Значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ залежить від температури: при 0°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,13 \cdot 10^{-14}$, а при 100°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 74 \cdot 10^{-14}$.

В чистій воді і нейтральних розчинах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ (моль/л).

Більш зручною характеристикою середовища є так званий водневий показник рН, який дорівнює десятковому логарифму концентрації іонів водню, взятому з оберненим знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Для нейтральних розчинів $\text{pH} = 7$, для кислих – $\text{pH} < 7$ і для лужних – $\text{pH} > 7$.

Логарифмуючи йонний добуток води

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

$$\text{одержуємо } \lg K_{\text{H}_2\text{O}} = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{-14}.$$

Змінивши знаки на обернені, маємо

$$-\lg K_{H_2O} = -\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg 10^{-14}.$$

Враховуючи, що $-\lg[H^+] = \text{pH}$, а $-\lg[OH^-] = \text{pOH}$, будемо мати: $-\lg K_{H_2O} = \text{pH} + \text{pOH} = -\lg 10^{-14} = 14$ (при 22° C).

Якщо $-\lg K$ позначити через pK , то вираз буде мати вигляд

$$pK = \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Активна реакція більшості природних вод є близька до нейтральної (6,8–7,3).

Підземні води іноді мають більш високе значення pH. Кислу реакцію мають рудникові води родовищ, які містять ферум(II) сульфат, болотні води, в яких міститься значна кількість гумусових кислот. Водневий показник морської води змінюється в межах від 8,2 до 8,5.

Величина водневого показника pH характеризує активну кислотність, а величина гідроксидного показника pOH – активну лужність води, тобто концентрацію реально присутніх йонів водню і гідроксид-йонів.

2. Буферні розчини

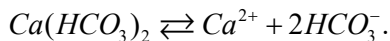
Стале значення pH води відіграє важливу роль для нормального перебігу в ній різних фізико-хімічних та біологічних процесів. Незмінність pH природних вод забезпечується присутністю в них буферних систем.

Буферними називають розчини, pH яких не змінюється при додаванні невеликої кількості сильної кислоти або луку. Буферні розчини містять компоненти, які дисоціюють з утворенням однойменного йону, але відрізняються один від одного ступенем дисоціації.

Основні види буферних розчинів: 1) слабка кислота та її сіль ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$); 2) слабка основа та її сіль (NH_4OH і NH_4Cl); 3) дві кислі солі (NaH_2PO_4 і Na_2HPO_4); 4) кисла та середня сіль (NaHCO_3 і Na_2CO_3).

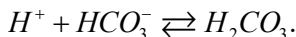
Сталість pH буферних розчинів при додаванні кислоти або луку пояснюється зв'язуванням йонів H^+ та OH^- компонентами буферного розчину в малодисоційовані сполуки. Розглянемо це на прикладі карбонатної буферної системи ($\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$).

Компоненти буферного розчину дисоціюють:



Дисоціація карбонатної кислоти стримується в результаті наявності в розчині великої кількості йонів HCO_3^- , які утворюються при дисоціації сильного електроліту $Ca(HCO_3)_2$.

При додаванні йонів H^+ вони будуть з'єднуватись з йонами HCO_3^- , утворюючи H_2CO_3 :



Концентрацію йонів HCO_3^- в буферному розчині можна вважати такою, що дорівнює концентрації солі.

Якщо додати до буферного розчину луг, то йони OH^- реагують з йонами H^+ , які утворюються при дисоціації H_2CO_3 . Зменшення концентрації йонів H^+ спричиняє дисоціацію нових порцій H_2CO_3 . Константа дисоціації карбонатної кислоти за першим ступенем має вигляд

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}.$$

Концентрацію недисоційованих молекул H_2CO_3 можна вважати такою, що дорівнює загальній концентрації кислоти. Тоді

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot C_{\text{солі}}}{C_{\text{кисл.}}}$$

$$\text{Звідки } [H^+] = K_1 \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}}; \quad pH = pK_1 - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}}.$$

Отже, pH буферного розчину залежить від співвідношення концентрації кислоти та солі і при розбавленні залишається сталим.

Характеристикою буферних розчинів є **величина буферної ємності**. Вона визначається числом еквівалентів сильної кислоти або лугу, яке треба додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити pH на 1. Максимальна буферна ємність відповідає вмісту компонентів в еквівалентних кількостях.

В поверхневих водах при середніх значеннях pH головною буферною системою є система, яка містить карбонатну кислоту H_2CO_3 та гідрокарбонати.

Кислі або лужні стоки, які попадають у водойму, в певній кількості можуть бути нейтралізовані цією карбонатною буферною системою.

В лужних водах при $\text{pH} > 8,5$ буферні властивості природних вод визначаються іншою карбонатною буферною системою, яка містить гідрогенкарбонати та карбонати (наприклад, NaHCO_3 та Na_2CO_3).

Експериментальна частина

1. Визначення забарвлення індикаторів в нейтральному, кислому та лужному середовищах

Встановити в штативі 9 пробірок. В перші три пробірки налити по 1 мл дистильованої води, в інші три – по 1 мл 0,1М розчину хлоридної кислоти, в останні три – по 1 мл 0,01М розчину натрій гідроксиду. В кожен з трьох пробірок з дистильованою водою, кислотою та лугом додати по 1–2 краплі індикаторів метилоранжу, лакмусу, фенолфталеїну. Який колір набувають індикатори в різних середовищах?

Користуючись таблицею 3.4, визначити наближене значення pH досліджуваних розчинів та зробити висновок про доцільність використання того чи іншого індикатора для визначення реакції середовища.

Таблиця 3.4

Інтервали переходу та характерне забарвлення деяких індикаторів

Індикатор	Інтервал переходу та забарвлення індикаторів		
Метилоранж	$\text{pH} < 3,1$ червоний	$3,1 < \text{pH} < 4,4$ помаранчевий	$\text{pH} > 4,4$ жовтий
Лакмус	$\text{pH} < 5$ червоний	$5 < \text{pH} < 8$ фіолетовий	$\text{pH} > 8$ синій
Фнолфталеїн	$\text{pH} < 8,2$ безбарвний	$8,2 < \text{pH} < 10,0$ блідомалиновий	$\text{pH} > 10$ малиновий

Спостереження представити в табличній формі за таким зразком:

Індикатор	Колір індикатора, наближене значення рН		
	дистильована вода	0,1М розчин HCl	0,01М розчин NaOH
Метилоранж			
Лакмус			
Фенолфталеїн			
Універсальний індикатор			

2. Колориметричне визначення рН розчинів за допомогою універсального індикаторного паперу

В чотири пробірки налити по 1–2 мл 0,1М розчину сильної хлоридної кислоти, 0,01М розчину сильної основи натрій гідроксиду, 0,1М розчину слабкої ацетатної кислоти та 0,1М розчину слабкої основи амоній гідроксиду.

Скляною паличкою перенести краплю кожного розчину на смужку універсального індикаторного паперу і порівняти з еталонною шкалою кольорів. За допомогою універсального індикаторного паперу можна визначити рН з точністю до 1.

3. Визначення рН за допомогою рН-метра

У воді рН вимірюють потенціометричним методом за допомогою рН-метра зі скляним електродом. Електродна схема рН-метра показана на рис. 3.3.

Скляний електрод 2 являє собою трубку з напаяною на кінці порожнистою кулькою 1 з літєвого електродного скла.

При зануренні електрода в розчин між поверхнею кульки електрода і розчином відбувається обмін йонами, в результаті якого йони літію в поверхневих шарах скла заміщуються йонами водню. Між поверхнею скла і досліджуванним розчином виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від концентрації йонів водню в розчині і його температури. Для вимірювання цієї різниці потенціалів створюють електричний ланцюг. Внутрішній електрод цього ланцюга 3 здійснює контакт з розчином, який заповнює внутрішню частину скляного електрода. Допоміжний електрод 4 являє собою проточний

хлор-срібний електрод. Він здійснює контакт з досліджуваним розчином за допомогою електролітичного ключа б – трубки, яка закінчується пористою перетинкою і заповнена насиченим розчином калій хлориду. Насичений розчин калій хлориду повинен безперервно повільно витікати в досліджуваний розчин зі швидкістю 20 мл за добу.

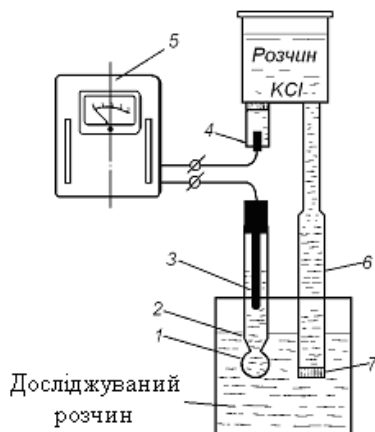


Рис. 3.3. Електродна схема рН-метра

Рівноважний потенціал, який виникає на межі поділу електрод-розчин, лінійно залежить від рН: $\varphi = -0,059 \text{ рН}$.

Відповідно і електрорушійна сила гальванічного елемента, яка виміряна як різниця потенціалів між індикаторним електродом і електродом порівняння, залежить від рН розчину.

Хід вимірювань

1. Перед початком вимірювань прилад вмикнути в мережу і дати нагрітись протягом 20 хвилин.

2. Натиснути клавішу «t» і клавішу будь-якого вузького діапазону рН (1–4, 4–9, 9–14) і визначити температуру розчину.

3. Електроди промити дистильованою водою і залишок води обережно видалити фільтрувальним папером.

4. Занурити електроди в досліджуваний розчин. Натиснути клавішу рН і клавішу шкали широкого діапазону (1–14). Виміряти рН приблизно, після цього натиснути клавішу

відповідної шкали вузького діапазону і виміряти значення рН з точністю до 0,05.

5. Промити електроди і занурити їх у дистильовану воду.

Запитання для самоконтролю

1. До сильних чи до слабких електролітів належить вода?
2. Які йони утворюються при електролітичній дисоціації води?
3. Чи в усіх природних водах містяться йони водню?
4. Яка молярна концентрація йонів водню в нейтральному, кислому та лужному середовищі? Яке значення має рН?
5. Що являє собою йонний добуток води?
6. Як визначають активну кислотність води?
7. Які розчини називаються буферними? Наведіть приклади.
8. Наведіть приклад буферної системи, яка присутня у природній воді.
9. Наведіть методи визначення рН води.
10. Як визначають активну лужність води?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4 ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ЛУЖНОСТІ І КАРБОНАТНОЇ ТВЕРДОСТІ ВОДИ

Теоретичний вступ

Лужність води може бути обумовлена наявністю розчинних основ, середніх і кислих солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами (карбонати, сульфіді, гідрогенкарбонати, гідрогенсилікати, гідрогенсульфіді тощо).

Активна лужність характеризується показником рОН.

Лужність визначається нейтралізацією води сильними кислотами.

Звичайно, лужність природних вод обумовлена наявністю гідрогенкарбонатів лужних та лужноземельних металів, і значення рН таких вод не перевищує 8,3. Визначення загальної

лужності проводиться нейтралізацією проби води сильною кислотою до рН 4,5 при наявності індикатора метилоранжу (інтервал переходу рН становить 3,1–4,4).

Якщо рН > 8,3, то визначають **вільну лужність**. Вона характеризується кількістю сильної кислоти (ммоль-екв/л), необхідної для зниження рН до цього значення (індикатор-фенолфталеїн, інтервал переходу рН становить 8,2–10,0). Вільна лужність обумовлена наявністю вільних лугів і розчинених солей – карбонатів, силікатів, сільфідів. Якщо рН < 8,3, то вільна лужність дорівнює нулю.

Загальна лужність більшості природних вод обумовлена присутністю тільки гідрогенкарбонат – йонів (HCO_3^-).

Для переважної більшості природних вод йони HCO_3^- зв'язані тільки з йонами Ca^{2+} і Mg^{2+} . А гідрогенкарбонати кальцію та магнію зумовлюють карбонатну твердість води. Саме тому, якщо лужність за фенолфталеїном дорівнює нулю, то можна вважати, що загальна лужність води дорівнює її карбонатній твердості.

Експериментальна частина

До 100 мл досліджуваної води, відміряної мірною колбою в конічну колбу на 250 мл, додати 2–3 краплі розчину фенолфталеїну. Якщо з'явиться рожеве забарвлення, то воду слід титрувати 0,1н розчином хлоридної кислоти до знебарвлення. Потім у ту ж саму пробу додати 2–3 краплі розчину метилоранжу і продовжувати титрування 0,1н розчином хлоридної кислоти до переходу забарвлення з жовтого в рожеве. Записати об'єм 0,1н розчину хлоридної кислоти, який витрачений на титрування з фенолфталеїном і загальний об'єм 0,1н хлоридної кислоти, витраченої на все титрування.

Вільну лужність води за фенолфталеїном і загальну – за фенолфталеїном і метилоранжем розраховують за такими формулами:

$$L_B = \frac{V \cdot C_N \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (ммоль-екв/л),}$$

де V – об'єм розчину хлоридної кислоти, витраченої на титрування за фенолфталеїном, мл;

$$L_3 = \frac{V \cdot C_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де V – об'єм розчину хлоридної кислоти, витраченої на титрування досліджуваної води за фенолфталеїном та метилоранжем, мл; V_{H_2O} – об'єм води, взятої для дослідження, мл; C_{HCl} – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) розчину хлоридної кислоти.

Карбонатна твердість = $L_3 - L_B$. Якщо лужність за фенолфталеїном дорівнює нулю, то можна вважати, що загальна лужність води дорівнює її карбонатній твердості.

Результати дослідів представити у вигляді таблиці:

№ з/п	V_{H_2O}	C_{HCl}	V_{HCl} ф-фт	L_B	V_{HCl} ф-фт+ м-ор	L_3	$T_{КАРБ}$
1							
2							
3							
Сер.							

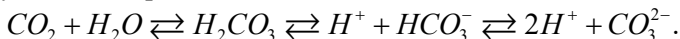
Запитання для самоконтролю

1. Чим може бути спричинена лужність природних вод?
2. Які розрізняють види лужності?
3. Які сполуки обумовлюють лужність незабруднених вод? При яких значеннях рН її визначають? Який застосовують індикатор? Чому?
4. Які сполуки обумовлюють вільну лужність? При яких значеннях рН її визначають? Який використовують індикатор? Який його інтервал переходу?
5. Які сполуки спричиняють карбонатну твердість природних вод?
6. В якому випадку можна вважати, що загальна лужність води дорівнює її карбонатній твердості?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5 ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ ВОДИ

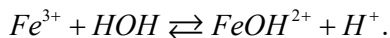
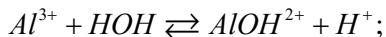
Теоретичний вступ

Кислотністю води називають вміст у воді речовин, які реагують з лугами – натрій гідроксидом та калій гідроксидом. В природних водах кислотність здебільшого залежить тільки від вмісту вільної карбонатної кислоти:



Частину кислотності, яка зумовлена наявністю вільної карбонатної кислоти, гумінових та інших слабких кислот, розчинених у воді, називають **природною кислотністю**, рН такої води не буває менше за 4,5.

Промислові стічні води можуть містити сильні кислоти або солі сильних кислот і слабких основ (найчастіше солі заліза і алюмінію), які підлягають гідролізу, в результаті чого кислотність збільшується, рН води в цих випадках знижується нижче за 4,5:



Ту частину загальної кислотності, при якій знижується рН води до 4,5 і нижче, називають **вільною кислотністю** води.

Кислотність води визначають титруванням проби води розчином сильної основи. Кількість 0,1н розчину сильної основи, при витраті якої рН розчину досягає значення 4,5, відповідає вільній кислотності, а кількість 0,1н розчину лугу, при витраті якої рН розчину досягає значення 8,3, відповідає загальній кислотності. Якщо рН досліджуваної води більше за 8,3, то її кислотність дорівнює нулю.

Експериментальна частина

Спочатку визначають рН води. Якщо рН < 4,5, то проводять кількісне визначення вільної і загальної кислотності.

1. Визначення вільної кислотності (K_B)

До 100 мл досліджуваної води додати 2 краплі розчину метилоранжу і титрувати 0,1н розчином натрій гідроксиду до

появи жовтого забарвлення (при електрометричному визначенні титрують до $\text{pH} = 4,5$).

Вільну кислотність K_B розраховують за формулою

$$K_B = \frac{V \cdot C_N \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де V – об'єм $0,1\text{N}$ розчину NaOH , витраченого на титрування за метилоранжем, мл; C_N – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) NaOH ; V_{H_2O} – об'єм досліджуваної води, мл.

2. Визначення загальної кислотності (K_3)

До 100 мл досліджуваної води додають 3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують $0,1\text{N}$ розчином натрій гідроксиду до появи рожевого забарвлення (при електрометричному визначенні титрують до $\text{pH} = 8,3$).

Загальну кислотність (K_3) розраховують за формулою

$$K_3 = \frac{V \cdot C_N \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де V – об'єм $0,1\text{N}$ розчину NaOH , витраченого на титрування за фенолфталеїном, мл; C_N – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) NaOH ; V_{H_2O} – об'єм досліджуваної води, мл.

Результати визначення K_B і K_3 звести в таблицю:

№ з.п.	V_{H_2O}	$C_{N_{NaOH}}$	V м-ор, мл	V ф-фт, мл	K_B	K_3
1						
2						
3						
Сер.						

Запитання для самоконтролю

1. Які розрізняють види кислотності?
2. Яку кислотність називають природною? При яких значеннях pH її визначають?

3. Які сполуки зумовлюють вільну кислотність? При яких значеннях рН її визначають?

4. Які застосовують індикатори при визначенні природної і вільної кислотності? Чому?

5. Які розрізняють види кислотності?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6 ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ КАЛЬЦІЄВОЇ ТА МАГНІЄВОЇ ТВЕРДОСТІ ВОДИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Теоретичний вступ

Катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} і важких металів зумовлюють **твердість води**. Але в зв'язку з тим, що в природних водах переважають йони Ca^{2+} та Mg^{2+} , то загальна твердість води може бути охарактеризована сумою концентрацій йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} .

В нашій країні твердість виражають сумою ммоль-екв йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , які містяться в одному літрі води. Один ммоль-екв відповідає вмісту у воді 20,04 мг/л. Ca^{2+} або 12,15 мг/л Mg^{2+} .

За величиною загальної твердості природні води за О. Альокінім поділяють на такі групи:

- 1) дуже м'які води (<1,5 ммоль-екв/л);
- 2) м'які води (1,5–3,0 ммоль-екв/л);
- 3) води середньої твердості (3,0–5,4 ммоль-екв/л);
- 4) тверді води (5,4–10,7 ммоль-екв/л);
- 5) дуже тверді води (>10,7 ммоль-екв/л).

Існують ще інші класифікації води за твердістю.

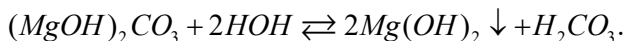
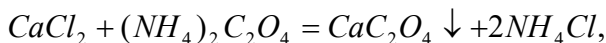
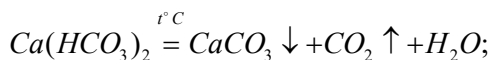
Найбільш м'які води – це води атмосферних опадів, які мають твердість 70–100 мкмоль-екв/л. Твердість підземних вод визначається складом контактуючих з ними порід. Так, ґрунтові води Донбасу, які формуються під дією крейдових та доломітових порід, є дуже твердими (~18–30 ммоль-екв/л).

Твердість річкових вод залежить від кліматичних умов і характеру живлення річок, а також від пори року. Наприклад, твердість води (ммоль-екв/л) в річці Дніпро складає 5,135.

Твердість води в морях значно вища. Так, вода Чорного моря має загальну твердість 65,5 ммоль-екв/л. Середнє значення твердості води світового океану 130,5 ммоль-екв/л. Загальна твердість питної води за ДСанПіН України може бути не більша за 7 ммоль-екв/л (додаток А).

У воді йони Ca^{2+} та Mg^{2+} можуть бути зв'язані з різними аніонами (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- тощо).

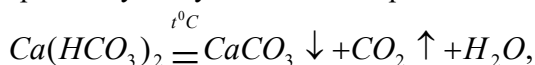
Таку твердість води, яка обумовлена наявністю гідрогенкарбонатів кальцію і магнію, називають **карбонатною**, а твердість води, яка обумовлена наявністю сульфатів, хлоридів та інших солей Ca^{2+} та Mg^{2+} , називають **некарбонатною**. При тривалому кип'ятінні води з карбонатною твердістю в ній з'являється осад:



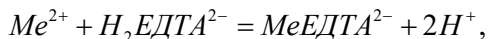
Твердість води, яка усувається при її кип'ятінні, називають **тимчасовою твердістю**. Треба розрізнити карбонатну і тимчасову твердість. При кип'ятінні у воді залишається деяка кількість йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} . Різниця між карбонатною і тимчасовою твердістю характеризує **залишкову твердість**. Твердість води, яка залишається після її кип'ятіння, називається постійною.

Присутність у воді значної кількості солей Ca^{2+} та Mg^{2+} спричиняє непридатність води для господарсько-побутових потреб та інших видів водокористування.

Для водопом'якшення застосовують методи осадження та йонного обміну. Метод осадження поділяється на термічний та реагентний. При застосуванні термічного методу воду кип'ятять. При цьому відбуваються такі процеси:



При наявності у воді йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} відбувається така реакція:



де $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}$ або Mg^{2+} .

Стійкі комплексні сполуки утворюються при $\text{pH}=10$. Для підтримування такого значення pH застосовують буферну суміш – амоній гідроксиду з амоній хлоридом.

При додаванні індикатора еріохрому чорного Т розчин набуває вишнево-червоного забарвлення: утворюються комплекси зазначеного індикатора з йонами Ca^{2+} і Mg^{2+} . Коли йони кальцію та магнію повністю відтитруються, індикатор витісняється зі сполук, а у вільній формі він має синє забарвлення. Поява синього забарвлення означає кінець титрування.

Незалежно від заряду катіонів 1 моль катіонів зв'язується з 1 моль ЕДТА: $f_{\text{ЕКВ}}(\text{Me}^{\text{n}+}) = f_{\text{ЕКВ}}(\text{ЕДТА}) = 1$; $\text{Me}(\text{Me}^{\text{n}+}) = \text{M}(\text{Me}^{\text{n}+})$, $\text{Me}(\text{ЕДТА}) = \text{M}(\text{ЕДТА})$; $\text{Сн}(\text{ЕДТА}) = \text{См}(\text{ЕДТА})$.

Експериментальна частина

1. Визначення загальної твердості води

До 100 мл досліджуваної води, відміряної мірною колбою в конічну колбу на 250 мл, додають 5 мл амоніачного буферного розчину ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)* та 6–7 крапель розчину індикатора еріохрому чорного Т.

Цей розчин повільно титрують 0,05н розчином трилону Б до зміни забарвлення на синє. Це свідчить про те, що всі йони Ca^{2+} та Mg^{2+} зв'язані трилоном Б.

Загальну твердість води визначають за формулою

$$T = \frac{V \cdot \text{Сн} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (ммоль-екв/л)},$$

де V – об'єм розчину трилону Б, який витрачений на титрування досліджуваної води, мл; Сн – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) розчину трилону Б; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм досліджуваної води, мл.

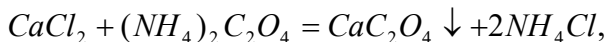
Результати трьох дослідів внести в таблицю:

№ з/п	V_{H_2O} , мл	$V_{TБ}$, мл	C_H трилону Б	T_{H_2O}
1				
2				
3				
Сер.				

*Приготування амоніачного буферного розчину. До 2 г амоній хлориду додають 100 мл 20%-ного розчину амоніаку і доводять об'єм розчину до 1 л.

Визначення кальцієвої та магнієвої твердості

Після визначення загальної твердості комплексонометричним методом осаджують йони кальцію у вигляді кальцій оксалату CaC_2O_4 :



а згодом у фільтраті визначають магнієву твердість. Кальцієву твердість визначають як різницю між загальною і магнієвою твердістю.

Хід визначення

До 100 мл досліджуваної води, відміряної мірною колбою, в конічну колбу ємністю 250 мл додають 1 мл спеціального буферного розчину* і 10–15 мл 5%-ного розчину амоній оксалату. При цьому випадає осад кальцій оксалату CaC_2O_4 , який відфільтровують через щільний фільтр. Осад на фільтрі промивають 2 рази невеликою кількістю холодної дистильованої води. Промивні води приєднують до фільтрату і визначають твердість: до розчину додають 5 мл амоніачного буферного розчину, 6–7 крапель розчину індикатора еріохрому чорного Т і титрують 0,05N розчином трилону Б.

Магнієву твердість розраховують за формулою

$$T = \frac{V \cdot C_H \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (ммоль-екв/л),}$$

де V – об'єм розчину трилону Б, який витрачений на титрування, мл; V_{H_2O} – об'єм досліджуваної води; C_H – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) трилону Б.

Кальцієву твердість обчислюють за формулою

$$T_{Ca} = T_{заг} - T_{Mg}$$

Вміст іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} знаходять за формулами:

$$X_{Ca^{2+}} = 20,04 \cdot T_{Ca}, \text{ мг/л;}$$

$$X_{Mg^{2+}} = 12,15 \cdot T_{Mg}, \text{ мг/л.}$$

Результати визначення загальної, кальцієвої та магнієвої твердості записують у вигляді таблиці:

V_{H_2O}	$T_{заг}$, ммоль- екв/л	T_{Ca} , ммоль- екв/л	T_{Mg} , ммоль- екв/л	Вміст йонів Ca^{2+} , мг/л	Вміст йонів Mg^{2+} , мг/л

* Приготування спеціального буферного розчину.

До 67,5 г амоній хлориду додають 570 мл 25%-ного амоніаку і доводять дистильованою водою до 1 л.

Запитання для самоконтролю

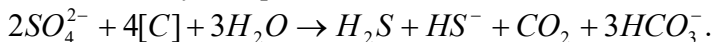
1. Наявність яких сполук зумовлює твердість природних вод?
2. В яких одиницях виражають твердість води?
3. Як класифікують води за твердістю?
4. Які сполуки зумовлюють карбонатну твердість води?
5. Які є методи усунення карбонатної твердості?
6. Які сполуки зумовлюють постійну твердість води?
7. Які є методи усунення постійної твердості води?
8. В чому сутність методу осадження?
9. В чому сутність методу йонного обміну?
10. Чому необхідно проводити водопом'якшення?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7 ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ SO_4^{2-} У ВОДІ

Теоретичний вступ

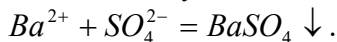
Сульфатні йони, як і йони Cl^- , поширені в поверхневих природних водах, поступаючи хлоридним йонам у високомінералізованих водах, але переважаючи в більшості мало- і помірно мінералізованих вод. Вони належать до головних йонів (макрокомпонентів). Вміст сульфатних йонів, на відміну від хлоридних, лімітується присутністю йонів Ca^{2+} , які утворюють з йонами SO_4^{2-} малорозчинний $CaSO_4$ ($DP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$). При малому вмісті йонів Ca^{2+} концентрація йонів SO_4^{2-} може значно збільшуватись.

Сульфатні йони – біологічно нестійкі і при відсутності кисню (анаеробні умови) можуть бути відновлені до сірководню. Такий процес, який називається **сульфаторедукцією**, відбувається, наприклад, в глибинах деяких морів і водах нафтоносних родовищ. Він відбувається під дією бактерій (*Microspira*) при наявності органічної речовини і може бути виражений такою схемою:



Наявність сульфатредукуючих бактерій виявлена у водах нафтоносних родовищ на глибинах до 2000 м. В подальшому сірководень при стиканні з повітрям знову окиснюється до вільної сірки $2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$, а потім – до SO_4^{2-} .

Вміст йонів SO_4^{2-} у воді визначають комплексонометричним методом за допомогою трилону Б (лабораторна робота № 6), трилон Б утворює комплекси з йонами Ba^{2+} . Суть методу полягає в тому, що у досліджувану воду додають йони Ba^{2+} , які зв'язують йони SO_4^{2-} :



Кількість сульфатів визначають за різницею витрати трилону Б на зв'язування йонів Ba^{2+} до осадження йонів SO_4^{2-} і після їх осадження.

За СанПіН України в питній воді вміст сульфатів не може перевищувати 250 мг/л (додаток А), для рибогосподарських водойм – не більше 100 мг/л (додаток В).

Експериментальна частина

В конічну колбу на 250 мл наливають піпеткою або мірною колбою 50 мл досліджуваної води, додають 1–2 краплі розчину індикатора метилового червоного і підкиснюють 0,1н розчином хлоридної кислоти. Розчин кип'ятять 3–5 хвилин для видалення карбонатної кислоти. До киплячого розчину додають 1 мл розчину барій хлориду, який містить йони Mg^{2+} , і кип'ятять ще 10–15 секунд. Вміст в розчині йонів Mg^{2+} є необхідним для чіткого визначення кінця титрування.

Частина йонів Ba^{2+} витрачається на зв'язування йонів SO_4^{2-} в барій сульфат, а частина залишається в розчині. Через 10–15 хвилин досліджувану воду нейтралізують 0,1н розчином лугу NaOH. Додають його обережно краплями до переходу червоного забарвлення в жовте. Потім додають 5 мл амоніачного буферного розчину ($NH_4OH + NH_4Cl$), декілька крапель індикатора еріохрому чорного Т і титрують 0,05 н розчином трилону Б (V_3). В окремій пробі визначають об'єм розчину трилону Б (V_1), який необхідний для титрування одного мл розчину барій хлориду, що містить йони Mg^{2+} . Для цього в мірну колбу на 50 мл наливають 1 мл цього розчину і доливають до мітки дистильовану воду. Вміст колби вливають в конічну колбу ємністю 250 мл, додають 5 мл амоніачного буферу, 6–7 крапель індикатора еріохрому чорного Т і титрують 0,05н розчином трилону Б до зміни забарвлення на синє.

В другій окремій пробі досліджуваної води (50 мл) визначають об'єм розчину трилону Б (V_2), який необхідний для титрування йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} (лабораторна робота № 6). Вміст йонів SO_4^{2-} визначають за формулою

$$X = \frac{(V_1 + V_2 - V_3) \cdot C_N \cdot 48 \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (мг/л)},$$

де C_N – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) трилону Б; 48 – M_E йону SO_4^{2-} ; V – об'єм досліджуваної води.

Результати звести в таблицю:

V_{H_2O}	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл	C_H	$M_E(SO_4^{2-})$	X , мг/л

Запитання для самоконтролю

1. До якої категорії належать сульфат-йони в природних водах?
2. В яких водах вони переважають?
3. Наявність яких йонів лімітує вміст сульфат-йонів в природних водах?
4. В чому полягає сутність сульфаторедукції в природних водах?
5. В чому полягає сутність комплексонометричного методу визначення сульфатів в природних водах?

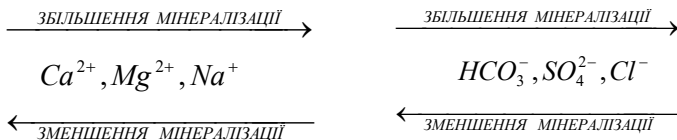
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8 ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ ХЛОРУ У ВОДІ

Теоретичний вступ

В гідрогенкарбонатних водах переважають йони HCO_3^- і Ca^{2+} , у хлоридних – Cl^- і Na^+ . Йони Mg^{2+} займають проміжне положення між Na^+ та Ca^{2+} , як і йони SO_4^{2-} – між йонами HCO_3^- та Cl^- .

Зміна складу води відповідно до величини загальної мінералізації пояснюється різницею розчинності хлоридів, сульфатів та карбонатів лужних і лужноземельних металів. Мала розчинність карбонатних солей кальцію обмежує концентрацію гідрогенкарбонатних та карбонатних йонів в межах до 1000 мг/л. Порівняно невелика розчинність кальцій сульфату також обмежує вміст сульфатних йонів. Тільки хлоридні йони можуть досягати найбільших концентрацій внаслідок великої розчинності солей хлоридної кислоти.

Однією з найважливіших закономірностей складу природних вод є зміна концентрацій переважаючих йонів за схемою:



В прісних водах на гідрогенкарбонати припадає близько 60% загальної кількості солей, а на хлориди – менше 10%; в морській воді на хлориди припадає близько 80%.

Хлоридні йони присутні майже в усіх природних водах. Йони Cl^- не засвоюються рослинами та бактеріями, а виділяються у вільному стані організмами тварин.

В солоних озерах, а також в розсолах підземних вод вміст хлоридних йонів може досягати сотень г/кг.

Вміст хлоридів у питній воді не повинен перевищувати 250 мг/л (СанПіН України, додаток А), а в рибогосподарських водоймах – 300 мг/л (додаток В). Велика кількість хлоридів надає воді гірко-солоного смаку.

Визначення йонів Cl^- засноване на утворенні важкорозчинного аргентум хлориду при титруванні розчинів, які містять йони Cl^- , розчином аргентум нітрату. Як індикатор використовують калій хромат K_2CrO_4 .

Після досягнення точки еквівалентності в реакції між йонами хлору та йонами срібла надлишок йонів срібла утворює з K_2CrO_4 буро-червоний осад Ag_2CrO_4 . Тому кінець реакції зв'язування хлорид-йонів в малорозчинний аргентум хлорид визначається за появою буро-червоного забарвлення розчину.

Експериментальна частина

100 мл досліджуваної води відбирають мірною колбою в конічну колбу на 250 мл, додають 1 мл 10%-ного розчину калій хромату і титрують 0,025н розчином аргентум нітрату до появи буро-червоного забарвлення. Відмічають об'єм розчину аргентум нітрату, який був витрачений на титрування. Титрування повторюють три рази.

Розрахунок вмісту хлорид-йонів проводять за формулою

$$X = \frac{V \cdot M_E(Cl)^- \cdot C_H}{V_{H_2O}} \cdot 1000 \text{ (мг/л)},$$

де V – об'єм розчину $AgNO_3$, мл; C_H – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) розчину $AgNO_3$; $M_E(Cl)^-$ – молярна маса еквівалента Cl^- (35,5 г/моль); V_{H_2O} – об'єм досліджуваної води, мл.

Результати визначення вмісту йонів Cl^- представити в табличній формі за зразком:

№ з/п	V_{H_2O} , мл	V_{AgNO_3} , мл	$C_H(AgNO_3)$	$M_E(Cl^-)$	X, мг/л
1					
2					
3					
Сер.					

Запитання для самоконтролю

1. До якої категорії належать хлоридні йони в природних водах?
2. Чому хлоридні йони можуть досягати великих концентрацій в природних водах?
3. В яких водах вони переважають?
4. В чому полягає сутність методу визначення хлоридів в природних водах?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9 ВИЗНАЧЕННЯ АЗОТУ НІТРИТІВ

Теоретичний вступ

Нітрити – це солі нітритної кислоти HNO_2 . Їх визначення проводять за допомогою реактиву Грисса (суміш розчинів сульфанілової кислоти (1) та α -нафтиламіну (2) в розбавленій ацетатній кислоті. 0,5 г сульфанілової кислоти і 0,25 г α -нафтиламіну окремо розчиняють при нагріванні в 150 мл 12%-

Гранично допустима концентрація в рибогосподарських водоймах $N-NO_2$ (мг/л) – 0,02, а в питній воді за СанПін України – нітритів немає (додаток В).

Прискорений метод

До 10 мл досліджуваної води в пробірку додають 5–6 крапель реактиву Грисса і занурюють пробірку на 5 хвилин у склянку з нагрітою до 70° С водою. Розглядаючи забарвлення, що з'явилося в пробірці на білому фоні можна встановити приблизно вміст азоту нітритів за табл. 3.5 або одержане забарвлення порівняти з еталонними розчинами.

Таблиця 3.5

Забарвлення при спостереженні збоку	Забарвлення при спостереженні зверху	Вміст Нітрогену нітритів, мг/л
Немає	Немає	Менше 0,001
Ледь помітне рожеве	Ледь помітне рожеве	Менше 0,002
Ледь помітне рожеве	Світло- рожеве	Менше 0,004
Блідо- рожеве	Світло- рожеве	Менше 0,02
Світло- рожеве	Рожеве	Менше 0,04
Рожеве	Яскраво-рожеве	Менше 0,07
Яскраво-рожеве	Червоне	Менше 0,2
Червоне	Яскраво - червоне	Менше 0,4

Приготування серії еталонних розчинів

Для приготування серії еталонних розчинів використовують стандартний розчин натрій нітриту $NaNO_2$.

Розчин А. Розчиняють в дистильованій воді 1,970 г $NaNO_2$ ч.д.а. і доводять об'єм розчину до 1 л 1 мл цього розчину містить 0,4 мг (N). З цього розчину готують розчин Б.

Розчин Б. 100 мл розчину А доводять до 1 л дистильованою водою. 1 мл робочого стандартного розчину містить 0,04 мг (N).

Еталонні розчини готують в мірних колбах на 50 мл.

Заливають стандартний розчин Б в бюретку. В мірну колбу на 50 мл точно відмірюють з бюретки необхідний об'єм стандартного розчину, доливають дистильовану воду до мітки, перемішують. Наливають в пробірки по 10 мл еталонних розчинів, додають 5–6 крапель реактиву Грисса і занурюють пробірки на 5 хвилин в склянку з нагрітою до 70° С водою.

Забарвлення досліджуваної води порівнюють з забарвленням еталонних розчинів.

Для кожного з еталонних розчинів обчислити: $m(N)$, мг; масову концентрацію $\rho(N)$, мг/л:

$$m(N) = T(N) \cdot V_{CT.};$$

$$\rho(N) = \frac{m(N)}{V_K},$$

де V_K – об'єм колби, л; $V_K = 0,05$ л.

Результати обчислень представити в табличній формі за зразком:

№ стандартного розчину	1	2	3	4	5	Досліджувана вода
$V_{CT.}$, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	-
$m(N)$, мг						
$\rho(N)$, мг/л						

Запитання для самоконтролю

1. В результаті якої біохімічної реакції утворюються нітрити в природних водах?
2. Який реактив використовують для визначення азоту нітритів? Який його склад?
3. Які реакції лежать в основі цього методу?
4. В чому полягає сутність методу?
5. Які гранично припустимі концентрації азоту нітритів для питної води та для рибогосподарських водойм?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10 ВИЗНАЧЕННЯ АЗОТУ НІТРАТІВ

Теоретичний вступ

Азот нітратів визначають за допомогою розчину дифеніламіну в сульфатній кислоті (0,5 г дифеніламіну $(C_6H_5)_2NH$ в 100 мл концентрованої сульфатної кислоти, густина якої 1,84 г/мл).

Перед визначенням готують серію еталонних розчинів. Для цього використовують стандартний розчин калій нітрату.

Розчин А. Розчиняють в дистильованій воді 0,7216 г KNO_3 ч.д.а. і доводять об'єм розчину до 1 л. 1 мл стандартного розчину А містить 0,1 мг азот нітратів.

Розчин В. 100 мл розчину А доводять до 1 л дистильованою водою. 1 мл робочого стандартного розчину містить 0,01 мг азоту нітратів.

Наливають стандартний розчин в бюретку. В мірну колбу на 50 мл точно відмірюють з бюретки необхідний об'єм стандартного розчину, доливають дистильовану воду до мітки, перемішують.

Для кожного з еталонних розчинів обчислюють: масу $m(N)$, мг; масову концентрацію $\rho(N)$, мг/л:

$$m(N) = T(N) \cdot V_{ст.}; \quad \rho(N) = \frac{m(N)}{V_K},$$

де $V_{ст.}$ – об'єм стандартного розчину, мл; V_K – об'єм колби, л.

Результати обчислень подати в табличній формі за зразком:

№ стандартного розчину	1	2	3	4	5	6	Досліджувана вода
$V_{ст.}$, мл							-
$m(N)$, мг							
$\rho(N)$, мг/л	0,1	0,5	1	2	5	10	

Експериментальна частина

У шість пробірок відбирають піпеткою по 2 мл відповідного розчину калій нітрату, в сьому пробірку наливають

2 мл досліджуваної води. В кожену пробірку додають по 0,1 мл 8%-ного розчину NaCl (щоб збільшити густину розчину), перемішують, а потім обережно по стінці доливають по 2 мл дифеніламіну в сульфатній кислоті.

Забарвлення (синю смужку на межі поділу двох розчинів) порівнюють з забарвленням еталонних розчинів на білому фоні.

Запитання для самоконтролю

1. В результаті якої біохімічної реакції нітрати утворюються в природних водах?

2. Який реактив використовують для визначення азоту нітратів?

3. Який метод лежить в основі визначення нітратів природних вод?

4. Яку речовину використовують для приготування серії еталонних розчинів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11 ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРМАНГАНАТНОЇ ОКИСНЮВАНOSTI ВОДИ

Теоретичний вступ

Окиснюваність води – це умовна величина, яка характеризує забруднення води різними речовинами, що можуть окиснюватись. Це, головним чином, речовини органічного походження, а також деякі неорганічні: H_2S , Fe^{2+} , NO_2^- .

Розрізняють перманганатну та біхроматну окиснюваність.

При визначенні перманганатної окиснюваності окисником є $KMnO_4$ в кислому середовищі.

Перманганатна окиснюваність є важливою характеристикою питних та природних вод. Якщо вода забруднена промисловими стоками, визначають біхроматну окиснюваність, що характеризує вміст усіх речовин, що легко та важко окиснюються. В цьому випадку окисником є $K_2Cr_2O_7$.

Окиснюваність виражають в мг кисню, необхідного для окиснення домішок, які містяться в 1 л води. В чистих

джерельних та артезіанських водах окиснюваність дорівнює 1,0–2,0 мг O₂/л.

Окиснюваність річкової води змінюється в широких межах. Високі значення характерні для річок, басейни яких розміщені в болотистих місцевостях.

Перманганатна окиснюваність для питної води не повинна перевищувати 4 мг O₂/л, для води коропових господарств – 15 мг O₂/л, а для форелевих – 10 мг O₂/л.

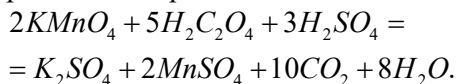
Метод визначення перманганатної окиснюваності заснований на тому, що розчин калій перманганату KMnO₄ в присутності речовин, що можуть окиснюватись, виділяє кисень, який використовується на окиснення. В кислому середовищі відбувається реакція



Експериментальна частина

Відбирають мірною колбою або піпеткою 100 мл досліджуваної води, переносять її в конічну колбу на 250 мл. Потім додають 5 мл розчину сульфатної кислоти (1:3), після чого доливають з бюретки точно 25 мл 0,01 н розчину KMnO₄.

Колбу нагрівають на електроплитці до початку кипіння і підтримують кипіння точно 10 хвилин. Частина калій перманганату витрачається на окиснення органічних речовин, що містяться у воді. Для того, щоб визначити, яка частина калій перманганату залишилась невитраченою, після закінчення кипіння колбу знімають з плитки, доливають з бюретки точно 25 мл 0,01н розчину оксалатної кислоти H₂C₂O₄ і перемішують. Оксалатна кислота відновлює калій перманганат, що не прореагував, і розчин знебарвлюється:



До знебарвленого розчину додають краплями з бюретки калій перманганат до появи блідо-рожевого забарвлення.

Окиснюваність води (X) в мг/л кисню визначають за формулою

$$X = \frac{8[(V + V_1) \cdot C_{H.1.} - V_2 C_{H.2.}] \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (мг O}_2\text{/л)},$$

де V – об'єм розчину $KMnO_4$, доданого до кип'ятіння, мл; V_1 – об'єм того ж самого розчину, доданого після кип'ятіння, мл; V_2 – об'єм розчину $H_2C_2O_4$, мл; V_{H_2O} – об'єм води, взятої для титрування, мл; $C_{H.1.}$ – нормальність розчину $KMnO_4$; $C_{H.2.}$ – молярна концентрація еквівалента (нормальність розчину) щавлевої кислоти; 8 – молярна маса еквівалента кисню.

Результати представити в табличній формі за зразком:

V_{H_2O} , мл	V_{KMnO_4} , мл	$V_1_{KMnO_4}$, мл	$C_{H.1.}$ KMnO ₄	V_2 C ₂ H ₂ O ₄ , мл	$C_{H.2.}$ C ₂ H ₂ O ₄	$M_E(O)$	X, мг O ₂ /л

Запитання для самоконтролю

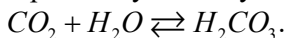
1. Що характеризує окиснюваність води?
2. Які речовини зі складу природних вод належать до таких, що можуть окиснюватись?
3. В яких одиницях виражають окиснюваність води?
4. Яка окиснюваність є важливою характеристикою питних та природних вод?
5. Яку окиснюваність визначають для вод, забруднених промисловими стоками?
6. Які вимоги щодо окиснюваності питної води і вод, що надходять в стави коропових та форелевих господарств?
7. На чому заснований метод визначення парманганатної окиснюваності води? Яка відбувається реакція?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12 ВИЗНАЧЕННЯ ВІЛЬНОЇ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ

Теоретичний вступ

Вуглекислий газ знаходиться у воді, головним чином, у вигляді розчинних молекул газу. Однак частина їх ($\approx 1\%$) реагує

з водою, утворюючи карбонатну кислоту:



($CO_2 + H_2CO_3$) – це вільна карбонатна кислота.

Вміст вільної карбонатної кислоти в природних водах дуже різноманітний – від декількох десятих до 2–3 тис.мг/л. Найменший вміст спостерігається в морях, солоних озерах, найбільший – в підземних і забруднених стічних водах. В річках і озерах концентрація вільної карбонатної кислоти рідко перевищує 20–30 мг/л.

При низьких значеннях рН ($pH < 4,2$) у воді є тільки вільна карбонатна кислота.

Вільну карбонатну кислоту у воді визначають титруванням проби води 0,1н розчином натрій карбонату (Na_2CO_3) при наявності індикатора фенолфталеїну до появи незникаючого впродовж 2–3 хвилин рожевого забарвлення. При цьому відбувається реакція, яку можна представити рівнянням:



Рожеве забарвлення з фенолфталеїном дає розчин натрій карбонату. Поява рожевого забарвлення свідчить про те, що додана надлишкова крапля натрій карбонату і вільної карбонатної кислоти у воді вже немає.

Експериментальна частина

До 100 мл досліджуваної води додають 2–3 краплі фенолфталеїну, а потім титрують 0,1н розчином натрій карбонату до слабкорожевого забарвлення. Титрування повторюють два рази. Другий раз титрують швидко, тому що вільна карбонатна кислота легко випаровується.

Кількість вільної карбонатної кислоти обчислюють за формулою

$$X = \frac{V \cdot C_N \cdot 22 \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (мг/л)},$$

де V – об'єм 0,1н Na_2CO_3 , витраченого на титрування, мл; C_N – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація)

розчину Na_2CO_3 ; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм досліджуваної води (мл); 22 – $M_E(\text{CO}_2)$.

Результати дослідів представити в табличній формі за зразком:

№ з/п	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл	$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мл	$C_{\text{H}},$ Na_2CO_3	$X_{\text{B}},$ мг/л
1				
2				
3				
Сер.				

Запитання для самоконтролю

1. Що розуміють під вільною карбонатною кислотою?
2. При яких значеннях рН в природній воді міститься тільки вільна карбонатна кислота?
3. Який реактив використовують для визначення вільної карбонатної кислоти?

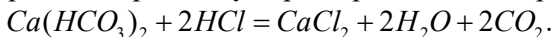
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 13 ВИЗНАЧЕННЯ ЗВ'ЯЗАНОЇ КАРБОНАТНОЇ КИСЛОТИ

Теоретичний вступ

Зв'язана карбонатна кислота входить до складу хімічних сполук (гідрогенкарбонатів та карбонатів) та міститься у воді у вигляді йонів HCO_3^- та CO_3^{2-} . Вміст CO_3^{2-} у природних водах дуже незначний внаслідок малої розчинності CaCO_3 . Саме тому під зв'язаною карбонатною кислотою слід розуміти вміст гідрогенкарбонатів. При підвищенні рН (в інтервалі 4,2–8,3) у воді знаходяться в рівновазі вільна карбонатна кислота та гідрогенкарбонати. При рН 8,3–8,4 у воді наявні тільки гідрогенкарбонати. При рН > 8,4 з'являються карбонат-йони, які

перебувають в рівновазі з гідрогенкарбонатами. При рН > 12 карбонат-йони – переважна форма.

Як вже відмічалось, при середніх значеннях рН найчастіше у воді містяться тільки гідрогенкарбонати. Їх визначають титруванням проби води хлоридною кислотою. Гідрогенкарбонати при цьому перетворюються в хлориди



Експериментальна частина

В конічну колбу відбирають піпеткою або мірною колбою 100 мл досліджуваної води, додають декілька крапель розчину метилоранжу і титрують 0,1н розчином хлоридної кислоти до переходу забарвлення з жовтого в рожеве.

Кількість зв'язаної карбонатної кислоти визначають за формулою

$$X_{зв.} = \frac{V \cdot C_H \cdot 22 \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (мг/л)},$$

де V – об'єм мл 0,1н HCl, витраченого на титрування, мл; C_H – молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) розчину HCl; V_{H₂O} – об'єм досліджуваної води (мл); 22 – M_E(CO₂).

Результати дослідів представити в табличній формі за зразком:

№ з/п	V _{H₂O} , мл	V _{HCl} , мл	C _H , HCl	X _{зв.} , мг/л
1				
2				
3				
Сер.				

Запитання для самоконтролю

1. В якому інтервалі рН у природних водах знаходяться в рівновазі вільна карбонатна кислота та гідрогенкарбонати?

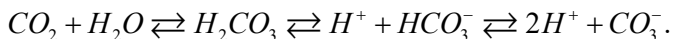
2. При яких значеннях рН у воді містяться тільки гідрогенкарбонати?
3. В якому інтервалі рН гідрогенкарбонати знаходяться в рівновазі з карбонатами?
4. При яких значеннях рН переважною формою є карбонат-йони?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 14

ВИЗНАЧЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ВОДИ ЩОДО БЕТОНУ

Теоретичний вступ

Всі форми карбонатної кислоти у воді пов'язані карбонатно-кислотною рівновагою:



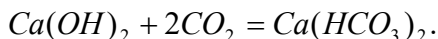
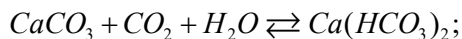
Основна карбонатна система природних вод при середніх значеннях рН: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Вона має буферні властивості і забезпечує постійність рН природних вод. Для прісних природних вод найважливішим чинником, який формує хімічний склад води, є карбонатно-кальцієва система $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Від стану рівноваги між елементами цієї системи залежить процес розчинення або нагромадження карбонатних порід.

Якщо у воді є одночасно вільна карбонатна кислота та гідрогенкарбонати, то в стані рівноваги певному вмісту гідрогенкарбонат-йонів відповідає певна кількість вільної карбонатної кислоти, яку називають рівноважною. Якщо вміст вільної карбонатної кислоти буде більший за той, що відповідає стану рівноваги $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- < \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, то відповідно до принципу Ле Шательє частина вільної карбонатної кислоти буде взаємодіяти з кальцій карбонатом і переводити його в гідрогенкарбонат. Надлишок вільної карбонатної кислоти над рівноважною називають агресивною карбонатною кислотою. Коли вміст у воді вільної карбонатної кислоти менший за рівноважний з

гідрогенкарбонатами $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- > \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, то рівновага зсувається вправо. Утворюється вільна карбонатна кислота і карбонат-йони. Надлишок карбонат-йонів взаємодіє з йонами Ca^{2+} з утворенням важкорозчинного кальцій карбонату.

Води, в яких існує основна карбонатна рівновага, називають **стабільними**. Вони не змінюють свого складу при контакті з карбонатами.

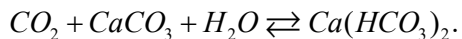
Води, які містять надлишок вільної карбонатної кислоти над рівноважною, називають **агресивними**. Такі води руйнують карбонатні складові. Агресивна дія цих вод виражається в розчиненні кальцій карбонату та кальцій гідроксиду за рівняннями:



Води, які містять надлишкову кількість (над рівноважною) гідрогенкарбонатів, тобто мають підвищену лужність, називають **нестабільними**. Карбонатна рівновага в таких водах зміщена в напрямку розкладання гідрогенкарбонатів. При наявності йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в нестабільній воді відкладаються кальцій та магній карбонати.

Для визначення стабільності води щодо бетону використовують метод карбонатних досліджень. Нестабільність води характеризують зміною кількості зв'язаної карбонатної кислоти після контакту досліджуваної води з кальцій карбонатом.

Якщо вода стабільна, то в ній не буде розчинитися кальцій карбонат. Якщо вода агресивна, то прореагує з кальцій карбонатом, і деяка кількість CO_2 зв'яжеться в кальцій гідрогенкарбонат:



Отже, кількість зв'язаної карбонатної кислоти після контакту агресивної води з кальцій карбонатом збільшиться. Якщо кількість зв'язаної карбонатної кислоти при цьому зменшиться, то вода була перенасичена кальцій карбонатом.

Значення показника стабільності води виражають у вигляді дробу, чисельником якого є кількість зв'язаної

карбонатної кислоти досліджуваної води, а знаменником – кількість зв'язаної карбонатної кислоти після насичення води кальцій карбонатом

$$K_{CT} = \frac{X_{Поч.}}{X_{Нас.}}$$

Якщо: $K_{CT} = 1$ – вода стабільна;

$K_{CT} > 1$ – вода схильна до відкладання $CaCO_3$;

$K_{CT} < 1$ – вода агресивна.

Експериментальна частина

У дві колби ємністю 0,5 л вливають по 400 мл досліджуваної води, в кожну з них всипають по 15 г порошкоподібного кальцій карбонату, закривають гумовими корками і збовтують протягом години. Потім обережно зливають з осадів воду в інші колби, відбирають по 100 мл відстояної води і визначають в них вміст зв'язаної карбонатної кислоти (лабораторна робота № 13). Окрім того, визначають вміст зв'язаної карбонатної кислоти у досліджуваній воді в природному стані, а потім за формулою розраховують показник стабільності і роблять висновок.

Результати дослідів представити в табличній формі за зразком:

№ з/п	V_{H_2O} , мл	V_{HCl} , мл	$C_{H.NCl}$, ммоль-екв/л	$X_{Поч.}$, мг/л	$X_{Нас.}$, мг/л	K_{CT}
1						
2						
Сер.						

Запитання для самоконтролю

1. Яку карбонатну систему називають рівноважною, а яку – агресивною?
2. Які води називають стабільними, нестабільними, агресивними?

3. Як визначають показник стабільності ($K_{ст}$)?
4. Які значення має $K_{ст}$, якщо вода стабільна, нестабільна, агресивна?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 15 ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Fe^{3+} ТІОЦІАНАТНИМ МЕТОДОМ

Теоретичний вступ

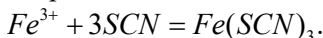
Фотоколориметричні дослідження ґрунтуються на здатності забарвлених розчинів поглинати світло в видимій області спектру (400–760 нм). Інтенсивність поглинання світла пропорційна інтенсивності забарвлення і кількісно характеризується оптичною густиною розчину D .

Згідно з законом Бугера-Ламберта-Бера оптична густина розчину забарвленої сполуки за однакової товщини шару прямо пропорційна концентрації розчину. Отже, якщо виміряні оптична густина D_{ET} еталонного розчину з концентрацією C_{ET} , і оптична густина D_X досліджуваного розчину, то

$$\frac{D_X}{D_{ET}} = \frac{C_X}{C_{ET}} \rightarrow C_X = C_{ET} \frac{D_X}{D_{ET}}.$$

При масових аналізах концентрацію досліджуваного розчину найчастіше визначають за калібрувальним графіком. Для побудови калібрувального графіку готують серію еталонних розчинів і вимірюють їх оптичні густини.

В основу фотоколориметричного визначення йонів Fe^{3+} роданідним (тіоціанатним) методом покладено реакцію, яку схематично передають рівнянням:



В результаті реакції утворюється комплексна сполука, забарвлена в червоний колір. Залежно від кількості реактиву можуть утворюватись комплекси різного складу від $FeSCN^{2+}$ до $Fe(SCN)_5^{2-}$.

Експериментальна частина

1. Умови проведення реакції

Для повного зв'язування йонів Fe^{3+} в комплекс і забезпечення сталого складу комплексної сполуки до солі Fe^{3+} додається великий надлишок реактиву – розчину амоній тіоціанату або калій роданіду. Реакція проводиться в сильноокислому розчині при наявності нітратної кислоти. Це дозволяє запобігти гідролізу солі Fe^{3+} і відновленню Fe^{3+} до Fe^{2+} надлишком тіоціанат-йону. Інтенсивність забарвлення розчину з часом зменшується, тому забарвлені розчини готуються безпосередньо перед вимірюванням.

2. Приготування серії еталонних розчинів

Для приготування серії еталонних розчинів використовується стандартний розчин залізоамонійного галуна $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

В 1 мл стандартного розчину міститься 0,1 мг Fe^{3+} (розчин А, $T_{Fe^{3+}} = 0,1$ мг/мл) або 0,01 мг Fe^{3+} (розчин Б, $T_{Fe^{3+}} = 0,01$ мг/мл).

Еталонні розчини готуються в мірних колбах на 50 мл.

1. Залити стандартний розчин ($T_{Fe^{3+}} = 0,01$ мг/мл) в бюретку.

2. В мірну колбу на 50 мл налити 15–20 мл дистильованої води, додати мірною піпеткою 1 мл розбавленої (1:1) нітратної кислоти, точно відміряти з бюретки необхідний об'єм стандартного розчину, долити дистильовану воду до об'єму 50,0 мл, розчин перемішати. Перед вимірюванням оптичної густини розчин перелити в конічну колбу і мірною піпеткою додати 5,0 мл 10% амоній тіоціанату.

3. Для кожного з еталонних розчинів обчислити:

Масу $m(Fe^{3+})$ мг; масову концентрацію $\rho(Fe^{3+})$, мг/л; молярну концентрацію $C_M(Fe^{3+})$, моль/л.

$$m(Fe^{3+}) = T_{Fe^{3+}} \cdot V_{СТ},$$

де $V_{СТ}$ – об'єм стандартного розчину, мл.

$$\rho(Fe^{3+}) = \frac{m(Fe^{3+})}{V_K},$$

де V_K – об'єм колби, л; $V_K = 0,05$ л.

$$C_M(Fe^{3+}) = \frac{m(Fe^{3+})}{M(Fe^{3+}) \cdot V_K}.$$

Результати обчислень подати в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Серія еталонних розчинів

$N_{\text{ЕТ. розчину}}$	1	2	3	4	5
$V_{\text{СТ.}}, \text{мл}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\rho(Fe^{3+}), \text{мг/л}$					
$C_M(Fe^{3+}), \text{моль/л}$					

3. Вимірювання оптичної густини еталонних розчинів і побудова калібрувального графіка

1. Виміряти оптичну густину кожного з еталонних розчинів. Вимірювання повторити 3–4 рази. Вимірювання проводиться з синьо-зеленим світлофільтром ($\lambda = 480$ нм), в кюветі з товщиною поглинаючого шару $l = 30$ мм, зразу ж після приготування забарвленого розчину.

2. Результати вимірювання оптичної густини подати в табличній формі (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

N розчину	Результати вимірювань, Д				
	D_1	D_2	D_n	n	D

3. Побудувати калібрувальні графіки залежності оптичної густини D від масової концентрації $\rho(Fe^{3+})$, мг/л; залежності оптичної густини D від молярної концентрації $C_M(Fe^{3+})$, моль/л.

4. Визначити концентрації $\rho(Fe^{3+})$, $C_M(Fe^{3+})$ в досліджуваному розчині за калібрувальним графіком

Досліджуваний розчин видається або готується за завданням викладача.

1. Приготувати пробу для аналізу в тих самих умовах, в яких приготовлені еталонні розчини за п. 2.

2. Виміряти оптичну густину досліджуваного розчину в тих самих умовах, в яких виміряна оптична густина еталонних розчинів за п. 3.

Вимірювання повторити 3–4 рази. Обчислити середнє значення D_x .

3. За калібрувальними графіками визначити концентрацію досліджуваного розчину $\rho_x(Fe^{3+})$, $C_x(Fe^{3+})$.

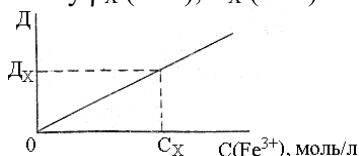


Рис. 3.4. Калібрувальний графік

Результати аналізу представити в таблиця 3.8.

Таблиця 3.8

Результати вимірювань					$\rho_x(Fe^{3+})$, мг/л	$C_x(Fe^{3+})$, моль/л
D_1	D_2	... D_n	n	D_x		

5. Правила роботи з фотоколориметром

Прилад вмикається в електромережу за 15–20 хвилин до початку вимірювання.

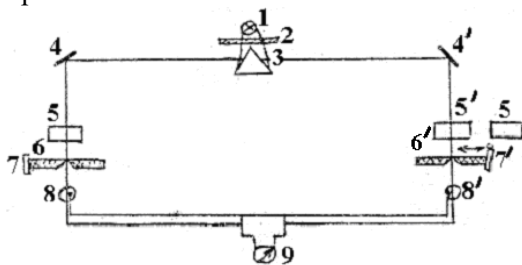


Рис. 3.5. Схема фотоелектроколориметру: 1 – лампа розжарювання; 2 – світлофільтр; 3 – призма, що ділить світловий потік на два; 4, 4' – дзеркала; 5 – кювети з розчином порівняння; 5' – кювета із забарвленим розчином; 6, 6' – діафрагми; 7 – компенсаційний барабан; 7' – вимірювальний барабан; 8, 8' – фотоеlementи; 9, 9' – нуль-індикатор (мікроамперметр)

В лівий кюветотримач на весь час вимірювання на шляху світлового потоку встановлюється кювета з дистильованою водою або з розчином порівняння.

Порядок вимірювання

1. Встановити правий і лівий барабан на початок відліку (нульова поділка) і перекрити світлові потоки. Для цього перемістити рукоятку на верхній панелі приладу.

2. Налити в кювету до мітки забарвлений розчин, протерти зовні бокові стінки фільтрувальним папером.

3. Кювету із забарвленим розчином помістити в правий кюветотримач і за допомогою рукоятки встановити її на шляху світлового потоку.

4. Відкрити світлові потоки. Обертанням лівого компенсаційного барабана встановити стрілку мікроамперметра на нуль.

5. Перекрити світлові потоки і в правому кюветотримачеві установити на шляху світлового потоку кювету з дистильованою водою (розчином порівняння).

6. Відкрити світлові потоки. Обертанням правого вимірювального барабана установити стрілку мікроамперметра на нуль.

7. За правим вимірювальним барабаном зняти відлік оптичної густини розчину (червона шкала). Оптимальна область вимірювання в інтервалі $D = 0,1-1,1$.

Примітка.

Приготування стандартного розчину Fe^{3+} .

Розчин А. 0,8636 г залізоамонійного галуна $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ розчинити в мірній колбі на 1л в невеликій кількості дистильованої води, додати 2 мл концентрованої розчину хлоридної кислоти і довести об'єм до 1 л. 1 м розчину містить 0,1 мг Fe^{3+} .

Запитання для самоконтролю

1. Як зміниться оптична густина і пропускання розчину при збільшенні товщини світлопоглинаючого шару?

2. Як зміниться оптична густина і пропускання розчину $KMnO_4$, якщо його концентрація зменшиться в 2 рази?
3. Як змінюється інтенсивність забарвлення тіоціанатних комплексів Fe^{3+} в залежності від числа лігандів?
4. Чи буде зберігатися лінійна залежність $A - C$, якщо при розведенні розчину відбувається дисоціація:
 $Fe(SCN)_3 \rightleftharpoons Fe(SCN)_2^+ + SCN^-$ Чому?
5. Що таке аналітичний сигнал?
6. Оптичні густини трьох досліджуваних розчинів дорівнюють 0,10; 0,44; 0,80. В якому випадку відносна помилка вимірювань буде мінімальною? Чому?
7. Який атомізатор (полум'яний або неполум'яний) треба застосовувати при аналізі органічних розчинів, олій? Чому?
8. Молярні коефіцієнти світлопоглинання йонів $FeSCN^{2+} \epsilon_{453} = 5000$; $Fe(SCN)_2^+ \epsilon_{485} = 9800$. Пояснити чому ϵ одного з йонів вдвічі більше другого.
9. Назвіть методи атомізації речовини в полум'яно-емісійній спектроскопії.
10. Назвіть інтенсивні властивості речовин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 16 ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ Cu^{2+} В СТИЧНИХ ВОДАХ

Теоретичний вступ

В емісійній фотометрії полум'я для визначення концентрації використовують пряму лінійну залежність інтенсивності аналітичного сигналу (випромінювання) від концентрації розчину. Метод потребує еталонів, тобто розчинів з точно відомою концентрацією. Як правило, використовують **метод калібрувального графіка**, який будують в координатах – сила фотоструму-концентрація.

Калібрувальний графік може бути нелінійним при дуже низьких концентраціях (виникає йонізація атомів $A^0 - e \rightarrow A^+$;

$Na^{\circ} - e \rightarrow Na^{+}$) і при високих концентраціях (має місце самопоглинання світла незбудженими атомами).

Якщо інтервал лінійної залежності I від C відомий, то можна скористатися **методом обмежених розчинів**. Для цього обирають два еталони (один з меншою концентрацією c_1 , а другий – з більшою c_2 концентрацією, ніж в досліджуваному розчині c_x) і вимірюють їх інтенсивність I . Вміст речовини в досліджуваному розчині знаходять за формулою

$$c_x = c_1 + \frac{(c_2 - c_1)(I_x - I_1)}{I_2 - I_1}.$$

Якщо склад досліджуваних зразків невідомий або відрізняється від еталонів (наприклад, дослідження природніх об'єктів), то рекомендується використовувати **метод добавок**. При цьому готують три розчини: перший – досліджуваний розчин з концентрацією c_x ; другий – досліджуваний розчин, до якого добавлена відома кількість стандартного розчину визначуваного елемента ($c_x + c_1$); третій – досліджуваний розчин з добавкою стандартного розчину приблизно в два рази більшою, ніж в другому ($c_x + c_2$) (рис. 3.6).

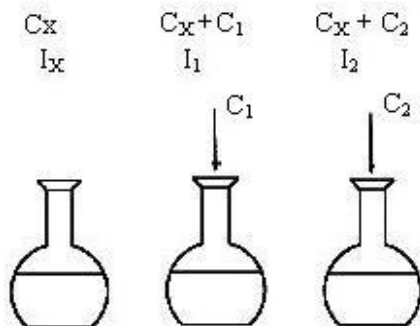


Рис. 3.6. Визначення невідомої концентрації методом добавок

Будують графік залежності I (з поправкою на фон) від c , невідому концентрацію знаходять за відрізком, який відтинається на негативній шкалі абсцис.

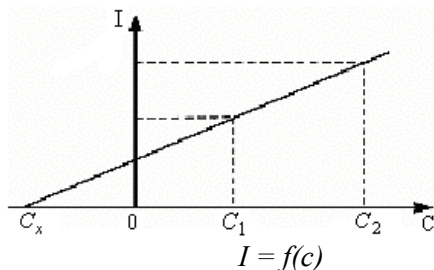


Рис. 3.7. Графік залежності інтенсивності світла від концентрації розчину

Експериментальна частина

Методика виконання роботи

Стандартний розчин Cu^{2+} готують розчиненням точної наважки 1,9647 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мірній колбі ємністю 1000 см^3 з додаванням 5 см^3 конц. H_2SO_4 .

1. Роботу починають з побудови калібрувального графіка. В ряд мірних колб на 100 мл наливають 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного розчину CuSO_4 .

2. Розчини в кожній колбі нейтралізують розчином NH_3 до з'явлення слабкої каламуті і потім додають по 30 см^3 залишку розчину NH_3 , доводять водою до мітки і перемішують.

3. Замірюють оптичне поглинання отриманих розчинів в кюветі з $l = 5 \text{ см}$.

4. За результатами вимірювань будують графік залежності оптичного поглинання від концентрації Cu^{2+} (в $\text{мг}/100 \text{ мл}$).

5. Досліджуваний розчин наливають в мірну колбу на 100 мл, додають 30 мл розчину NH_3 , доводять до мітки. Ретельно перемішують та вимірюють оптичне поглинання на ФЕКу.

6. За калібрувальним графіком знаходять концентрацію Cu^{2+} в досліджуваному розчині.

Запитання для самоконтролю

1. Які умови слід витримувати, щоб при фотометруванні розчинів купрум(II) амонікатів одержати лінійну залежність $A - C_{\text{Cu}^{2+}}$?

2. Температура якого джерела атомізації: полум'я дуги, іскри – найбільша?
3. Що таке оптична густина розчину?
4. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера.
5. Назвіть умови застосування закону Бугера-Ламберта-Бера.
6. Визначити величину молярного коефіцієнта світлопоглинання амоніачного комплексу Cu^{2+} , якщо оптична густина його 0,005М розчину дорівнює 0,545 при товщині шару 3 см.
7. Визначити концентрацію розчину калію гексаціаноферату, якщо оптична густина його розчину дорівнює 0,435, а товщина шару 2 см. Молярний коефіцієнт поглинання розчину – 230 л/моль·см.
8. При фотометричному визначенні розчинів, які містять йони Zn^{2+} , їх концентрацію визначили за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання. Яку концентрацію має розчин, якщо величина середнього коефіцієнта поглинання дорівнює 94000 л/моль·см, товщина шару – 2 см. Оптична густина розчину – 0,425?
9. Знайдіть молярний коефіцієнт поглинання розчину Cu^{2+} , якщо оптична густина розчину, що містить 0,24 г Cu^{2+} в 50 мл, при товщині шару кювети в 2 см дорівнює 0,14.
10. Визначення концентрації розчинів в емісійній фотометрії полум'я методом добавок.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 17 **ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$** **В ОЧИЩЕНИХ ВОДАХ**

Теоретичний вступ

Якщо пропустити пучок монохроматичного світла крізь розчин забарвленої речовини, то частина світла поглинається.

Закон Бугера-Ламберта-Бера пов'язує зменшення інтенсивності світла, яке пройшло крізь шар світлопоглинаючої речовини з концентрацією речовини та товщиною шару.

Величина $D = \lg \frac{I_0}{I}$ називається **оптичною густиною**

розчину, де I_0 та I – відповідно інтенсивності світла, яке пройшло крізь розчинник і розчин.

Зменшення інтенсивності світла при проходженні його крізь розчин підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\xi lc} \quad \text{або} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\xi lc}, \quad \text{тобто} \quad D = \xi lc,$$

де ξ – молярний коефіцієнт вбирання (екстинкція); l – товщина світлопоглинаючого шару, см; c – концентрація розчину, моль/л.

Величина ξ дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині шару 1 см. Згідно рівняння залежність оптичної густини від концентрації графічно виражається прямою, яка виходить з початку координат.

Цей закон лежить в основі фотоколориметричних та спектрофотометричних досліджень.

1. Закон справедливий для монохроматичного світла.

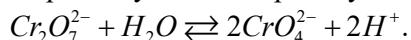
2. Коефіцієнт ξ залежить від показника заломлення середовища. Якщо концентрація розчину невелика, то показник заломлення залишається сталим, як у чистого розчинника, і відхилень від закону не спостерігається.

3. Температура при замірах повинна бути сталою.

4. Пучок світла повинен бути паралельним.

5. Рівняння спостерігається для систем, в яких світлопоглинаючими центрами є часточки лише одного сорту.

Так, з розведенням розчину калій дихромату:



Змінюється природа світлопоглинаючих часточок, тому залежність $D = f(c)$ не буде лінійною.

Експериментальна частина

Методика виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину досліджуваної речовини, що містить 0,1 мг калію дихромату в 1 см³

Точну наважку 0,1000 калію дихромату вміщують в мірну колбу ємністю 100 см³, розчиняють в 20 см³ 1н розчину

сульфатної кислоти і доводять об'єм тим самим розчином до мітки. В мірну колбу ємністю 100 см³ піпеткою поміщають 10,00 см³ приготовленого розчину і доводять об'єм до мітки 1 л розчином сульфатної кислоти.

2. Приготування серії еталонних розчинів

Серію еталонних розчинів готують із стандартного розчину в мірних колбах відповідно до табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Приготування еталонних розчинів K₂Cr₂O₇

№ еталонного розчину	V стандартного розчину, см ³	V _{H₂SO₄} , 1М розчину, см ³	Вміст K ₂ Cr ₂ O ₇ , мкг г/см ³
1	3,00	до 100,00	3,00
2	7,00	-“-	7,00
3	11,00	-“-	11,00
4	15,00	-“-	15,00
5	17,00	-“-	17,00
6	19,00	-“-	19,00

3. Як розчин порівняння використовують 1М розчин сульфатної кислоти

4. Вибір світлофільтра

Вибір світлофільтра здійснюють, використовуючи еталонний розчин № 4.

5. Вимірювання оптичної густини еталонних розчинів

Одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови градуовального графіка в координатах Д-С.

6. Приготування досліджуваного розчину

Точну наважку досліджуваного реактиву (навколо 0,1 г розчиняють, як показано в п. 1 (або розчин невідомої концентрації). Далі роблять, як при приготуванні еталонного розчину № 4.

7. Фотометрування досліджуваного розчину

8. Розрахунки результатів аналізу

Виконують за формулою:

$$\omega_{(K_2Cr_2O_7)} = \frac{c \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{m_H \cdot 15,00 \cdot 10,00 \cdot 10^6} = \frac{10 \cdot c}{m_H \cdot 15},$$

де c – концентрація досліджуваного розчину $K_2Cr_2O_7$, мкг/см;
 m_H – маса наважки, г; 10^6 – коефіцієнт перерахунку маси наважки до г.

Запитання для самоконтролю

1. Що таке показник заломлення, від чого він залежить?
2. Граничний кут заломлення, повне внутрішнє відбиття.
3. Схема рефрактометра.
4. Питома та молярна рефракції. Формула Лоренц-Лорентца.
5. Визначення концентрації речовини рефрактометричним методом.
6. При зміні кислотності розчину відбувається зсув рівноваги: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. Чи буде в цьому випадку зберігатися основний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера? Чому?
7. Назвіть екстенсивні властивості речовин.
8. Які методи аналізу відносяться до оптичних?
9. Назвіть інтервал довжин хвиль УФ, видимого світла, ІЧ областей електромагнітного спектра.
10. Загальні умови колориметричного визначення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Основи хімії : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2019. 181 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/17335> (дата звернення: 02.02.2023).
2. Заграй Я. М. Хімія навколишнього середовища. К. : КНУБА, 2002. 68 с.
3. Іванов С. В., Новоселов Є. Ф., Спаська О. А. Екологічна хімія : навч. посіб. Київ : НАУ, 2010. 172 с.
4. Буденкова Н. М. Фізико-хімічні методи досліджень : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2011. 244 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/2041> (дата звернення: 02.02.2023).
5. Яцков М. В., Манековська І. Є., Мисіна О. І. Хімія. Інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення. Рівне : НУВГП, 2006. 213 с.
6. Маланчук З. Р., Боблях С. Р., Маланчук Є. З. Гідровидобуток корисних копалин. Рівне : НУВГП, 2009. 279 с.
7. Манековська І. Є., Яцков М. В. Лабораторний практикум «Гідрохімія водойм» : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2011. 93 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/2163> (дата звернення: 02.02.2023).
8. Yatskov M., Korchyk N., Budenkova N., Kyrylyuk S., Prorok O. Development of technology for recycling the liquid iron-containing wastes of steel surface etching. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. 2/6 (86), С. 70–77. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.97256> (дата звернення: 02.02.2023).
9. Корчик Н. М., Буденкова Н. М., Пророк О. А. Розробка функціональної схеми утилізації динітротолуенсульфонатних відходів. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Сер. Технічні науки*. Рівне : НУВГП, 2021. Вип. 2(78). С. 45–54.
10. Yatskov M., Korchyk N., Budenkova N., Mysina O. Development of a resource-saving technology for the treatment of ferrum-containing wastewater from etching operations. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. 6/10 (120), 16–26. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.267949> (дата звернення: 02.02.2023).
11. Мисіна О. І. Гідрохімія водойм : методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни. Рівне : НУВГП, 2017. 65 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/8776> (дата звернення: 02.02.2023).

ДОДАТКИ

Додаток А

Порівняння СанПін України зі світовими нормами якості питної води

№ з/п	Параметр якості	Од. вимір.	СанПін України	ДЕСТ 2874-82	СанПінН Росії	ГДК
1	Алюмній	мкг/дм ³	0,2 (0,5)	0,5	0,5	0,5
2	Каламуть	мкг/дм ³	0,29	1,5 (2)	1,5 (2)	ні
3	Окисню-ваність	мкг/дм ³	4	ні	5	ні
4	Твердість	мкг/дм ³	7 (10)	7 (10)	7 (10)	ні
5	Сульфати	мкг/дм ³	250	500	500	500
6	Хлориди	мкг/дм ³	250	350	350	350
7	Хлороформ	мкг/дм ³	60	ні	200	60
8	Пестициди (сума)	мкг/дм ³	0,1	ні	2	4
9	Арсен	мкг/дм ³	0,01	0,05	0,05	0,05
10	Олово	мкг/дм ³	0,01	0,03	0,03	0,03
11	рН	мкг/дм ³	6,5–8,5	6–9	6–9	ні
12	Манган	мкг/дм ³	0,1	0,1	0,1 (0,5)	0,1
13	Залізо	мкг/дм ³	0,3	0,3	0,3 (1,0)	0,3
14	Аніонні ПАР	мкг/дм ³	відс.	ні	0,5	
15	Нафтопродукти	мкг/дм ³	відс.	0,1	0,1	0,1
16	Феноли	мкг/дм ³	відс.	0,001	0,25 (фенольний індекс)	0,001
17	Цинк	мкг/дм ³	відс.	5	5	1
18	Меркурій		відс.	0,0005	0,0005	0,0005
19	Талій	мкг/дм ³	відс.	0,0001		0,0001
20	Кадмій	мкг/дм ³	відс.	0,001	0,001	0,001
21	Нітриди	мкг/дм ³	відс.	3,3	3	3,3
22	Ціаніди	мкг/дм ³	відс.	0,035	0,035	0,035
23	Хром (+6)	мкг/дм ³	відс.	0,05	0,05	0,05

продовження дод. А

№ з/п	Параметр якості	Од. вимір.	Норми ВОЗ	Норми США	Норми Франції	Норми Німеччини
1	Алюмній	мкг/дм ³	0,2	1	0,2	
2	Каламуть	мкг/дм ³	ні	0,58	1,16	
3	Окисню-ваність	мкг/дм ³			5	
4	Твердість	мкг/дм ³	ні	ні		
5	Сульфати	мкг/дм ³	250	250	250	240
6	Хлориди	мкг/дм ³	250	400	200	250
7	Хлороформ	мкг/дм ³	200	100	30	
8	Пестициди (сума)	мкг/дм ³	2	3	0,1 (лін-дан)	
9	Арсен	мкг/дм ³	0,01	0,05	0,1	0,01
10	Олово	мкг/дм ³	0,01	0,015	0,05	0,04
11	pH	мкг/дм ³	6,5–8,5	6,5–8,5	6-9	6,5–9,5
12	Манган	мкг/дм ³	0,1	0,05	0,05	0,05
13	Залізо	мкг/дм ³	0,3	0,3	0,2	0,2
14	Аніонні ПАР	мкг/дм ³		0,5	0,5	
15	Нафтопродукти	мкг/дм ³				
16	Феноли	мкг/дм ³	0,001		0,0005	
17	Цинк	мкг/дм ³	3	2	5	
18	Ртуть		0,0001	0,0002	0,0001	0,0001
19	Талій	мкг/дм ³		0,0001		
20	Кадмій	мкг/дм ³	0,003	0,005	0,005	0,005
21	Нітрити	мкг/дм ³	3	3,3	3	0,1
22	Ціаніди	мкг/дм ³	0,07	0,2	0,05	0,05
23	Хром (+6)	мкг/дм ³	0,05	0,05	0,05	0,05

Вимоги до якості води, що надходить у стави корокових та форелевих господарств (ДЕСТ 15-282-83)

Показники	Форелеві господарства	Коропові господарства
Температура, °С	Температура джерела водопостачання не повинна перевищувати >5° С порівняно з температурою водойми. Макс. t не більше 20° С	“-” Не більше 28° С
Колір, запах, смак	Не повинна мати	“-”
Колірність (градуси)	Менше 30	Менше 50
Прозорість, м	Не менше 1,5	Не менше 0,75–1,0
Водневий показник, рН	7,0–8,0	7,5–8,5
Кисень розчинний, мг/л	Не менше 9	Не менше 5
Вільна карбонатна кислота, мг/л	До 10,0	До 25,0
H ₂ S, мг/л	Відсутній	“-”
Амоніак NH ₃ , мгN/л	Соті частки	“-”
Окиснюваність перманганатна, мгO ₂ /л	До 10,0	До 15,0
Окиснюваність біхроматна, мгO ₂ /л	До 30,0	До 50,0
БСК ₅ , мгO ₂ /л	2,0	3,0
БСК ₅ повне, мгO ₂ /л	3,0	4,5
Азот амонійний, мгN/л	1,0	1,5
Нітриди, мгN/л	До сотих	До 0,05
Нітрати, мгN/л	До 2,0	До 2,0
Фосфати, мгP/л	До 0,5	До 0,5
Залізо загальне, мгFe/л	До 0,5	~ 2,0
Fe ²⁺ , мгFe ²⁺ /л	Не більше 0,1	Не більше 0,2
Твердість загальна, ммольекв/л	3,0–7,0	2,0–6,0
Лужність, ммольекв/л	1,5–2,0	1,8–3,5
Мінералізація, мг/л	1000	1000
Завись речовин, мг/л	До 10,0	До 25,0

Гранично-допустимі значення (ГДК) показників
якості води для рибогосподарських водойм

Назва показника	Лімітований показник	Значення, мг/л	Примітка
Розчинний кисень	-	6	Не менше
БСК повне	-	3	-
Азот амонійний N-NH ₄ ⁺	токс.	0,39	амоній сольовий NH ₄ ⁺ =0,5[1]
Нітроген нітратний N-NO ₃ ⁻	с-г.	9,1	NO ₃ ⁻ = 40[1]
Нітроген нітритний N-NO ₂ ⁻	токс.	0,02	NO ₂ ⁻ = 0,08 [1]
Алюміній	токс.	0,04	[3]
Залізо загальне	токс.	0,1	[2]
Fe ³⁺	токс.	0,005	[3]
Кадмій	токс.	0,005	[1]
Калій (катіон)	с-г.	50	[1]
Кальцій (катіон)	с-г.	180	[1]
Капролактam	токс.	0,01	[1]
Co ²⁺	токс.	0,01	[1]
Магній (катіон)	с-г.	40	-
Mn ²⁺	токс.	0,01	[1]
Арсен	токс.	0,05	[1]
Cu ²⁺	токс.	0,001	до природного фону [1]
Натрій (катіон)	с-г.	120	-
Нафтопродукти	рибгосп.	0,05	[1]
Ni ²⁺	токс.	0,01	[1]
Hg ²⁺	токс.	відс. (0,00001)	[1]

продовження дод. В

Назва показника	Лімітований показник	Значення, мг/л	Примітка
Pb ²⁺	токс.	0,1	[1]
Сірковуглець	токс.	1	[1]
Сульфати (аніон)	с-т.	100	[1]
Феноли (карболова кислота)	рибгосп.	0,001	[1]
]Формалін	токс.	0,25	0,1 формальдегіда [1]
Фтор-йон	токс.	0,05	Додатково до фонового вмісту, але не вище сумарного вмісту 0,75
Хлориди (аніон)	с-т.	300	[1]
Cr ³⁺	токс.	0,005	[2]
Cr ⁺⁶	с-т.	0,001	[1]
Zn ²⁺	токс.	0,01	[1]
Ціаніди	токс.	0,05	[1]

Скорочення лімітуючих ознак шкідливості речовин:

- «с-т.» – санітарно-токсикологічна;
- «сан.» – загальна санітарна;
- «рибгосп.» – рибгосподарська.

Література:

1. Загальний перелік ГДК і ОБРВ шкідливих речовин для води рибгосподарських водойм (№ 12-04-11 від 09.08.1990).
2. Додатковий перелік № 1 ГДК шкідливих речовин для води рибгосподарських водойм (№ 12-04-11 від 09.08.1990).
3. Наказ Держжитлокомунгоспу України від 30.12.1992 № 80, додаток № 2.

Навчальне видання

*Буденкова Надія Марківна
Яцков Микола Васильович
Мисіна Оксана Іванівна*

ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ТА САНІТАРНО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Навчальний посібник

Друкується в авторській редакції

Технічний редактор

Г.Ф. Сімчук

Комп'ютерний набір і верстка

Данилюк Т.Й.

Комп'ютерні правки

Мисіна О.І.

Літературний коректор

Куришко Н.М.

Відповідальний за випуск

Васьковець Л. І.

Підписано до друку 28.04.2023 р. Формат 60×84 ¹/₁₆.

Ум.-друк. арк. 10,9. Обл.-вид. арк. 11,5.

Тираж 100 прим. Зам. № 5611.

*Видавець і виготовлювач
Національний університет
водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, м. Рівне, 33028.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції РВ №31 від 26.04.2005 р.*