

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Аналітичний контроль стану навколишнього середовища»
та навчальної практики «Методи вимірювання параметрів навколишнього
середовища»

2022 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
РОЗДІЛ I АНАЛІЗ ВОДИ	
Тема 1.1 Хімічний склад, класифікація та властивості природних вод.....	7
Тема 1.2 Відбір проб води.....	16
Тема 1.3 Показники контролю якості: Хімічне споживання кисню (ХСК).....	17
Тема 1.4 Показники контролю якості: Розчинені гази. Методи визначення O ₂ , CO ₂ у воді.....	20
Тема 1.5 Показники контролю якості: Біохімічне споживання кисню (БСК5)..	22
Тема 1.6 Показники контролю якості: аніони NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , катіони Fe ²⁺ , Fe ³⁺	24
Тема 1.7 Показники контролю якості: визначення заліза (II, III).....	26
Тема 1.8 Фотометричне визначення загального вмісту заліза з тіоніанатом.....	27
РОЗДІЛ II АНАЛІЗ ПОВІТРЯ	
Тема 2.1 Хімічний склад повітря. Джерела та характер забруднення.....	29
Тема 2.2 Відбір проб повітря.....	31
Тема 2.3 Методи визначення складу повітря.....	35
РОЗДІЛ III АНАЛІЗ ГРУНТІВ	
Тема 3.1 Характеристика ґрунтів, домішок. Відбір проб.....	38
Тема 3.2. Методи визначення хімічного складу ґрунтів.....	40
Тема 3.3 Визначення гідролітичної кислотності.....	45

Вступ

Предмет, завдання дисципліни. Об'єкти навколишнього середовища.

Джерела, види та масштаби забруднень.

Державні стандарти. ГДК. Завдання та функції екологічних служб.

Загальна схема та основні етапи аналізу

<u>Предмет</u>	<u>Завдання</u>
-вивчення основних характеристик хімічного складу найважливіших природних об'єктів: ґрунтів, вод та повітря; -розглядання найбільш поширених методів аналізу цих об'єктів.	-формування в єдиному комплексі належної уяви про склад об'єктів природного середовища та пов'язаних з ними особливостей методології і практики їх аналізу; -спеціальна підготовка кадрів еколого-аналітичного профілю.

Об'єкти навколишнього середовища: природна екосистема складається з неживих та живих об'єктів, які постійно взаємодіють між собою. Живі істоти існують в природному середовищі: ґрунтах, воді та повітрі. Їхній хімічний склад формується в процесі взаємодії всіх об'єктів природної екосистеми і тому є надзвичайно різноманітним в якісному та кількісному відношенні і змінюється в часі та просторі.

Джерела, види та масштаби забруднення



Державні стандарти. Гранично-припустимі концентрації

Законодавство в галузі охорони навколишнього середовища інтенсивно розвивалося в останні 20 років. Різновидами правових норм є технічні норми і стандарти. Наприклад:

ГОСТ 17.0.01-76 Основні положення.

ГОСТ 17.1.1.01-77 Гідросфера. Використання і охорона вод

ГОСТ 17.2.1.02-76 Атмосфера. Викиди шкідливих речовин автотранспортом.

ГОСТ 17.2.3.01-86 Правила контролю якості населених пунктах.

Перші цифри (17.0.01) – номер стандарту.

Останні дві (76) – рік затвердження.

До об'єктів стандартизації відносять гранично-припустимі концентрації і методи розрахунку викидів забруднюючих речовин.

•**ГПК** – максимальна концентрація домішків у повітрі, воді або ґрунті, а також компонентах живої природи, яка не викликає шкоди здоров'ю людини, не знижує його працездатності і не відбивається на здоров'ї майбутнього покоління.

Виражається: в повітрі – мг/м³; у воді – мг/дм³; мг/м³; в ґрунті і продуктах харчування – мг/кг.

У 1993 р. Комітетом з екологічного менеджменту в Женеві при ООН було прийнято рішення розробити міжнародні стандарти. Наприклад:

ISO 14001-1999 (екологічний менеджмент)

ISO 9001-2000 (біодобавки)

ISO – International Standardization organization

14001 – номер;

2000 – рік затвердження.

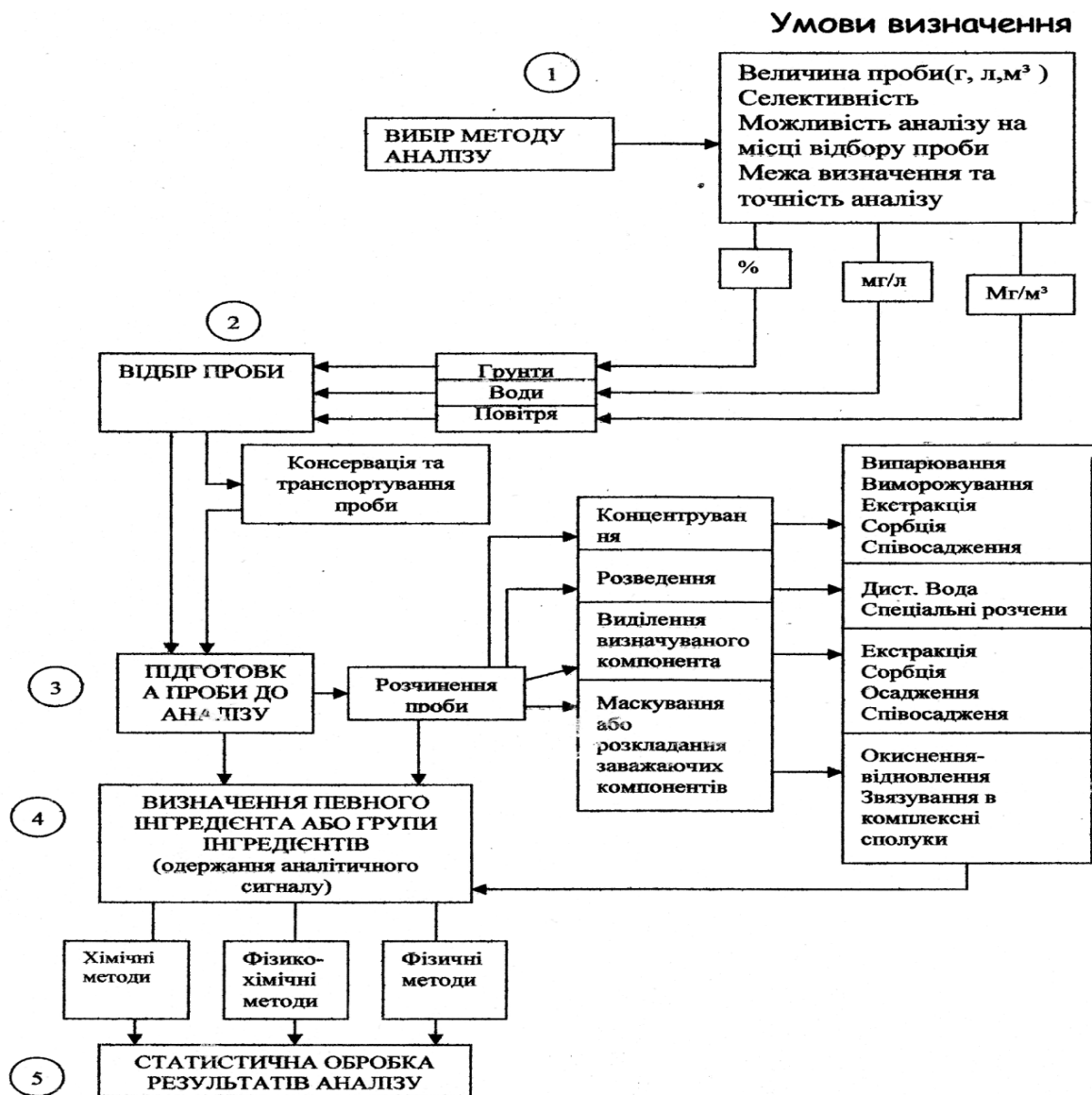
Завдання та функції екологічних служб

<i>Завдання</i>	<i>Функції</i>
- Контроль стану навколишнього середовища.	- Спостереження за станом навколишнього середовища; - Прогноз змін; - Виявлення і оцінка джерел забруднення; - Попередження появи підвищення забруднення.

Загальна схема та основні етапи аналізу.

Аналіз будь-якого природного об'єкта проводиться за певною схемою.

Можливий варіант:



Основні етапи аналізу: 1, 2, 3, 4, 5. Однак часто використовують допоміжні операції, наведені на схемі.

1 – етап дуже важливий, від нього залежить величина проби, складність і тривалість аналізу.

Величина проби залежить від очікуваного вмісту визначуваного інгредієнту та чутливості аналітичного сигналу.

Можливість виконання аналізу безпосередньо на місці відбору проби усуває зміни хімічного складу в процесі транспортування та зберігання проб.

Розділ I

Аналіз води

Тема 1.1 Хімічний склад, класифікація та властивості природних вод

Хімічний склад, класифікація природних вод

З точки зору аналітичної хімії найбільш природною є класифікація за вмістом основних сольових компонентів, які складають **матрицю** об'єкта аналізу.

(!) Хімічний склад матриці є базою для вибору методу аналізу.

Кількісний склад матриці характеризується сумою сольових компонентів (головних іонів) $\sum i$ (г/кг).

$\sum i$ - мінералізація води.

*За величиною мінералізації природні води поділяються на 4 групи:

Води	$\sum i$, г/кг
Прісні	<1,0
Солонуваті	1-25
Морські	25-50
Розсоли (ропи)	>50

Якісний склад матриці характеризується співвідношенням восьми головних іонів: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , K^+ .

*За переважним вмістом аніонів природні води поділяють на три класи:

I гідрокарбонатні і карбонатні (HCO_3^- , CO_3^{2-});

II сульфатні (SO_4^{2-});

III хлоридні (Cl^-);

Поверхневі води України є в основному гідрокарбонатно-кальцієві, морські води - натрієві, деякі колодязні води - сульфатно-магнієві („гірка вода")

Мінеральні води є досить різноманітні за хімічним складом.

*Хімічні інгредієнти (ХІ) природних вод поділяють на п'ять основних груп:

ХІ				
Розчинні гази	Головні іони	Биогенні елементи	Мікроелементи	Органічні речовини
O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , тощо.	HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .	NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , $\text{N}_{(\text{орг.})}$, Si^{2+} , $\text{P}_{(\text{орг.})}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} тощо.	Mn, Cu, Zn, Co, Mo, Ni, Cr, Cd, Pb, Hg, Mn-біоелемент.	$\text{C}_{(\text{орг.})}$, білки, аміни, амінокислоти, гумінові та фульвокислоти.

Гумінові кислоти – складні циклічні структури з різними функціональними групами.

Фульвокислоти – сполуки типу карбонових кислот.

Основні джерела натрапляння є ґрунти і торф'яники.

Властивості

Наявність значної кількості хімічних інгредієнтів зумовлює певні фізичні, фізико-хімічні, біологічні та органоетричні властивості природних вод. **Найважливіші показники якості води:**

- питома вага (густина);
- прозорість;
- каламутність;
- смак;
- запах;
- рН;
- окисно-відновний потенціал (Eh);
- електропровідність;
- п'ятидобове біохімічне споживання кисню (БСК₅).

За фізико-географічними умовами формування хімічного складу природні води поділяють на:

- поверхневі води суші (річки, озера, водоймища, ставки)
- підземні води (артезіанські та мінеральні)
- морські та океанічні
- атмосферні опади.

Поверхневі води суші (ПВ)

Розчинні гази: O₂, CO₂, H₂S.

O₂

Розчинність залежить від:

1. $t^0: O_2(\text{мг/дм}^3)=4,5 \cdot 10^{-3}$

2. від мінералізації

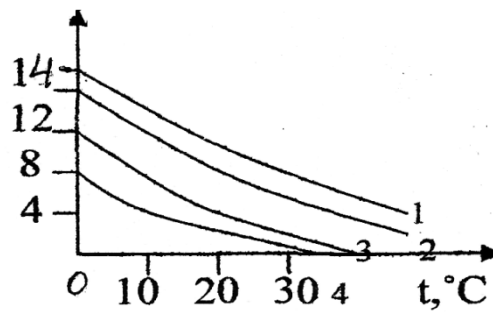
Дист H₂O: 1-0 г/дм³

2-10 г/дм³

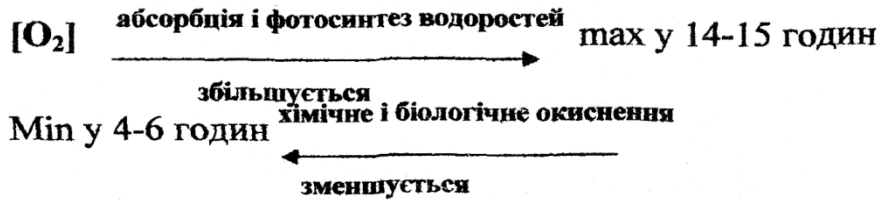
3-35 г/дм³

4-70 г/дм³

O₂мг/дм³

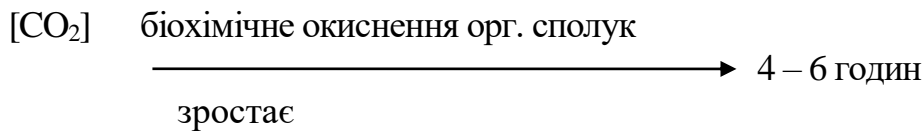


3. від часу доби:



CO_2

$$CO_2 - \sum(CO_2 + H_2CO_3) \quad 99\%+1\%$$



$$[CO_2] (\text{рівн.}) = \frac{K_2}{K_1 \cdot DP(CaCO_3)} \cdot fHCO_3^- [HCO_3^-] \cdot fCa^{2+} [Ca^{2+}] \quad (2)$$

де K_1 і K_2 – послідовні $K_{дис. H_2CO_3}$ ($4,3 \cdot 10^{-7}$; $4,8 \cdot 10^{-11}$; $5,6 \cdot 10^{-11}$)

$DP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ - добуток розчинності

$[HCO_3^-]; [Ca^{2+}]$ - концентрації, моль/дм³

f -коефіцієнти активності, які залежать від мінералізації води.

(!) Якщо $[CO_2] > [CO_2](\text{рівн.})$ - вода містить "агресивний" CO_2 .

H_2S

Присутність сірководню є ознакою забруднення води органічними речовинами; для водних об'єктів санітарно-побутового та рибогосподарського призначення присутність H_2S та S не припустима.

Концентрація іонів водню

Залежить від:

- дисоціації H_2CO_3 ;
- наявності органічних кислот;
- солей важких металів (що гідролізуються).

рН $\xrightarrow{\text{фотосинтез}}$ зростає влітку $\xleftarrow{\text{деструкційні процеси}}$ зменшується взимку

Окисно-відновний потенціал

Залежить від вмісту O_2 , сполук Fe, Mn, S, деяких органічних сполук.

Eh $\xrightarrow{\text{фотосинтез}}$ зростає до 700 мВ влітку $\xleftarrow{\text{Процеси деструкції}}$ зменшується до -100 мВ $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Змінюється} \\ \text{вміст} \\ \text{кисню} \end{matrix}} \right\}$

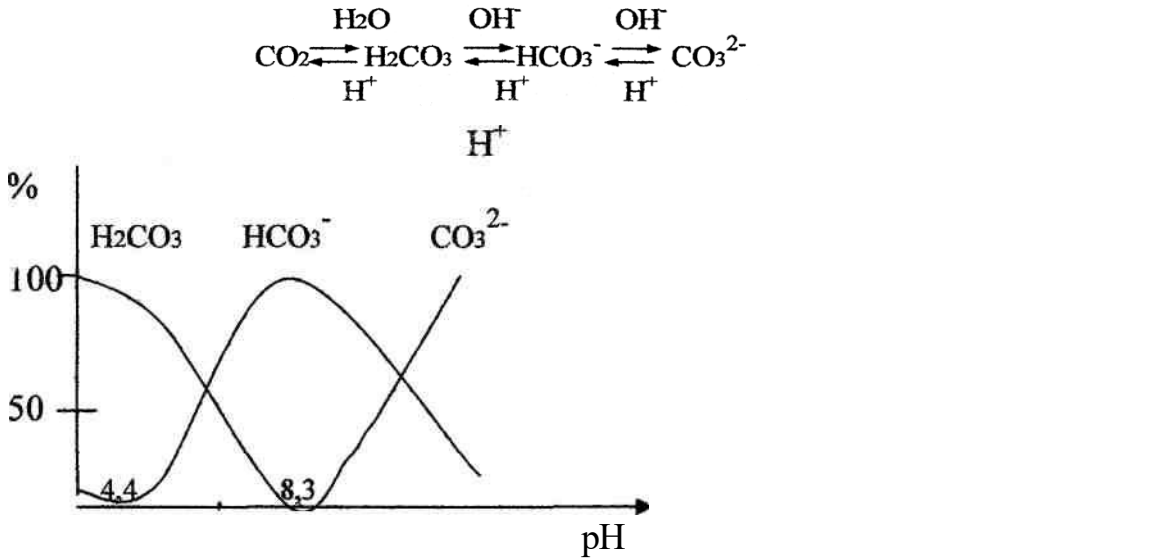
Головні іони: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}



[ГІ]

$\xrightarrow{\hspace{10em}}$
збільшується восени, взимку і влітку
 $\xleftarrow{\hspace{10em}}$
зменшується навесні і влітку (внаслідок розбавлення)

Зміна рН води не впливає на концентрацію головних іонів, окрім компонентів карбонатної системи.



Оскільки поверхневі води суші мають рН=6,8 -8,5 ,то характерним є утворення гідрокарбонатів.

Біогенні елементи: N, P, Si, Fe

N

$N_{(неорг.)}$ - NH_3 , NO_2^- , NO_3^-

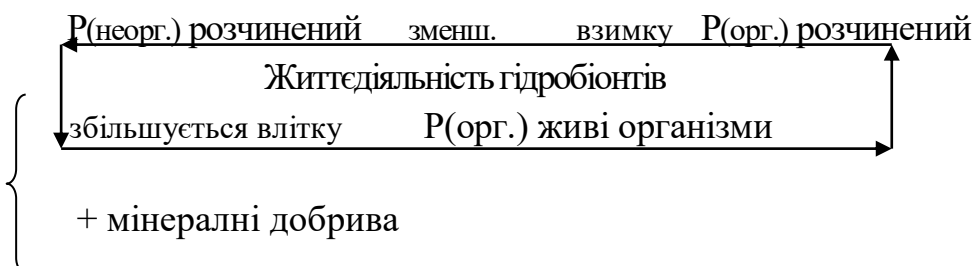
$N_{(орг.)}$ -білки та продукти їх розкладу.



- Збільшення концентрації NO_2^- та особливо NH_4^+ є ознакою забруднення природних вод.
- Неорганічні форми азоту при великих концентраціях, проявляють токсичну дію.

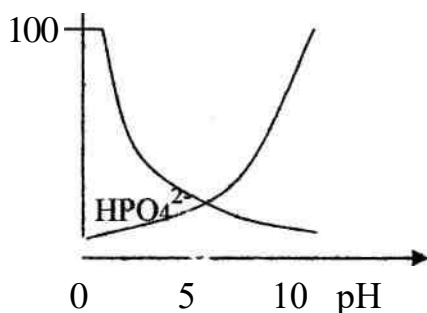
Міститься у вигляді $P_{(орг.)}$ і $P_{(неорг.)}$.

$[P]_{(орг.)} \approx [P]_{(неорг.)}$ переважно у вигляді $P(V)$.



Однак така зміна форм фосфору не впливає на результати фотометричного визначення.

$[H_2PO_4^-]$ %



Si

У вигляді ортосіліцієвої кислоти H_2SiO_3 та полісіліцієвих кислот $xSiO_3 \cdot yH_2O$

$[Si] > [P]$ тому Si може заважати визначенню P (визначення Si ґрунтується аналогічно визначенню P, на реакціях утворення гетерополікислот.)

$[Si]$ зменшується влітку внаслідок інтенсивного споживання водними організмами.

Fe

У вигляді розчинених сполук, колоїдів та суспензій.

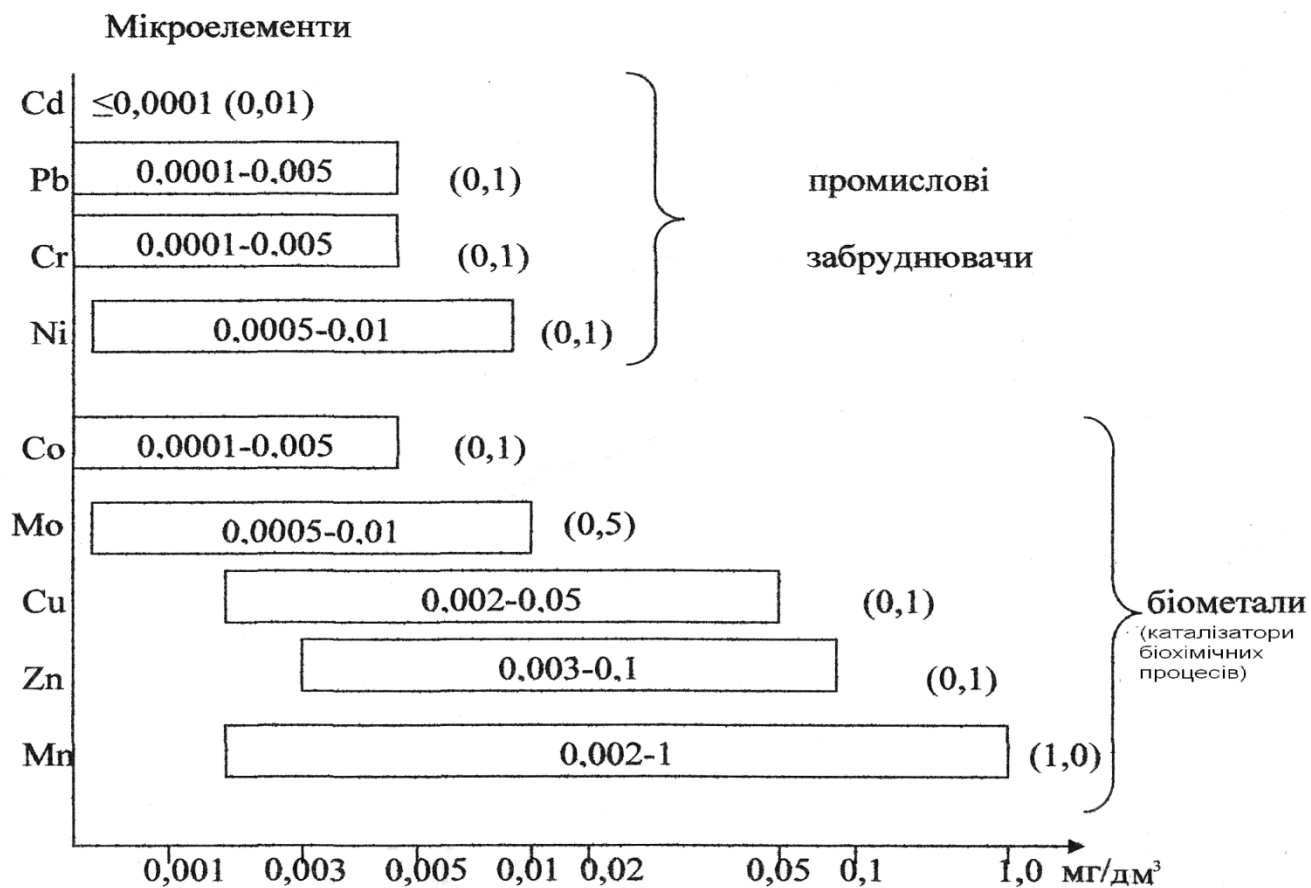
Збільшується внаслідок хімічного вивітрювання гірських порід, з підземним стоком та із стічними водами підприємств.

Зменшується внаслідок споживання сполук Fe водними рослинами та осадження в вигляді $Fe(OH)_3$

- (!) **Fe^{2+} необхідне в організмі людини для синтезу гемоглобіну.**
 $[Fe^{2+}]$ зростає взимку, коли вода збіднюється на вміст розчиненого кисню при низьких значеннях pH та Eh.
Для поверхневих вод більш характерно $pH \geq 6$ та Eh 200-300 мВ і наявність сполук Fe^{3+} .
 $[Fe]$ досягає $2 \text{ мг/дм}^3 > [Fe] (\text{рівн.}) = 0,017 \text{ мг/дм}^3$ (для $Fe(OH)_3$) це свідчить про зв'язування Fe у стійкі комплексні сполуки з M100 тис, що заважає кількісному визначенню його фотометричним і кінетичним методами. Тому визначення проводять в сильно кислих розчинах, де його комплекси з органічними лігандами руйнуються.

В незабруднених поверхневих водах суші тільки загальний вміст заліза та вміст NH_3 (при $pH \geq 9$) можуть перевищувати гранично допустимі концентрації.

Мікроелементи: Mn, Zn, Cu, Mo, Co, Ni, Cr, Pb, Cd, Br, I, B.



в дужках – ГДК, мг/дм³

◀ Нестача Mn в організмі людини призводить до деформації кісток та хрящів і порушує функцію зсідання крові.

◀ Іони Zn входять до складу ензимів.

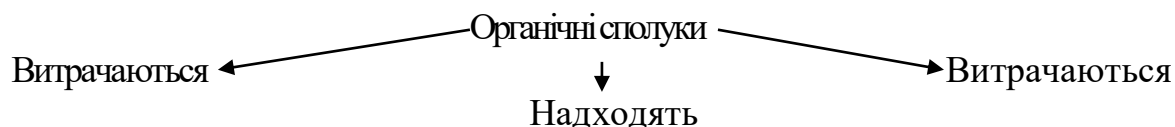
Нестача Zn в організмі спричиняє випадання волосся.

(!)Cd, Pb, Hg, Cr тощо є антропогенними забруднювачами і виявляють сильно токсичні властивості.

(!)Деякі комплексні сполуки іонів мікроелементів з органічними лігандами досить стійки, тому для одержання надійних результатів їх треба заздалегідь зруйнувати.

Органічні речовини

Органічні речовини природнього та антропогенного походження є неодмінними компонентами природних вод і відіграють важливу роль у формуванні їхнього хімічного складу.



Джерела надходження N(неорг.) і P(неорг.)	Виділяються у воду в процесі життєдіяльності та відмирання гідробіонтів.	Надходять до природних вод із стічними водами підприємств органічного синтезу	З іонами Me утворюють стійкі комплекси і цим сприяють їх переходу в розчинні форми.
---	--	---	---

Вміст О.С. характеризується трьома групами показників:

- I. Σ всіх органічних сполук (Сорг., мг /дм³)
- II. Найбільш поширені сполуки природного походження: гумінові та фульвокислоти, білки, амінокислоти, аміни, карбонові кислоти, карбоксильні сполуки, складні ефіри, цукри (мг С/дм³)
- III. Органічні сполуки антропогенного походження: ароматичні вуглеводні, галоген органічні сполуки, азотовмісні сполуки, барвники, СПАР, сечовина тощо (мг С/дм³)

(!) Методи контролю вмісту органічних сполук розроблені недостатньо і визначення їхнього вмісту в природних екосистемах є одним із складних завдань екологічного моніторингу.

Підземні води

Хімічний склад підземних вод формується при тісному контакті води з різноманітними породами та мінералами протягом тривалого часу. На великих глибинах взаємодія води з породами відбувається при високому тиску і температурі ($\approx 100^{\circ}\text{C}$), що сприяє як насиченню води мінеральними компонентами, так і значному збільшенню вмісту розчинених газів: CO_2 , H_2S , CH_4 тощо.

*В підземній воді практично відсутні кисень та органічні сполуки.
 Однак в таких умовах розвиваються численні анаеробні організми.*

Окремого розгляду потребують лікувальні та мінеральні води, які завдяки особливостям їхнього хімічного складу справляють помітний фізіологічний вплив на людський організм.

(!) Аналіз таких вод є дуже відповідальним.

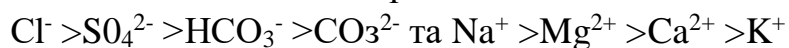
Морські та океанські води

Найважливіші особливості хімічного складу води морів та океанів:

- а) надзвичайно різноманітний якісний склад води (океани є акумуляторами різних за хімічним складом вод з усієї земної поверхні);
- б) вміст в ОВ величезної кількості солей, в основному NaCl (мінералізація досягає 35 г/кг);
- в) постійний в часі та однорідний у різних частинах океану основний хімічний склад води.

До головних іонів ОВ, крім іонів Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ та Na^+ , характерних для ПВ суші, належать також іони Br^- , F^- , Si^{2+} та молекули H_3BO_3 .

Співвідношення концентрацій між головними іонами ОВ:



(!) На відміну від прісних вод, загальну лужність ОВ становлять, крім іонів HCO_3^- та CO_3^{2-} також іони H_2BO_3^- .

Велика солоність океанських та морських вод ускладнює визначення концентрації багатьох хімічних інгредієнтів, особливо мікроелементів і антропогенних забруднювачів.

Атмосферні опади

Дощові води - найчистіші (до 50 мг/дм³ розчинних солей)

Проходячі крізь атмосферу вони розчиняють O_2 , N_2 , CO_2 , захоплюють частину пилу, поглинають NH_4NO_2 і NH_4NO_3 під час грози.

Тема 1.2 Відбір проб води

Відбір та підготовка проб води до аналізу

Річки та струмки

- Проби відбирають у місцях найбільш швидкої течії.
- У випадку змішування вод двох річок або річкової води зі стічною, проби для аналізу треба відбирати в місцях повного перемішування водних мас.
- Пробу відбирають під поверхнею води на глибині 20–30 см.

Водосховища, озера, ставки.

- Проби відбирають на стаціонарних точках.
- Проби відбирають на двох глибинах – під поверхнею (0.2–0.5 м) та біля дна (0.5 м).

! Змішану пробу відбирати не рекомендується. В стоячих водах внаслідок великої різниці між хімічним складом у різних місцях окремі компоненти можуть взаємодіяти.

Атмосферні опади

- Пробу дощової води вловлюють широкою лійкою, трубка якої досягає дна посуду для проби.
- При визначенні середнього складу, пробу відбирають протягом усього часу випадання дощу.
- При необхідності визначити якість чистої дощової води, пробу відбирають через 5–10 хв після початку дощу.
- Сніг уловлюють у лійку або чашку і відморожують.
- Сніжне покриття відбирають в тих місцях, де його шар найтовщій (верхній шар відкидають).
- Лід відбирають шматками з різних місць, очищають їх поверхню ножем і відморожують при кімнатній температурі.



Так само проводять холостий дослід з дист водою.
ХСК обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{(V_0 - V_1) C_{\text{см}} (1/z) \times 8 \times 1000}{V} ; \text{ мг. О/л}$$

де V_0, V_1 - об'єм солі Мора, витрачений на титрування холостої проби і аналізованої;

$C(1/z)$ – молярна концентрація еквівалентів розчину солі Мора;

V - об'єм проби;

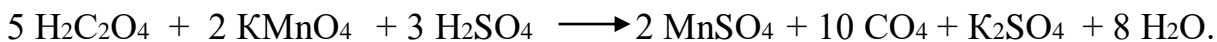
8 – еквівалент кисню.

Перманганатна окиснюваність

Метод I

Окиснення здійснюють у м'яких умовах розчином KMnO_4 у кислому середовищі при кип'ятінні. Після цього до розчину додають оксалатну кислоту з $C(1/z) = 0.01$ моль/л. і надлишок її відтитрують розчином KMnO_4

$C(1/z) = 0.01$ моль/л.



Паралельно проводять холостий дослід з дист водою:

$$C_x = \frac{C(1/z)\text{KMnO}_4(V_1 - V_0) \times 8 \times 1000}{V} ; \text{ мг.О}_2/\text{л}$$

де $C(1/z)$ – молярна концентрація еквівалентів розчину KMnO_4 ;

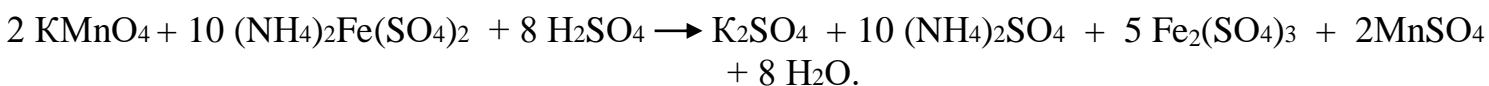
V_1 - об'єм KMnO_4 , витрачений на титрування проби;

V_0 - об'єм KMnO_4 , витрачений на титрування холостої проби;

V - об'єм аналізованої води.

Метод II

Окиснення відновників проводять, як в методі I, але надлишок KMnO_4 відтитрують сіллю Мора.



Для підвищення точності проводять холостий дослід з дист. водою:

$$C_x = \frac{C(1/z)c.\text{Мора}(V_1 - V_2) \times 8 \times 1000}{V} ; \text{ мг.О}_2/\text{л}$$

де $C(1/z)$ – молярна концентрація еквівалентів розчину солі Мора;
 V_1 - об'єм солі Мора, витрачений на титрування холостої проби;
 V_2 - об'єм солі Мора, витрачений на титрування проби;
 V - об'єм аналізованої води.

Тема 1.4 Показники контролю якості:
Розчинені гази. Методи визначення O₂ , CO₂ у воді

[O₂]

Вміст кисню має велике значення при оцінці якості поверхневих вод, к
озійних властивостей стічних вод.

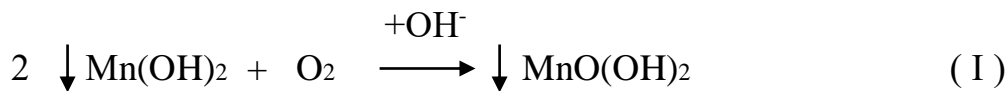
Розчинений кисень визначають титриметрично – йодометричним методом Вінклера (C o₂ > 0,2 – 0,3 мг/л) або колориметрично (C o₂ < 0,2 мг/л) і полярографічно.

Аналіз складається з двох етапів:

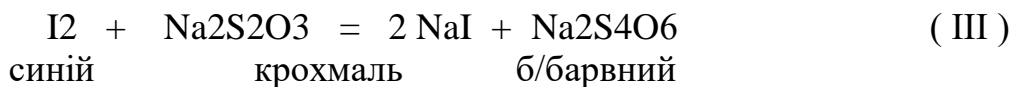
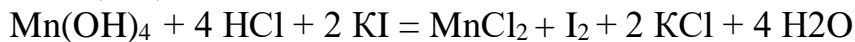
1. фіксації розчиненого кисню на місці відбору проби;
2. титрування, яке можна виконувати через деякий час.

Титриметричне визначення

а) Фіксація O₂



б) При розчиненні виділеного осаду MnO(OH)₂ при рН < 1 в присутності надлишку KI утворюється I₂ [I₂] = [O₂]



$$C_x = \frac{C (V_1 - V_2) M \times 1000}{V} ; \quad \text{мг/мл.}$$

де C – концентрація Na₂S₂O₃ , моль екв/л;

V₁, V₂ - об'єм Na₂S₂O₃ , витрачений на титрування I та II проби

M – молярна маса еквів O₂ M (1/2 O) = 8,0

V - об'єм проби.

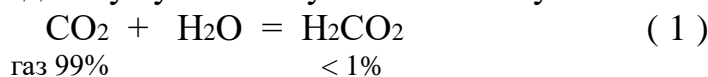
Визначенню кисню перешкоджають зависі – їх видаляють адсорбцією на Al(OH)₃:

- окисники (Cl₂, NO₂⁻, Fe³⁺ , тощо), що реагують з KI;
 - відновники (SO₃²⁻ , S₂O₃²⁻ , органічні сполуки) які реагують з виділенням I₂
- Тому для аналізу беруть 2 проби однакового об'єму:

<p>Vпр = 200 мл. + р-н Солі Mn (II), лужний розчин KI + KIO₃, кислоти; при цьому відбуваються р-ції 1,2 і взаємодія KI з KIO₃ KI + KIO₃ + 6 HCl → 3I₂ + 6 KCl + 3 H₂O; з окисниками: 2 NaNO₂ + KI + 4 HCl → 2 NO + I₂ + 2 NaCl + 2 KCl + 2 H₂O ; з відновниками: 2Fe(HCO₃)₂ + I₂ + 6 HCl → 2 FeCl₃ + 2 HI + 4 CO₂ + 4 H₂O [I₂]_I = [O₂] + [IO₃⁻] + [O_x] - [Red] [I₂]_I - [I₂]₂ = [O₂].</p>	<p>Vпр = 200 мл. + р-н HCl лужний р – н KI + KIO₃ + MnSO₄. Реакції 1,2 не відбувається. - відбувається - відбувається - відбувається [I₂]_{II} = [IO₃⁻] + [O_x] - [Red]</p>
---	--

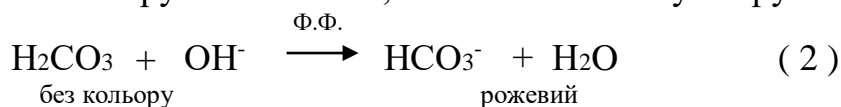
[CO₂]

CO₂ у воді існує у вільному та зв'язаному стані.



Якщо до досліджуваної води додати декілька крапель розчину індикатору фенол – фталейну і з'явиться рожеве забарвлення, це свідчить про відсутність у воді вільного CO₂.

Якщо вода залишилась безбарвною її титрують розчином NaOH в присутності індикатора Ф.Ф. При цьому колір індикатора показує лужну реакцію раніше, ніж закінчується титруванням CO₂, оскільки спочатку титрується H₂CO₃.



При цьому рівновага (1) зміщується праворуч і рожевий колір зникає не зразу. Титрування вважається закінченим тоді, коли рожевий колір не зникає 3 - 5 хв.

$$C_x = \frac{C_x V_x M_x 1000}{V} ; \text{ мг/л.}$$

де C – концентрація розчину NaOH, що витрачено на титрування;

V - об'єм розчину NaOH, що витрачено на титрування;

M – малярна маса еквіваленту CO₂ (M1/z = 44);

Vпр. - об'єм проби.

Тема 1.5 Показники контролю якості: Біохімічне споживання кисню (БСК5)

БСК – це кількість кисню у мг/л., який витрачається на біохімічну деструкцію нестійких органічних речовин за стандартний період інкубації 5 днів при 20°C аеробними бактеріями без доступу повітря і світла.

* Проби води не консервують, воду відстоюють протягом 2 год. або фільтрують.

Принцип визначення БСК – встановлюють [O₂] відразу після відбору проби та після її інкубації протягом 5 діб. Різниця між [O₂] у свіжій пробі води і тій, що витримувалася 5 діб є БСК5.

Умови: зниження [O₂] за час інкубації на 2 мг/л або більше, однак БСК5 повинна становити на менше 3 мг/л і не вище 5 мг.О₂/л.

Якщо проба не розбавляється її необхідно поглинати киснем до 8.8 мг/л при 20°C.

Розбавлення розраховують діленням значення ХСК (мг.О₂/л.) на 4. Без розбавлення визначають БСК5 від 0 до 6 мг.О₂/л.

Приготування води для розбавлення

* Дист. воду для приготування поживних солей відстоюють впродовж 4 – 5 діб. Додають в неї поживні солі:

- фосфатний буферний розчин, рН = 7.2: 8.5 КН₂РО₄, 21.75 NH₄Сl до 1 л. дист. водою;
- MgSO₄ x 7H₂O – 22.5 г. до 1л. дист. водою;
- FeCl₃ x 6H₂O – 0.25 г. до 1л. дист. водою;
- CaCl₂ (б/в) – 27.5 г. до 1л. дист. водою.

Приготування культури мікроорганізмів:

25 г. ґрунту (з горшків для квітів) → в 0.5 л. дист. води, перемішують, відстоюють 1 год., 2 рази фільтрують.

У дист. воду вносять по 1 мл. поживних солей, доводять до 1 л., струшують для аерації. Безпосередньо перед визначенням БСК додають 1 мл. культури мікроорганізмів і 200 мг. NaHCO₃ для створення рН = 6.8 – 7.5.

(ВДР)

* Вода для розбавлення при 18 - 20°C має містити 8 – 9 мг/л розчиненого O₂ . БСК води для розбавлення визначають одночасно з визначенням БСК проби.

БСК5 води для розбавлення не має перевищувати 0.5 мг O₂/л.

Для визначення БСК5 беруть 2 склянки з досл. водою і 4 склянки з ВДР. В 1 скл. з аналіз. водою і 2 скл. з ВДР відразу визначають [O₂] , в решті через 5 діб.

В склянку з пробою → на дно 2 мл. р – ну $MnSO_4$, під рівень проби → 2 мл. лужного розчину KI , закривають, перемішують до утворення осаду, відстоюють + 1мл. H_2SO_4 конс. і перемішують до його розчинення.

50 мл. проби Т р – ном $Na_2S_2O_3$ $C (1/z) = 0.01$ моль/л.

100 мл ВДР Т р – ном $Na_2S_2O_3$ $C (1/z) = 0.01$ моль/л.

$$BCK_5 = \frac{([A_1 - B_1] K 0.01 8 1000) N - BCK_{ВДР} N}{V} ; \text{ мг}O_2 / \text{мл}.$$

де A_1 і B_1 – об'єм розчину $Na_2S_2O_3$ $C (1/z) = 0.01$ моль/л. витраченого на титр. до і після інкубації, мл;

V - об'єм проби;

K – коефіцієнт для приведення молярної концентрації $Na_2S_2O_3$ 0.01;

0.01 - молярної концентрації р – ну $Na_2S_2O_3$;

8 – еквівалент кисню;

$BCK_{ВДР} = [O_2]$ до - $[O_2]$ після інкубації;

N – розбавлення проби.

Тема 1.6 Показники контролю якості: аніони NO₂⁻, NO₃⁻, катіони Fe²⁺, Fe³⁺

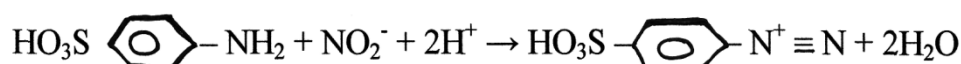
Методи визначення іонів NO₂⁻, NO₃⁻, Fe²⁺, Fe³⁺

[NO₂⁻]

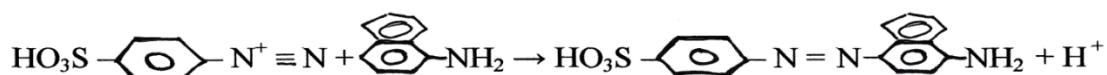
Визначають фотометричним методом з реактивом Гріса (суміш сульфонілової кислоти і α - нафтиламіну)

! Нітрити визначають одразу після відбору проб. Якщо це можливо, пробу консервують: 1мл H₂SO₄ конц або 2 - 4мл хлороформу на 1л проби. Можна охолоджувати до 3 - 4°C.

У кислому розчині нітрити взаємодіють з первинними амінами з утворенням солей diaзонію.



При подальшому їх сполученні з ароматичними сполуками, що містять амінні та гідроксогрупи, утворюється азобарвник, концентрацію якого визначають фотометрично.



Червоно - фіолетове забарвлення

Чутливість визначення - 0,02 мг NO₂⁻ /л.

Заважають завислі речовини та каламутність води, тому пробу перед аналізом фільтрують.

[NO₃⁻]

Визначають фотометричним методом, одразу після відбору проби. Якщо це неможливо, пробу консервують так само, як і при визначенні NO₂⁻ - іонів або охолоджують.

Визначення з фенілдисульфоновою кислотою

NO₃⁻ + фенілдисульфонова кислота → нітропохідні фенолу → (OH⁻) → сполука жовтого кольору. Цим методом можна визначити від 0,5 до 50мг NO₃⁻ в 1л.(фотометрують з синім фільтром).

Заважають:

- Cl⁻ - іони - осаджують р-ном Ag₂SO₄
- Завислі речовини - пробу обробляють суспензією Ag(OH)₃
- NO₂⁻ - іони - окислюють до NO₃⁻ р-ном H₂SO₄ з KMnO₄

Для визначення NO₃⁻ - іонів:

V_{пр} = 100мл, нейтр. до рН = 7 → фарф.чашку, упарюють на водяній бані досуха + 2,0мл

фенілдисульфонової кислоти + розмішують + 20мл H₂O дист. + 6 - 7мл NH₄OH конц.
→ осад відфільтровують.

Фільтрат → V_{м.к} = 50мл фотометрують при λ = 410 нм. Для побудови градууювального

графіку готують 6 - 8 ст. р-нів з вмістом NO₃⁻ - іонів у межах 0 – 3 мг NO₃⁻ і чинять, як

зазначено вище.

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}$$

де: а - кількість NO₃⁻, що знайдено за градууювальник графіком

Визначення з саліцилатом натрію

При [NO₃⁻] = 0.1-20 мг/л

Метод заснований на утворенні в сірчаноокислому середовищі натрію суміші 3- та 5 - нітросаліцилової кислот жовтого кольору у лужному середовищі.

Чутливість 0,1мг NO₃⁻ в 1л.

Заважають:

- Забарвлені органічні сполуки - обробляють суспензією Al (OH)₃
- СГ - іони - обробляють р-ном Ag₂SO₄
- Іони заліза, та інших металів - пробу пропускають крізь катіоніт
- NO₂⁻ - іони - видаляють випарюванням на водяній бані в присутності (NH₄)₂SO₄

Для визначення NO₃⁻ - іонів:

V_{пр} = 10мл + 1мл свіжо виготовленого 0,5% р-ну саліцилату натрію → вижарюють досуха

у фарфоровій чашці на водяній бані;

Сухий залишок охолоджують + 1мл H₂SO₄ конц. → залиш, на 10хв + H₂O дист. →

V_{м.к} = 50мл + 7мл 10 моль/л NaOH + H₂O дист. до мітки - фотометрують при 410 нм.

За градууювальним графіком знаходять вміст NO₃⁻ - іонів. Для побудови градууювального

графіку:

0;0,5;1,0 .. 20мл стандартного р-ну KNO₃ з концентрацією 0,01 мг NO₃⁻ / л → V_{м.к} = 50мл,

Чинять, як зазначено вище і будують градууювальний графік в координатах (А - вміст NO₃⁻мг).

Тема 1.7 Показники контролю якості: визначення заліза (II, III)

Залізо є постійно в природних водах в формі сполук Fe(II) та Fe(III) у вигляді гідратокомплексів і комплексів неоргн. та орг. комплексоутворюючими речовинами.

Полімерні та зв'язані форми заліза переводять в іонний стан кип'ятінням проби води з кислотою. Іонні форми заліза на рівні ГДК визначають фотометрично. Окремо визначають розчинені Fe(II) і Fe(III) використовуючи додаткові операції. При цьому проби консервують додаванням суміші $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$.

Фотометричне визначення Fe(II) та Fe(III) з 1,10-Фенотроліном

Іони Fe(II) .1,10-фенотроліном утворюють при рН 2-9 комплексну сполуку червоно-оранжевого кольору. Тому спочатку визначають вміст Fe(II), потім в окремої проби відновлюють гідроксиламіном залізо Fe(III) до Fe(II) проводять фотометричне визначення. Вміст Fe(II) розраховують за різницею.

1,10-фенотролін - найбільш поширений реагент для фотометричного визначення іонів заліза, який при рН 2-9 у присутності комплексону (III) як маскувального реагента є специфічним реагентом на Fe(II).

! Комплексна сполука стійка протягом кількох місяців. Чутливість визначення - 0,05 мг/л.

Визначення Fe^{2+} : $V_{\text{пр}} \rightarrow$ фільтр; фільтрат + HCl - $\tau = 2$ доби + 0,28% водного розчину 1,10-фен-ліну + $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{конц.})}$ до рН 3-4 $\rightarrow V_{\text{м.н}} = 50 \text{ мл} + \text{H}_2\text{O}$ до мітки \rightarrow ФЕК $\lambda = 510 \text{ нм}$ проти холостої проби. Градувальний графік зі ст. р - ном солі Fe^{2+} .

$$C_x = \frac{a-100}{V}$$

де, a - кількість Fe^{2+} за град, графіком;

V - об'єм проби, мл;

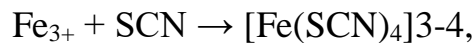
Визначення загального вмісту Fe^{2+} і Fe^{3+} :

$V_{\text{пр}} = 50 \text{ мл HCl (1:9)} \rightarrow t \uparrow$ до $V_{\text{пр}} = 40 \text{ мл} \rightarrow t \downarrow + 10\% \text{ р - н гідроксиламіну} + \text{H}_2\text{O}$ дист. до $V = 50 \text{ мл}$ - ФЕК.

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}_{\text{заг.}}] - [\text{Fe}^{2+}]$$

Тема 1.8 Фотометричне визначення загального вмісту заліза з тіоніанатом

Усі форми заліза окисленням переводять у Fe^{3+} , Fe^{3+} у кислому середовищі реагує з біоціанатом з утворенням комплексів червоного кольору:



Граду
йован

Інтенсивність забарвлення пропорційна $[Fe^{3+}]$ в інтервалі 0,05 - 4,0 мг/л. ій
! Тіоціанатні комплекси Fe^{3+} є нестійкими, їхня інтенсивність забарвлення графі
залежить від $[SCN^-]$ - іонів. Тому при побудові градууювального графіка треба к
дотримуватися однакової конц. SCN^- іонів. буду

Чутливість методу - 0,05 мг Fe/l . ють з

*Визначенню заважають багато металів (Si^{2+} , Bi^{2+} ...), однак їх концентрація не станд
значна у природних водах. артни

Органічні сполуки розкладають випаровуванням проби з HNO_3 і H_2SO_4 , до м р-
появи густих білих парів, пробу розбавляють і аналізують. ном

Визначення: Fe^{3+}

$V_{пр} = 50 \text{мл} + H_2SO_4 (1:2) + KMnO_4$, $C_e = 0,02 \text{моль/л} \rightarrow t \uparrow (3-5 \text{хв.})$. конц.

Гарячий розчин + $H_2CrO_4 + KMnO_4$ до рожевого кольору \rightarrow фільтрують $-t \downarrow - 0,0$

$V_{гр}$ до 50 мл + $HCl (1:1) + 20\% NH_4SCN \rightarrow$ ФЕК $\lambda = 500 \text{нм}$. 1 мг

Градууювальний графік будують з станд. розчином солі Fe^{3+} , конц. 0,005 мг Fe/ml
 Fe/l .

$$Cx = a - 100$$

V

Фотометричне визначення з сульфосаліциловою кислотою

Іони заліза (III) утворюють з сульфосаліциловою кислотою залежно від рН
кілька комплексних сполук різного складу і забарвлення:

рН 1,8 - 2,5 $Fe^{3+} + Sal_2 \rightarrow [Fe Sal]^+$ бурова - рожевий колір;

рН 4 - 8 $Fe^{3+} + 2Sal \rightarrow [Fe(Sal)_2]^-$ бурий колір;

рН 8 - 11,5 $Fe^{3+} + 3Sal \rightarrow [Fe(Sal)_3]^{3-}$

! У лужному середовищі іони заліза (II) окислюється, тому за цих умов
визначають загальний вміст заліза.

*Заважають високі концентрації Al^{3+} та Cu^{2+} . В таких випадках вибирають
інший метод аналізу. Органічні сполуку руйнують випаровуванням як
написано у попередній методиці.

Визначення:

$V_{пр} + HNO_3$ (конц.) $\rightarrow t \uparrow$ до малого об'єму \rightarrow розчин \rightarrow фільтр.

Фільтр $\rightarrow V_{м.к.} = 100 \text{мл} + H_2O_{дист} \rightarrow V \approx 90 \text{мл} + NH_4Cl (2 \text{моль/л}) + 20\%$

сульфосаліцил. кислоти + $NH_4OH (1:1) \rightarrow$ до мітки. Фотометрують з $\lambda = 400 - 430 \text{нм}$.

$$\frac{\text{г/л}}{V}$$

Література: [8]

$$Cx = \frac{a - 100}{V} \text{ мг/л}$$

де, a - кількість заліза за град, графіком.

Розділ II
Аналіз повітря
Тема 2.1 Хімічний склад повітря. Джерела та характер забруднення

Повітряна оболонка Землі - це головна умова життя. *Атмосфера* - це область навколо Землі, де газове середовище обертається з Землею, як єдине ціле.

Атмосферні опади можуть розглядатись як найчистіша вода на планеті. Однак в результаті постійного контакту з повітрям дощова вода насичується різними речовинами, які є у повітрі. Наприклад: CO_2 і O_2 , а також численні речовини антропогенного походження - CO , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3 , а також леткі органічні сполуки різних класів. Через те *хімічну характеристику повітря та атмосферних опадів розглядають разом.*

Основний хімічний склад чистого, сухого повітря

Інгредієнти	%	мг/м
Азот (N_2)	78,1	$9,76 \cdot 10^5$
Кисень (O_2)	20,9	$2,98 \cdot 10^5$
Аргон (Аг)	0,93	$1,66 \cdot 10^4$
Оксид карбону(CO_2)	0,03	$5,89 \cdot 10^2$
Інертні гази	$10^{-3} - 10^{-6}$	20
Закис азоту(N_2O)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,98
Водень(H_2)	$5 \cdot 10^{-5}$	0,045
Озон (O_3)	$2 \cdot 10^{-6}$	0,042

Характеристика домішок

Домішки природного походження - вулканічні виділення з недр Землі (SO_2 , NH_3 , HCl , H_2S , CO , HF тощо) і сполуки біогенного походження: CO_2 , CH_4 , леткі більш складні органічні сполуки.

!!! Їх концентрація значно коливається.

Домішки антропогенного походження: NO_2 , SO_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 , Br_2 , HF , HCl , HBr , AsH_3 , PH_3 , галоген органічні сполуки, органічні кислоти, ефіри, альдегіди, спирти, кетони, аміно - та нітросполуки, ароматичні вуглеводні, пестициди тощо.

* Для більшості з них встановлені норми ГДК.

!!! Антропогенна діяльність веде до значних змін складу повітря. Велика кількість N_2 надходить: при роботі двигунів; при електрозварюванні. Це призводить до утворення « кислотних дощів » руйнуванню озонового шару.

Велика кількість O_2 надходить: від зелених рослин (80%); від морського фітопланктону (20%). !!!Людина дуже марнотратно поводить з O_2 . Наприклад: промисловість США, ФРГ, Японія поглинають O_2 більш, ніж його є над їх територією.

Велика кількість CO_2 виділяється: в процесі гниття органічних речовин; в результаті виверження вулканів; в результаті згорання палива.

!!!За останні 120 років вміст CO_2 в атмосфері збільшився на 17% - що привело до «парникового ефекту».

O_3

Виконує роль екрана по відношенню до УФ частини сонячного спектру. Крім цього в атмосфері міститься тверді та рідкі аерозолі - пил, дим, агрегати розчинних солей.

За розмірами їх поділяють на 3 групи:

- а) найдрібніші (частинка Айткена) $r < 2 \cdot 10^{-5}$ см;
- б) великі $r = 2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ см;
- в) гігантські $r > 1 \cdot 10^{-4}$ см.

!!!На концентрацію аерозолів впливає характер земної поверхні.

Район

Океан 0,84

Острови 0,46-44

Берег моря 1,6-33

>2000 м 0,16-5,3

1000-2000 0,45-98

50-100 м 1,4-36

Сільська місцевість 1-67

Промислова місцевість 50-40

Вміст аерозолів з $r < 2 \cdot 10^5$ см, тис. шт/см³

10^2 10^3 10^4 10^5 10^6

Кислотність атмосферних опадів має рН= 5-6, «кислотних дощів» рН= 4,5-5

!!! У повітрі та атмосферних опадах концентрації хімічних інгредієнтів значно нижче, ніж у поверхневих водах суши.

Це необхідно враховувати при аналізі дощу, снігу, льоду і особливо повітря.

Тема 2.2 Відбір проб повітря

Для ефективного санітарно-хімічного контролю за станом атмосферного повітря проби для аналізу необхідно відбирати в зонах найбільш інтенсивного забруднення. Це ж стосується відбору проб повітря в цехах промислових підприємств та в інших замкнених зонах.

За переміщенням та змішуванням повітряних мас з різним хімічним складом стежити важко. Через те, повітря в будь-якій точці відбирають послідовно не менше 5 проб і проводять статистичну оцінку достовірності одержаного результату.

!!!Якщо середній результат виявився статистично недостовірним, то треба відібрати додаткові проби для аналізу/

Спосіб вибору проб залежить від форм перебування токсичних домішок у повітрі. У деяких випадках один і той же інгредієнт перебуває в повітрі в різних формах (газоподібному, у вигляді парів або аерозолів)/ Виявлення агрегатного стану визначаємого компонента в повітрі необхідне для правильного вибору сорбентів та фільтрів, які використовують.

При аспірації повітря одержують певний об'єм концентрованої речовини. Для аналізу можна використати весь одержаний об'єм розчину або відібрати аліквоту. Отриманий об'єм повітря для аналізу визначають за формулою:

$$V = a \cdot V_0 / V_a \cdot C \cdot K \quad [m^3]$$

- де,
- а - нижня межа визначення, мг;
 - V_0 - загальний об'єм поглинального розчину, мл ;
 - V_a - об'єм аліквоти, мл ;
 - С-ГДК, мг/м³;
 - К - коефіцієнт, який відповідає часткам ГДК (1/4; 1/2; 1ГДК)

В багатьох методиках наведені об'єми повітря для визначення 1/2 ГДК. Об'єм повітря, відібраний для аналізу, приводять до н. у.

$$V_0 = T_0 \cdot P \cdot V / T \cdot P_0$$

Аспірація зайвого об'єму приводить до усереднення результатів, а при недостатньому об'ємі повітря знижується точність аналізу.

В хімічному виробництві розрізняють такі види проб:

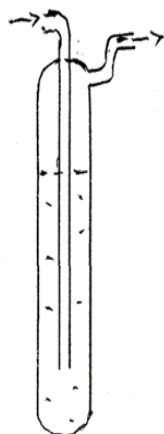
- *середня* - характеризує середній склад газового потоку за певний відрізок часу;
- *верхня* - відібрана з верхньої частини апарата;
- *центральна* - з центральної частини апарата;
- *нижня* - знизу на висоті 1/10 частини апарата;
- *складна* - суміш декількох проб, відібраних в різний час;

- *разова* - відбирається з балонів, цистерн та ін.
- Хімік-аналітик повинен попередньо встановити:
 - в якому агрегатному стані знаходиться домішка;
 - які речовини є ще;
 - короткочасно або безперервно надходить речовина в повітря.

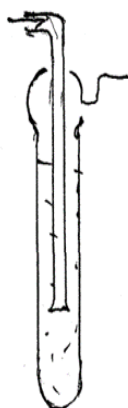
Прилади для відбору проб газів

Відбір проб повітря у рідини поглиначі є найбільш простим і ефективним способом. При цьому визначаємі компоненти розчиняються або вступають в хімічну взаємодію з реагентами поглинача (хемадсорбція). Для цього використовують поглинальні прилади:

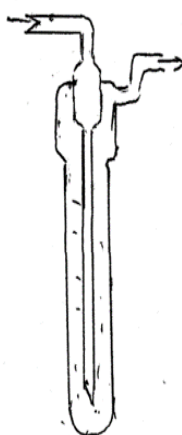
Петрі



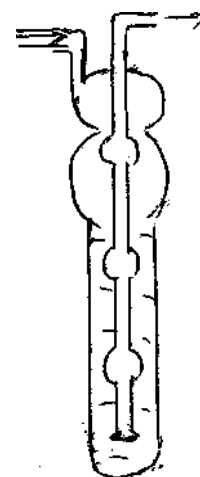
Полежаєва



Ріхтера



Яворського



Швидкість пропускання повітря через абсорбер (вода, кислота, лугу, спирт тощо), повинна бути такою, щоб забезпечити повне поглинання.

При фізичній сорбції (без взаємодії) важливо забезпечити максимальну поверхню контакту двох фаз і газоподібної (пароподібної) та рідкої. Це досягається спеціальною конструкцією адсорберів у яких повітря пропускають через пористі фільтри.

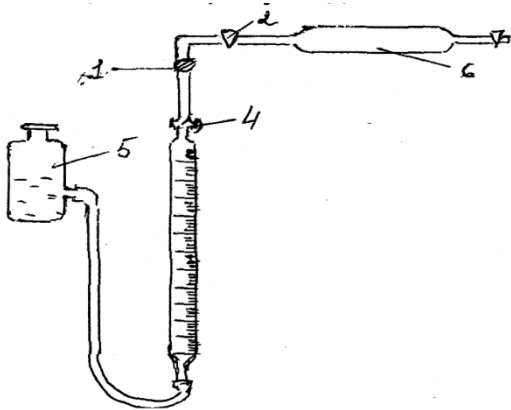
Недоліки рідких поглиначів: неможливо використовувати вразі перебування речовини у вигляді твердих аерозолів; - неможливо відібрати великі об'єми.

Відбір проб на тверді адсорбенти дає можливість:

- значно збільшити об'єм проби та швидкість пропускання;
- вибірково сорбувати одні речовини у присутності інших;
- зручно транспортувати та зберігати відібрані проби.

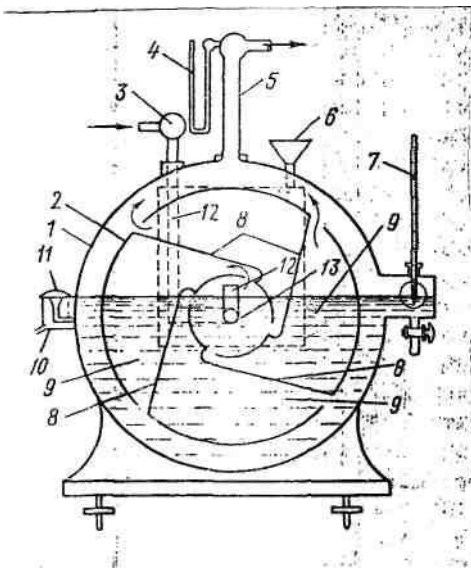
*При відборі проб звичайно вимірюють об'єм газу. Для аналізу великих концентрацій газу, беруть невеликий об'єм і вимірюють *газовою бюреткою*.

Відбирають пробу за допомогою газової піпетки.



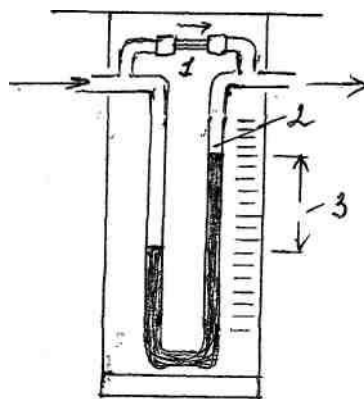
До 3-х ходового крану (1) приєднують насос і викачують повітря з трубки, що з'єднує піпетку з бюреткою. Відкривають кран (2), опускають урівняльну склянку (5), відкривають кран (4) і пропускають газ в газову бюретку (6). Другий кінець піпетки з'єднують з сольовим розчином.

*При відборі великих об'ємів газу використовують газовий годинник. Дія цього приладу заснована на безперервному відмірюванні однакових об'ємів газу.



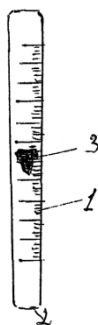
У середині циліндричного кожуха (1) обертається барабан (2), який розподілений перегородками (8) на 4 рівні камери. Кожна камера має 2 отвори. Перед тим, як запустити в роботу годинник, у воронку (6) наливають воду, доки вона не почне переливатися через воронку (11). Газ йде через штуцер (3) і по трубці (12) потрапляє в камеру (13), а потім в ту камеру, яка в цей час розташована над водою. Під тиском газу на стінку камери барабан обертається по годинній стрілці. Коли камера почне занурюватися у воду, газ почне витискуватись між кожухом і барабаном, а потім у штуцер (5). Кількість газу, що пропущено через годинник, указує стрілка на циферблаті. Об'єм газу приводять до н. у.

Для виміру швидкості газового потоку використовують реометр:



(1) капіляр на трубці. Через нього пропускають газ. Із-за різниці діаметрів трубки - на кінцях створюється різниця тиску (3). Цю різницю показує манометр (2), одне коліно якого під'єднано до капіляра, друге - після. Реометр калібрований в мл/хв або в л/хв.

А також ротаметр:



Трубка 1 звужена до низу. Газ поступає знизу. 2. Посередині поплавок. 3. Чим швидкість газового потоку, що поступила знизу більше, тим поплавок вище і показує витрату газу.

Якщо газ зібраний над водою, то при розрахунку V_0 , урахують поправку на пружність пари.

$$V_0 = (P_1 - P_2) \cdot V_1 \cdot T_0 / T_1 \cdot P_0$$

де, P_1 - барометричний тиск, при T_1 ;

P_2 - пружність водяної пари, при T_2 .

Рівняння можна спростити:

$$V_0 = F \cdot V_1$$

де, F - фактор, можна знайти за номограмою (див. підручник по техн. аналізу Годовської, с.78)

Тема 2.3 Методи визначення складу повітря
Визначення складу димового і коксового газів на приладі ВТІ.
Тверді та рідкі поглиначі газів.

Димові гази - це продукти згоряння палива.

Вони містять N_2 , O_2 , CO_2 , пари H_2O тощо. До димових газів також відносять гази, що викидають у кінці технологічного процесу виробництва H_2SO_4 , HNO_3 , соди.

Коксові гази - це продукти коксування після вловлювання хімічних продуктів: C_6H_6 , NH_3 .

До коксового газу належать: CO , CO_2 , пари водню, а також H_2 , CH_4 , SO_2 , NH_3 в незначній кількості.

!!!Димові та коксові гази містять до 20% CO_2 . В замкнутих приміщеннях висока концентрація CO_2 може привести до отруєння, а іноді до смерті-від паралічу дихального центру (>60%) Якщо свіча вгасає-то це ознака насиченості повітря газом CO_2 .

!!!У вихлопних газах -7-13% CO_2 .

!!!Газ CO утворює з гемоглобіном стійкі комплекси. Зрідненість CO до гемоглобіну

у 200 разів вище ніж у O_2 .

0,1% CO у повітрі зв'язує 50% гемоглобіну. В димі цигарок-до 2% CO . ГДК (CO) =

50 мг/м³. Склад димових та коксових газів можна визначити на приладі ВТІ.

Влаштування і принцип дії хімічного поглинача типу ВІТ

Принцип дії: дія приладу заснована на вибіркового поглинанні відповідними розчинами поглиначами CO_2 , O_2 , CO і C_nH_{2n-n} і фракційному спалюванні H_2 , CH_4 над CuO , в петлі при різних температурах її нагріву. Вміст компонентів визначають шляхом виміру зменшення об'єму аналізованої проби.

Влаштування: до комплексу приладу входять:

24 - вимірювальна бюретка;

26 - скляний циліндр;

29 - трійчаста вилка;

28 - зрівняльна склянка;

17-21 -поглинальні судини, гребінець до поглинальних судин;

6-11 - потрійні крани;

12,13-потрійні крани на відростках до печі;

1 -електропіч з нагрівом до 900°C автотрансформатор, термометр на 350°C;

2-трубка для спалювання з сталі; 30-рама - футляр.

Вимірна бюретка служить для вимірювання об'ємів газу і складається з двох градуйованих вертикальних трубок, запаяних верхніми кінцями в єдиний капіляр з нульовою міткою. Права трубка, ємкістю 21 мл. градуйована по всій довжині; ціна ділення 0,05 мл. Ліва трубка загальною ємкістю 80 мл. розділена на 4 частини, ємкістю 20 мл, поділки 20-40-60-80 нанесені на перемичках. Нижні кінці бюретки з'єднані зі скляним трійником. До третього вільного кінця трійника через довгу гумову трубку зрівняльна склянка, яка використовується для розрідження або тиску в бюретці. До верхнього капіляра бюретки приєднаний потрійний кран, за допомогою якого вона може сполучатися з буд-якою судиною опалювальним пристроєм і атмосферою.

Для запобігання різних температурних коливань навколишнього середовища бюретку поміщають в скляний циліндр з водою.

Поглиналина частина приладу складається з 6 поглинальних судин, заповнених відповідними поглиначами. Для підвищення активної поверхні при використанні в'язких розчинів перші 5 судин заповнені насадкою з капілярів. Зовнішня частина судини уявляє собою прийомну камеру, в яку витискується поглинальний розчин при заповненні судини газом. В разі використання нев'язких, рідких поглиначів застосовують дві поглинальні судини з барботуванням. Гнізда для кріплення електропечі встановлені на верхній панелі рами.

Перевірка приладу на герметичність: усі крани становлять у положення загального горизонтального капіляру. Бюретку з'єднують з лівим капіляром гребінця і заглушають його. Відкривши один з кранів вилки, опускають зрівняльну склянку. Якщо рівень рідини незначно знизився, а потім залишився нерухомим і рівні у поглинальних судинах не змінюється у продовж 5-10 хвилин - прилад герметичний.

Виведення шкідливого об'єму:

Для того, щоб вивести з приладу шкідливий газ (що залишився) всі вільні газоходи заповнюють N_2 , N_2 отримують з повітря. Повітря забирають у бюретку і пропускають його через пірогалол-поглинач O_2 . газ, що залишився вважають за N_2 і промивають всі газоходи. Для цього відкривши відкривають відповідно крани гребінця, а потім опалювальної трубки, вбирають заглушку з лівого капіляра гребінця і продувають "на повітря". На лівий кінець гребінця надівають заглушку. Бюретку з'єднують з правим капіляром гребінця, відкривають крани вилки і заповнюють її запираючою рідиною. Після цього кран бюретки перекривають на з'єднанні з приладом.

Проведення аналізу:

Судину з пробєю газу приєднують через гумову трубку до правого капіляра гребінця. Крани на вилці і судині з пробєю закривають. Відкривають крани бюретки на сполучення з лівим капіляром гребінця, вимірюють об'єм газу.

Аналіз методом поглинання проводять у строгому порядку, при якому кожний послідовний реагент поглинає тільки один компонент газової суміші. Починають прокачувати газ через першу судину з розчином КОН, де поглинається CO_2 та інші кислотні гази. Газ прокачують 3-4 рази, залишок переводять в бюретку. Якщо при цьому об'єм залишку менше 80 мл., рівень рідини в лівій частині бюретки встановлюють в залежності від об'єму газу на 60, 40, 20 мл. Залишковий газ відбирають в праву бюретку, запираючи рідину в праву бюретку і зрівняльні склянки встановлюють на один рівень і вимірюють об'єм газу CO_2 , що поглинуто.

Наступним компонентом є сума ненасичених компонентів вуглеводнів, його поглинають в другій судині з Br_2 . Вимірюють об'єм газу, що залишився прокачують його через третій поглинач з пірогалолом. Газ, що поглинуть приймають за O_2 . Газ, що залишився вимірюють в бюретці і прокачують крізь розчин Cu , Cl_2 . Газ, що поглинуто поглинання.

Аналіз методом спалювання. Зняту з трубки піч розігрівають заздалегідь до 260°C . після закінчення поглинання CO піч одягають на трубку і встановлюють в ній термометр. Як тільки трубка нагріється до 260°C , газ з бюретки повільно пропускають через трубку в судину 22 з розчином H_2SO_4 швидкість пропускання газу повинна бути 20 мл/хв., так 3-4 рази. Вимірюють об'єм пару H_2O , що утворився при спалюванні газу на Sto і приймають його за H_2 .

Піч розігрівають до $850-900^\circ\text{C}$ і знов одягають її на трубку. Газ, що залишився повільно пропускають через трубку, а потім через розчин КОН для поглинання CO_2 , що утворився при спалюванні вуглеводнів. Вимірюють об'єм газу і визначають об'єм CO_2 , який приймають за об'єм CH_4 .

Залишок газу, що залишився при спалюванні насичених вуглеводнів приймають за N_2 . Розрахунки вмісту CO_2 , O_2 , CO , H_2 і CH_4 такі, як при використанні газоаналізатору ГХП.

Розділ III Аналіз ґрунтів

Тема 3.1 Характеристика ґрунтів, домішок. Відбір проб

ґрунт - це самостійне природне тіло, яке утворилося з поверхневих шарів гірських порід під сукупним впливом тварин, рослин, мікроорганізмів, клімату, води, рельєфу місцевості, часу, діяльності людини.

Тверда частина ґрунту складається з часток різного розміру.

Умовно всі часточки розміром понад 0,01 мм називають фізичним піском, менше за 0,01 мм - фізичною глиною. Від складу ґрунту залежить родючість, вологоємність, повітропроникність.

За вмістом фізичного піску, %, ґрунти поділяють на такі:

- глина важка $\leq 10\%$
- глина легка $\leq 30\%$
- суглинок важкий $\leq 40\%$
- суглинок легкий $\leq 60\%$
- супісок $\leq 80\%$
- пісок $\leq 90\%$

Легкі ґрунти збагачені великими часточками, легко прогриваються і обробляються.

Хімічний склад ґрунтів: мінеральну частину ґрунтів становлять силікати та алюмосилікати, які містять в основному сполуки Si, Al, Fe, Ca. Хімічний склад ґрунтів виражають через % вміст оксидів елементів віднесений до повітряно-сухої проби. Найбільш поширений склад ґрунтів у прибережних районах річки Дніпро:

SiO ₂ -40-80%	MgO-0,5-2%
Al ₂ O ₃ -6-15%	K ₂ O - 0,5-2%
Fe ₂ O ₃ -2-6%	Na ₂ O - 0,6-0,2%
CaO-1-10%	

Перші чотири оксиду складають 80-85%

До складу ґрунтів входять також сполуки: Mg, Ca, Na, Ti, Mn, P, S, C(неорг), C(орг), H₂O.

Вміст оксидів зменшується в ряді SiO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ ≈ CaO > MgO ≈ K₂O ≈ Na₂O > TiO₂ > MnO.

До складу ґрунтів входять мікроелементи: B, Mn, Cu, Zn, Co, Mo. Біологічну цінність ґрунтів складає сума досяжних для рослин біогенних елементів: NH₄, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, P₂O₅, K⁺, K₂O і амінокислоти.

Класифікація домішок

До складу ґрунтів входять також численні неорганічні та органічні сполуки антропогенного походження:

- З атмосферними опадами потрапляють H_2SO_4 , сульфати, хлориди, оксиди металів, орг. сполуки тощо;
- Речовини - забруднювачі вносяться також з мінеральними добривами і при зрошуванні забрудненою водою;
- Велику кількість забруднюючих речовин надходять від підприємств чорної та кольорової металургії, хімічної, нафтохімічної та енергетичної промисловості.

Найбільш поширені антропогенні забруднювачі: сполуки Mn, Cu, Ni, Cr, Pb, Hg, SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , бензин, пестициди, СПАВ, добрива, якщо їх вносять більше норми.

Тема 3.2. Методи визначення хімічного складу ґрунтів

Способи визначення домішок в ґрунтах

Під час дослідження стану ґрунтів часто передує якісний аналіз, реакції, які використовуються в якісному аналізі, мають супроводжуватися візуальним ефектом:

- появою осаду;
- появою кольору;
- виділенням газів;
- забарвленням полум'я;
- появою світіння та інше.

Якісний аналіз дає змогу діагностувати засолення ґрунтів.

На практиці частіше користуються кількісними методами аналізу. На основі вимірюваних параметрів методи кількісного аналізу поділяють на: хімічні, фізико-хімічні, фізичні та біологічні.



- *Фотометричний аналіз* - високочутливий, розроблений практично для всіх хімічних елементів.
- *Хроматографічний* - дає змогу виявити домішки при їх вмісті 10^{-12} г в 1мл ґрунтового витягу.
- *Електрохімічні методи* - визначають численні сполуки. Дає змогу аналізувати забарвлені та каламутні розчини, визначати іони, для яких немає точних і швидких титриметричних методів.

Фізичні методи

- *Спектральний аналіз* - дає змогу встановити елементний, нуклідний, молекулярний склад ґрунтів. Портативний ренгенфлуорисцентний спектрометр дає можливість визначити вміст 73 хімічних елементів.
- *Радіометричний* - використовуючи природну радіоактивність, кількісно визначають приблизно 20 хімічних елементів, зокрема: уран, торій, радій та інші.
- *Люмінесцентний аналіз* - можна визначити вміст нафтопродуктів - до 0,005 мг/л розчину ґрунту, фенолів - 0,0005, Cd - 0,0005, Cu - 0,05.
- *Біохімічні методи* - дають змогу визначити концентрацію мікроелементів та інших біологічно-активних сполук по зміні активності ферментів. їх

активність є тестом при вивченні забруднених ґрунтів важкими металами, кислотними окислами, тощо.

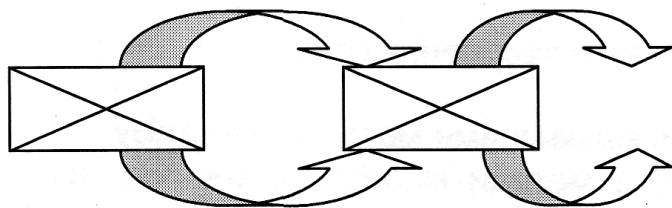
Відбір проб

На відміну від природних вод та повітря, хімічний склад ґрунтів є стабільним в часі і просторі. Тому для визначення основних компонентів немає потреби часто відбирати проби в багатьох місцях.

Для визначення антропогенних забруднювачів проби відбирають в районах найбільш інтенсивного забруднення.

Відібраний для аналізу ґрунт висушують на повітрі протягом декількох діб. Повітряно-сухі зразки просіюють крізь спеціальні сита та перемішують з метою усереднення. Однак потрібно враховувати, що при висушуванні змінюється рН, вміст закисного заліза, тощо. Через це при спеціальних дослідженнях аналізують світлий відібраний ґрунт.

Середня проба — готують способом квартування.



Середню пробу перед аналізом просіюють через сито з діаметром дірочок 0,25мм. Частки, які залишилися на ситі, розтирають у ступці і знову просіюють з закритою кришкою і відкривати її не раніше ніж через 2-3 хв.

Для одержання витяжки досить просіяти пробу через сито з діаметром дірочок 1мм.

Лабораторна проба - просіяну середню пробу розміщують на аркуші чистого паперу і розстеляють на малі квадрати і відбирають ложкою з кожного квадрата невелику порцію зразка 5-6 г і ретельно перемішують.

Загальна схема аналізу ґрунту

Сплавлення з Na_2CO_3 і K_2CO_3 , вилужування і кислотне виділення SiO_2 .

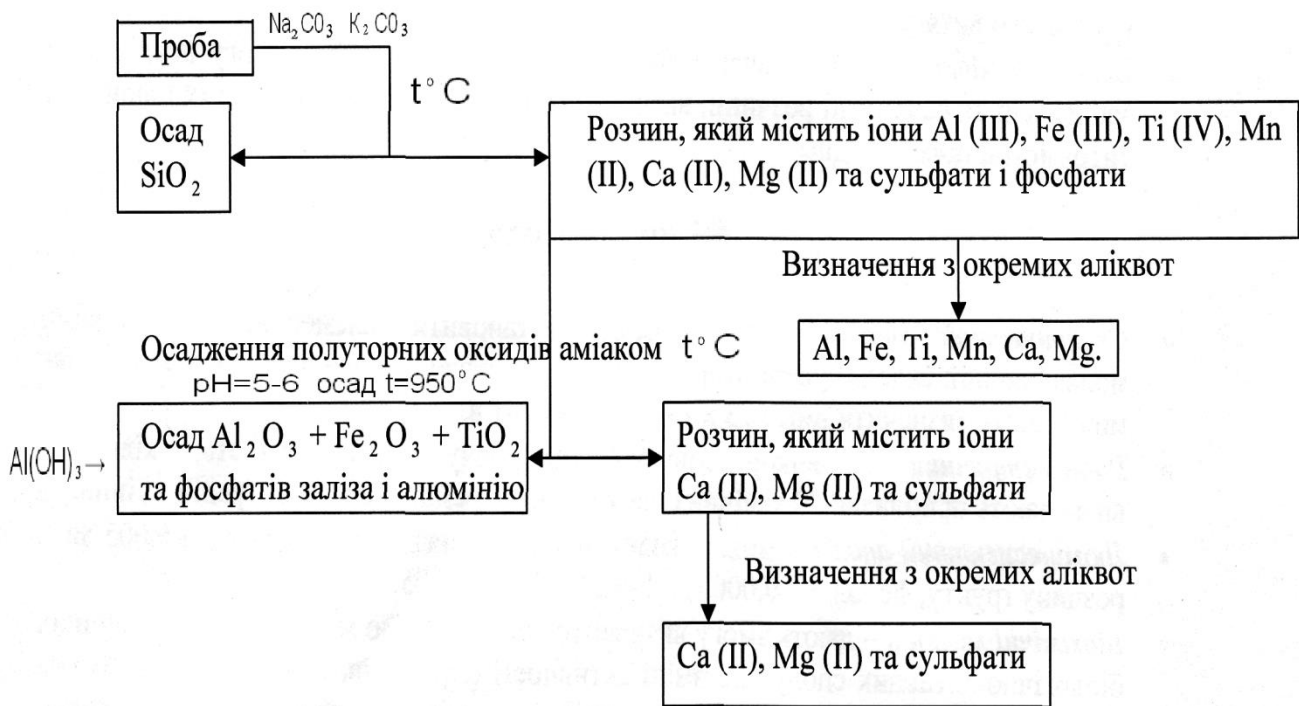
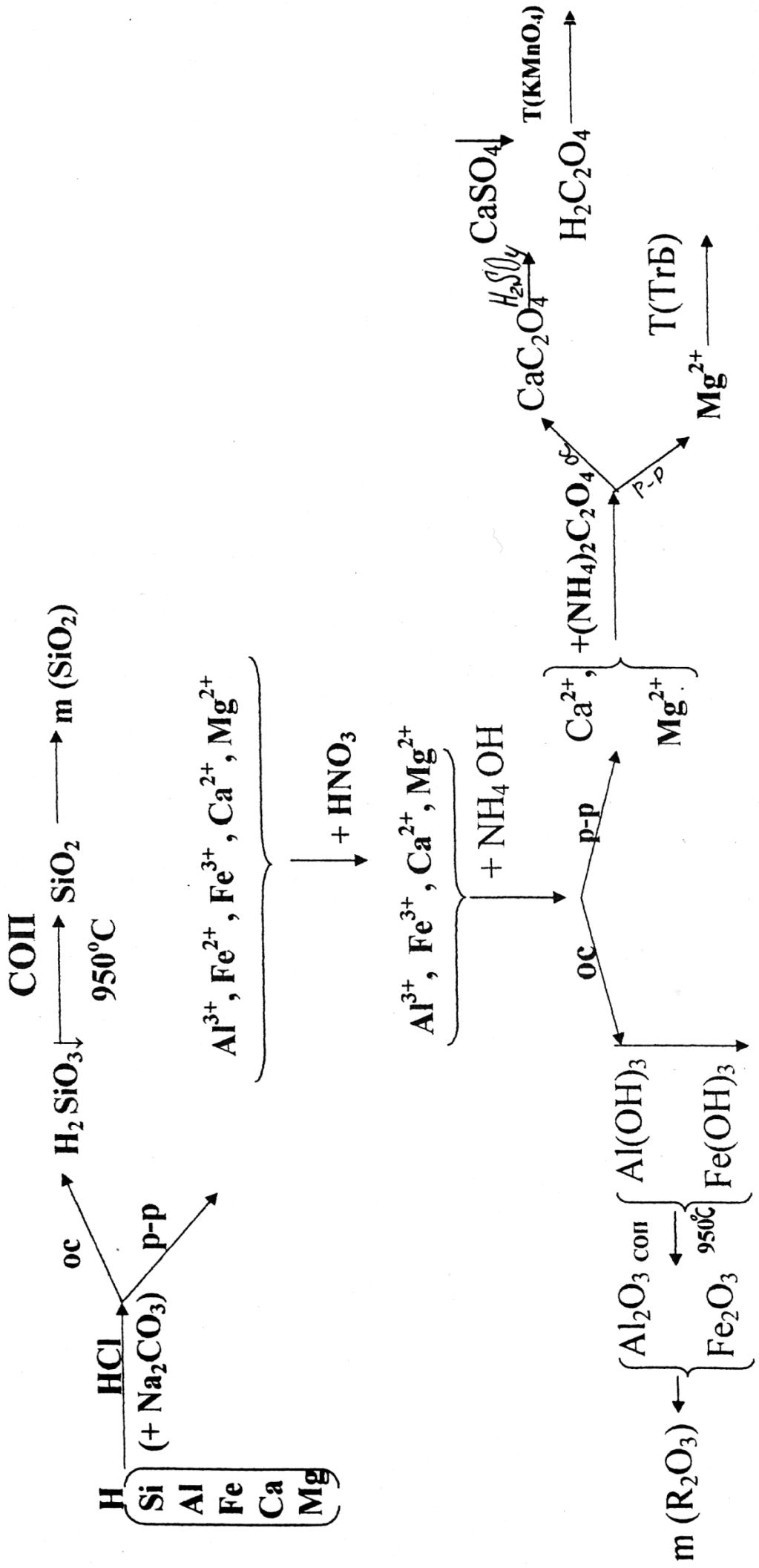
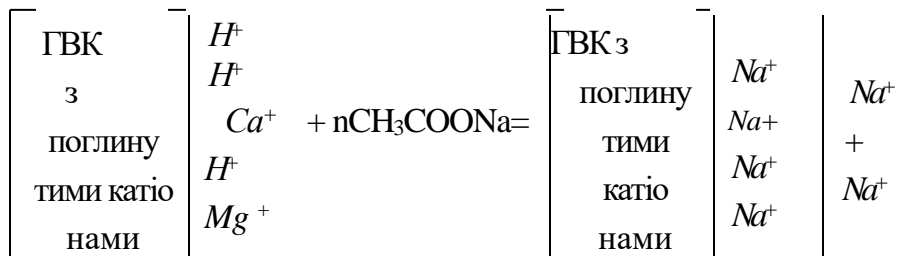
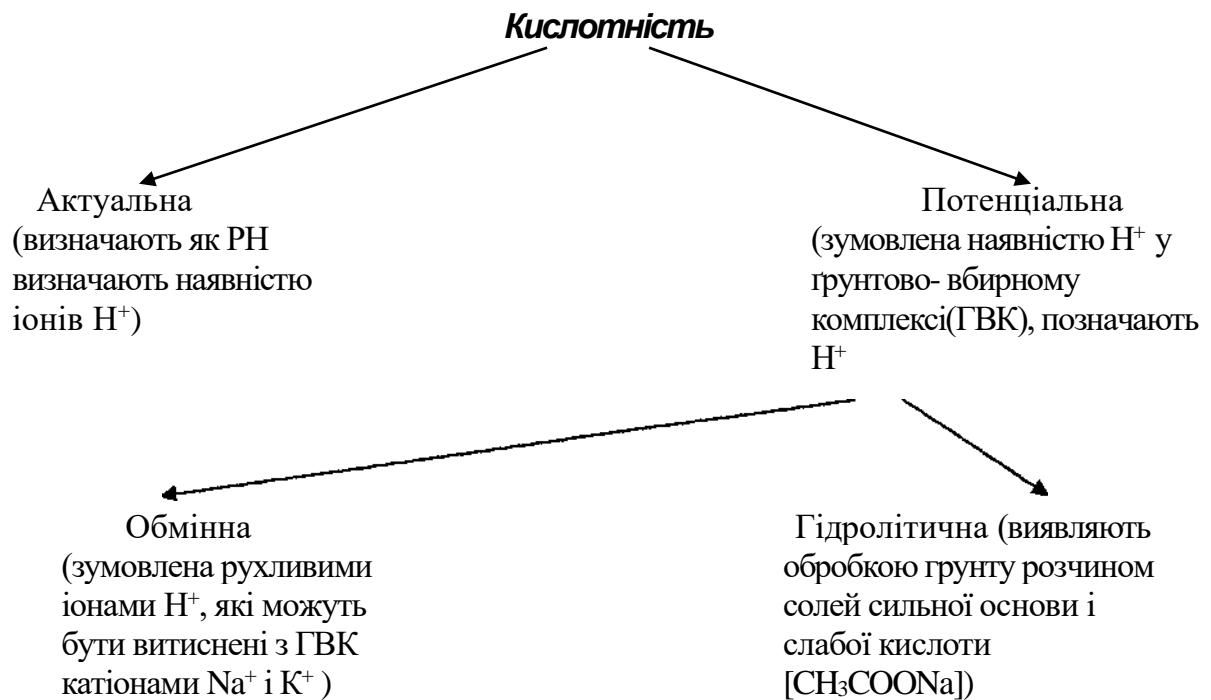


Схема аналізу ґрунту



Тема 3.3 Визначення гідролітичної кислотності

Кислотність ґрунту має велике значення для росту й розвитку рослин. При зниженні рН ("кислотні дощі") створюються несприятливі умови для розвитку рослин, збільшується рухливість іонів металів, зростає можливість накопичення рослинами катіонів важких металів і отруєння травоядних, а потім хижих тварин і людей.



При дії CH_3COONa на поглинальний комплекс відбувається активне витіснення іонів H^+ з комплексу і нейтралізація активної кислотності ґрунту. Так визначають сумарну кислотність (актуальну та потенціальну) іонів H^+ , що виділяючись утворюють CH_3COOH , його відтитровують розчином $NaOH$ за наявності ф-фталейну.

Гідролітичну кислотність виражають кількістю іонів H^+ , що містяться в 100г. ґрунту

$$X_{\kappa} = \frac{V \cdot 1,75 \cdot 100}{H}, \text{ моль-екв/100 г.}$$

де 1,75 - коефіцієнт перерахунку на гідролітичну кислотність.