

*В.А.Копілевич, Л.В.Войтенко,  
В.М.Галімова, Т.К.Панчук., Р.В.Лаврик*

*ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ З ГІДРОХІМІЇ*



Київ – 2019

УДК 54.05:504

Лабораторний практикум з гідрохімії включає питання з дисципліни “Гідрохімія”, яка належить до базових загальноосвітніх предметів і забезпечує формування фундаменту знань, вивчення основних понять та законів хімії, будови молекул води, водневого зв'язку, поширення хімічних елементів у природі, їх розчинність у воді та біологічне значення, основні закони хімічних перетворень, окисно-відновні процеси та процеси комплексоутворення у водних розчинах, вода як розчинник, катіонний та аніонний склад води, типи природних вод, аналітичні вимірювання макро- та мікроелементів, пробопідготовка та виконання аналітичних досліджень складу компонентів води з метою оцінювання якості поверхневих вод, що є базою для практичних навичків фахівця у галузі водних біоресурсів та аквакультури. Ці знання є необхідними для вивчення професійно орієнтованих та спеціальних дисциплін.

## **УМОВИ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД ...**

Укладачі: КОПЛІВІЧ ВОЛОДИМИР АБРАМОВИЧ  
ВОЙТЕНКО ЛАРИСА ВЛАДИСЛАВІВНА  
ГАЛІМОВА ВАЛЕНТИНА МИХАЙЛІВНА  
ПАНЧУК ТАМАРА КОСТЯНТИНІВНА  
ЛАВРИК РУСЛАН ВОЛОДИМИРОВИЧ

Рецензенти:

Проф., д.х.н. Нагорний П.Г. (Національний університет імені Т.Шевченка);

Проф., д.х.н. Максін В.І. (Національний університет біоресурсів і природокористування України).

## ВСТУП

Надзвичайна роль води пов'язана з її здатністю розчиняти. Утворення внаслідок цього складних розчинів солей, газів і органічних речовин лежить в основі природного процесу хімічного вивітрювання корінних вивержених порід і формування осадових, які становлять верхні шари літосфери, забезпечуючи родючість і розмаїття ґрунтів на поверхні або процеси життєдіяльності в природних водах – річках, морях і озерах. Від складу води залежать і її фізичні властивості – температура замерзання, величина випаровування, прозорість, характер протікання хімічних реакцій. Тому дослідження походження іонного складу води та його трансформації є важливим теоретичним питанням, а її хімічний склад (при водопостачанні, гідротехнічному будівництві, зрошенні, веденні рибного господарства) – практичним. Суміжні з гідрохімією науки, які вивчають природні води – гідрогіологія, океанологія, геохімія, гідробіологія, – також використовують дані про хімічний склад вод.

Систематичні гідрохімічні дослідження входять до комплексу заходів боротьби із забрудненням природних вод. Згадані фактори зумовили формування науки про хімію природних вод – гідрохімію. Для природних водних розчинів, на відміну від штучних, характерні специфічність якісного та кількісного складу, наявність іонів, газів, колоїдів, органічної речовини, залежність складу не лише від фізичних умов середовища, а й від біологічних процесів.

# 1.Будова речовини. Природні води.

## 1.1 Будова атомів і молекул речовини.

Будь-яка речовина складається з окремих надзвичайно дрібних частинок (молекул). *Молекула* – це найменша частинка речовини, яка зберігає її хімічні властивості. Молекули, в свою чергу, складаються з атомів. *Атом* – це найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості. До складу молекули може входити різна кількість атомів. Наприклад, молекули інертних газів одноатомні, молекули водню й азоту двоатомні, води – трьохатомні тощо. Такі складні речовини, як білки та нуклеїнові кислоти, мають молекули, складені з сотень тисяч атомів.

Проте не завжди речовина складається з молекул. Багато речовин у твердому й рідкому стані (більшість солей) мають не молекулярну, а іонну структуру. *Іони* – це електричні заряджені частинки, які утворюються при втраті або приєднанні електронів (чи інших заряджених частинок) атомами (групами атомів). Позитивно заряджені іони, які рухаються до негативного полюса (катода), називаються *катіонами*, а негативно заряджені, які рухаються до позитивного полюса (анода) – *аніонами*.

Атом складається з трьох видів частинок: *електронів, протонів, нейтронів*. Перші утворюють оболонку атома, протони й нейтрони – ядро. Кількість протонів і нейтронів, які містяться в ядрі атома, називається масовим числом атома. Ядра всіх атомів даного елемента мають однаковий заряд, тобто містять однакову кількість протонів. Проте кількість нейтронів в ядрах цих атомів може бути різною. Атоми з однаковим зарядом ядра, але різною кількістю нейтронів називають *ізотопами*. Наприклад, природний хлор складається з двох ізотопів  $^{35}\text{Cl}$  і  $^{36}\text{Cl}$ , магній – з трьох ізотопів  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ . У водню два стабільних ізотопи: протій (H) і дейтерій (D), відомий також радіоактивний ізотоп водню – тритій (T). Рух електрона навколо ядра здійснюється за трьома ступенями

вільності (відповідно до осей координат) і включає власне обертання – *спін*.

Згідно з теорією Косселя, оболонки атомів хімічних елементів при утворенні сполук мають тенденцію наближатися до конфігурації найближчого інертного газу. Найменші потенціали іонізації мають атоми лужних металів, які несуть на зовнішній оболонці один електрон (Cs, Rb, K, Na, Li) і, досить легко віддаючи його, утворюють однозарядні позитивні іони – *катіони*, електронна оболонка яких імітує оболонку атомів інертних газів ( $\text{Li}^+$  – гелію,  $\text{Na}^+$  – неону тощо). *Аніони* утворюються внаслідок здатності електронів приєднуватися до атома залежно від *спорідненості до електрона* (характеризується кількістю енергії, яка виділяється при утворенні аніона). Найвища спорідненість до електрона в атомів галогенів – приєднуючи електрон, вони також імітують електронну оболонку відповідного інертного газу ( $\text{Cl}^-$  – аргону,  $\text{F}^-$  – неону тощо). Здатність атома притягувати загальну електронну пару характеризує значення відносної *електронегативності*. За більшої електронегативності атома сильніше притягується до нього загальна електронна пара.

Електронегативність змінюється залежно від положення елемента в періодичній системі. На початку періоду розташовані елементи з найнижчою електронегативністю: типові метали, наприкінці – елементи з найвищою електронегативністю - типові неметали. В елементів однієї й тієї самої підгрупи електронегативність зі зростанням заряду ядра виявляє тенденцію до зменшення. Отже, чим більш типовим металом є елемент, тим нижча його електронегативність, чим більш типовим неметалом є елемент, тим вища його електронегативність.

**Типи хімічних зв'язків.** При взаємодії атомів між ними може виникати хімічний зв'язок, завдяки якому утворюються молекула і молекулярний іон. Чим міцніший хімічний зв'язок,

тим більше енергії треба витратити для його розриву; тому енергія розриву зв'язку є мірою його міцності.

Хімічний зв'язок виникає внаслідок взаємодії електричних полів, які утворюються електронами та ядрами атомів, що беруть участь у створенні молекули або кристала.

Взаємодія можлива лише тоді, коли електрони мають протилежні спіни. При однаково спрямованих спінах атоми взаємно відштовхуються і зв'язок між ними не утворюється. Основний внесок в утворення хімічних зв'язків належить електронам, що містяться на зовнішніх оболонках називаються валентними, а орбіталі, на яких вони розташовані – валентними орбіталями.

Розрізняють кілька типів хімічного зв'язку: ковалентний, металевий, іонний, донорно-акцепторний і водневий.

**Ковалентний зв'язок** утворюється при зближенні атомів з однаковою чи близькою електронегативністю й полягає в перекритті «електронних хмар». У результаті неможливо визначити належність електрона до будь-якого ядра атомів, які прореагували, оскільки електрони стають загальними.

Принципи механізму утворення хімічного зв'язку на прикладі молекули водню були поширені й на складніші молекули. Розроблена на цій основі теорія хімічного зв'язку дістала назву методу валентних зв'язків, який ґрунтується на таких положеннях:

1. ковалентний хімічний зв'язок утворюється двома електронами з протилежними спінами, причому згадана електронна пара належить двом атомам;

2. ковалентний зв'язок тим міцніший, чим більшою мірою перекриваються взаємодійні електронні хмари.

**Металевим зв'язком** називається хімічний зв'язок між атомами в металах та їх сплавах. Він має ту ж природу, що й ковалентний, але відрізняється специфічними особливостями. В металах електрони належать одночасно всім атомам, тобто є узагальненими і становлять загальну «електронну хмару», незакріплену за будь-якою групою атомів. Незакріпленість

електронів пояснює властивості, характерні для металів – їх високу електричну провідність, тягучість, ковкість.

**Іонний зв'язок** виникає внаслідок напруженості електростатичного поля протилежно заряджених іонів. Вважається, що валентні електрони відриваються від одного атома і переходять до іншого, внаслідок чого атоми стають різнойменно зарядженими іонами й притягуються один до одного електростатичними силами. Іони бувають простими, тобто складаються з одного атома (наприклад, катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , аніони  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) або складними, тобто складаються з двох чи більше атомів (катіон  $\text{NH}_4^+$ , аніони  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Прості іони, які мають позитивний заряд, легше за все утворюються з атомів елементів із низьким потенціалом іонізації (Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba).

Утворення простих негативно заряджених іонів, навпаки, притаманне атомам типових неметалів, які мають спорідненість до електрона. Тому найпоширенішими сполуками з іонним типом зв'язку є солі лужних металів, наприклад  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{NaI}$  тощо.

Іонний зв'язок, на відміну від ковалентного, не має направленості. Взаємодія між іонами незалежно від напрямку здійснюється однаково внаслідок того, що електричне поле іона має сферичну симетрію, тобто зменшується з відстанню за певним законом у будь-якому напрямку. Між іонним і ковалентним типами зв'язків існує ще одна відмінність: іонний зв'язок не має насиченості. Це означає, що два різнойменних іони, які притягуються один до одного, об'єднавшись, зберігають здатність електростатичної взаємодії з іншими.

**Донорно-акцепторний зв'язок** є різновидом ковалентного. Коли валентна оболонка атома заповнена електронами більш як наполовину, частина атомних орбіталей зайнята парами електронів з антипаралельними спінами, які не беруть участі у зв'язку і називаються неподіленими електронами. Якщо валентна оболонка заповнена менш як наполовину, тоді навіть

за максимально можливої кількості неспарених електронів частина атомних орбіталей лишається не зайнятою – вакантною.

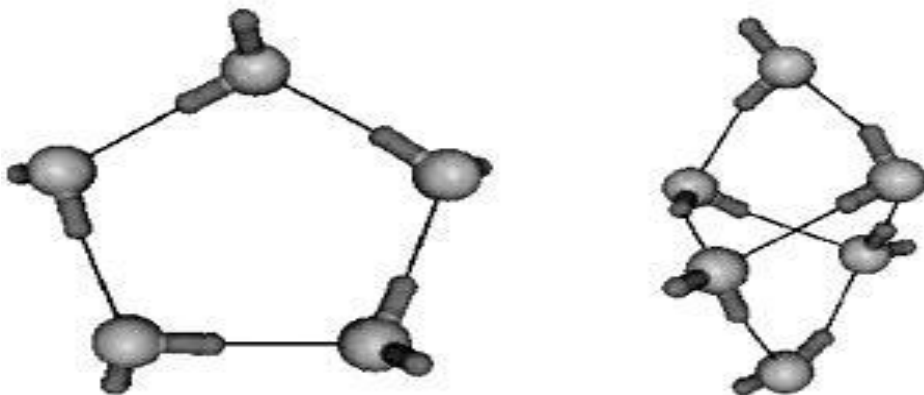
При взаємодії атомів, один з яких має неподілені електрони, а інший – вакантну орбіталь, виникає донорно-акцепторний зв'язок, причому один атом (донор) надає неподілену пару електронів, інший (акцептор) – власну вакантну орбіталь, завдяки чому й утворюється полярний ковалентний зв'язок із підсумковим позитивним зарядом на донорі та з негативним – на акцепторі.

**Водневий зв'язок** пояснюють дією електростатичних сил. Між протоном атома водню й негативно зарядженим атомом сусідньої молекули виникає електростатичне тяжіння, що й приводить до виникнення водневого зв'язку. Це зумовлене надзвичайно малими розмірами атома водню й відсутністю внутрішніх електронних шарів, які відштовхуються негативно зарядженими атомами, внаслідок чого іон водню здатний проникати в електронні оболонки інших атомів. *Вода* – найпридатніша сполука для утворення водневих зв'язків. Атом кисню зв'язаний із двома значно меншими атомами водню. Сила притягання електронів атомом кисню настільки велика, що молекула води сильно поляризується, а атом кисню притягує протони сусідніх молекул. Так виникає водневий зв'язок у молекулі води. Енергія водневого зв'язку значно менша, ніж звичайного ковалентного. Проте цієї енергії вистачає, щоб зумовити асоціацію молекул, тобто об'єднання їх у димери чи полімери.

**Дипольний момент** (рис. 1.1). Молекула води має полярність, тобто два полюси – позитивний і негативний, які подібно до магніту створюють навколо неї силові поля. Як наслідок для молекули води характерна дипольна будова (диполі). Їх зображують у вигляді овалів, полюси яких мають протилежні за знаком електричні заряди. При достатньому зближенні молекули води починають діяти одна на одну



власними силовими полями: позитивно заряджений полюс однієї молекули притягує негативно заряджений іншої.



**Рис. 1.1. Дипольний момент молекул води**

В результаті складаються агрегати з вох, трьох і більше молекул – асоційовані молекули. Кількісно полярність молекули описує дипольний момент, який виражається в дебаях (Д),

$$\mu = l q, \quad (1.1)$$

де  $l$  – відстань між електричними зарядами;  $q$  – абсолютне значення заряду електрона.

Для води дипольний момент, зумовлений неподіленою парою електронів, дорівнює 1,844 Д і напрямлений від позитивного кінця і до негативного. Наслідком є взаємне притягання полярних молекул і зміцнення зв'язку між ними. Висока полярність молекул води є однією з важливих причин її надзвичайної активності у багатьох хімічних процесах і спричинює електролітичну дисоціацію солей, кислот і лугів, а також розчинність електролітів.

**Міжмолекулярна взаємодія.** Коли речовина перебуває в газоподібному стані, її частинки – молекули чи атоми – хаотично рухаються, переважно перебувають на великих відстанях одна від одної, внаслідок чого сили взаємодії між ними надзвичайно малі. Якщо ж речовина перебуває у рідкому

чи твердому стані, відстані між її частинками малі й сили взаємодії між ними великі настільки, що утримують частинки рідини чи твердого тіла одна біля одної. Ці сили мають електричну природу й називаються силами міжмолекулярної взаємодії, або **силами Ван-дер-Ваальса**.

За природою вони поділяються на такі:

1) **дипольні**, коли молекули поляризовані, мають певний дипольний момент, а при зближенні різнойменні кінці диполів притягуються один до одного, як, наприклад, молекули  $\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{HCl}$ ;

2) **індукційні**, коли при зближенні полярних і неполярних молекул перші індукують тимчасовий диполь у неполярних молекул, завдяки чому виникають сили взаємного притягання;

3) **дисперсійні**, коли при обертанні електронів навколо ядра й коливальних рухів власне ядер утворюються миттєві диполі, здатні взаємно притягатись.

Сили Ван-дер-Ваальса слабкіші, ніж ковалентні, проте виявляються на більших відстанях і становлять лише невелику частину від загальної суми хімічних зв'язків.

## 1.2. Будова молекули води

Вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – найпростіша хімічна сполука водню з киснем (11,2% водню 88,1% кисню за масою). Звичайно чиста вода – рідина без запаху, смаку та кольору (лише в шарі завтовшки понад 2 м має блакитний відтінок), головна складова частина гідросфери.

Температура плавлення води становить  $0^\circ\text{C}$ , а температура кипіння –  $100^\circ\text{C}$ . Найбільшу густину вода має при  $4^\circ\text{C}$  (маса  $1\text{ см}^3$  води – 1 г), при  $0^\circ\text{C}$  густина льоду –  $916,8\text{ кг/м}^3$ , густина води –  $999,968\text{ кг/м}^3$ . Тиск водяної пари при  $0^\circ\text{C}$  дорівнює  $610,38\text{ Па}$ , а при  $100^\circ\text{C}$  –  $1013,08\text{ ГПа}$ . Питома теплота плавлення льоду  $332,43 \cdot 10^3\text{ Дж/кг}$ . Питома електропровідність чистої води низька –  $4,41 \cdot 10^{-6}\text{ Ом/м}$  (при  $18^\circ\text{C}$ ).

Молекулярна маса води дорівнює 18, але трапляються молекули з молекулярною масою 19, 20, 21 і 22. Вони складаються з важчих атомів водню й кисню, які мають атомну

масу відповідно більшу, ніж 1 і 16. Водень має два стабільні ізотопи: *протій* (H) і *дейтерій* (D), співвідношення H:D становить близько 6700. Відомий ще один радіоактивний ізотоп водню з періодом напіврозпаду 12,3 року – це *третій* (T). У кисню три стабільні ізотопи:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ . Концентрації ізотопів кисню повітря відносяться як  $^{16}\text{O} : ^{18}\text{O} : ^{17}\text{O} = 2667 : 5,5 : 1$ . Концентрація  $^{18}\text{O}$  більша, ніж у малопоширеного зі стабільних ізотопів  $^{17}\text{O}$ , завдяки чому збагачені важкими ізотопами води здебільшого належать до одного ізотопу  $^{18}\text{O}$  і відповідно позначаються  $^{18}\text{O}$ . Відомі також радіоактивні ізотопи  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{19}\text{O}$  з періодом напіврозпаду протягом кількох секунд. Молекули води можуть складатися з різних стійких ізотопів:  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ;  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ;  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ ;  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ;  $\text{HD}^{18}\text{O}$ ;  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ ;  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ;  $\text{HD}^{17}\text{O}$ ;  $\text{D}_2^{17}\text{O}$ . Ізотопний різновид води, в якій протій (H) заміщений його важким ізотопом – дейтерієм (D), називається *важкою водою* ( $\text{D}_2\text{O}$ ), що міститься у природній воді у надзвичайно малій концентрації – 0,016%. Важка вода важча за природну на 11%, кипить при температурі 101,42°C, замерзає при 3,88°C, менше (на 5-15%) розчиняє солі, уповільнює біологічні процеси, пригнічує живі організми.

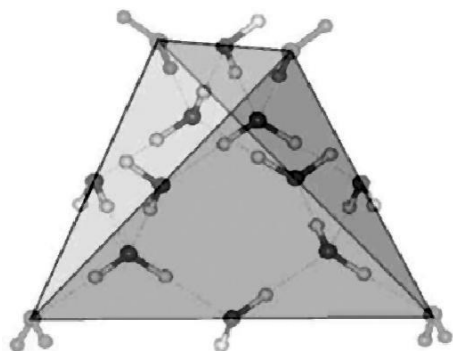
Ізотопний склад поверхневих вод суші та атмосферних вод залежить від низки факторів і змінюється в широких межах. Найбідніша на важкі ізотопи вода зафіксована в атмосферних опадах полярних регіонів, а найзбагаченіша – в замкнених басейнах аридної зони.

Процес випаровування є однією з головних причин, яка створює диференціацію ізотопів у природних водах. Пружність парів важкої води дещо нижча за пружність парів звичайної, а оскільки процес випаровування є основним фактором кругообігу води, то збагачення вод важкими ізотопами місцях випаровування та збіднення ними у місцях конденсації може викликати помітну різницю в густині води.

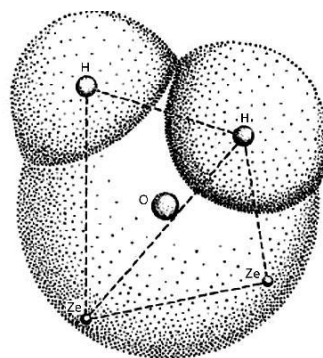
Дослідженнями встановлено і закономірності розподілу ізотопів водню в поверхневих і атмосферних водах: 1) прісні поверхневі води річок, озер та інших водойм, які поповнюються переважно за рахунок атмосферних опадів, містять дейтерію і

кисню-18 менше, ніж океанічні води; 2) ізотопний склад прісних поверхневих вод визначається фізико-географічними умовами їх розташування.

Існування неподілених електронних пар зумовлює можливість утворення в молекулі води двох водневих зв'язків. Ще два зв'язки виникають за рахунок двох атомів водню. Завдяки цьому кожна молекула води утворює чотири водневі зв'язки (рис. 1.2). У молекулах води, з'єднаних водневим зв'язком, центри ядер атомів водню розташовані на відстані  $h_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$  см від центра атома кисню. Відстань між атомами кисню –  $h_2 = 27,6 \cdot 10^{-8}$  см. Кут зв'язку  $\alpha$ , утворений двома атомами водню, у вершині якого розміщений кисень (Н-О-Н), має значення  $104,7^\circ$ , подібне до кута тетраедра. Внаслідок цього молекула води стає електричним диполем із дипольним моментом  $\mu$ , який дорівнює  $1,62 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, і діелектричною сталою, яка дорівнює 87,74 при  $0^\circ\text{C}$  (рис. 1.3). Оскільки для молекули води характерна дипольна будова, то у воді одночасно присутні одиночні (моногідролні), подвійні та потрійні молекули, вміст яких змінюється залежно від температури.



**Рис. 1.2. Водневі зв'язки**



**Рис. 1.3. Розташування атомів кисню і водню**

У льоду домінують потрійні молекули, які мають найбільший об'єм. При підвищенні температури швидкість

руху молекул зростає, і сили притягання між молекулами виявляються недостатніми для утримання їх поруч одна біля одної. У рідкому стані вода є сумішшю дигідролів, тригідролів і моногідролів. Зі збільшенням температури розпадаються, при температурі 100°C складаються переважно з моногідролів. Хімічно чиста вода має низку аномальних властивостей, зумовлених наявністю водневих зв'язків. Щільність води збільшується під час її нагрівання від 0 до 4°C. Максимальну щільність вода має при 4°C, і лише при подальшому її нагріванні щільність зменшується (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Аномальні властивості води

Властивість	Порівняння з іншими речовинами	Роль у фізичних і біологічних явищах
Тепломіскість	Найвища серед рідких твердих речовин (за винятком NH <sub>3</sub> )	Зменшує межі температурних коливань; збільшує перенесення тепла водними течіями; сприяє зберіганню постійної температури тіла
Прихована теплота плавлення	Найвища (за винятком NH <sub>3</sub> )	Термостатичний ефект у точці замерзання внаслідок поглинання або виділення прихованої теплоти
Прихована теплота випаровування	Найвища з усіх речовин	Дуже важлива для теплового й водного процесів переносу в атмосфері
Теплове розширення	Температура максимальної густини зменшується з підвищенням солоності; для чистої води дорівнює 4°C	Для чистої та розведеної морської води максимум густини спостерігається при більш високій температурі, ніж температура замерзання; важливо для регулювання розподілу температури й зональності водойм

Поверхневий натяг	Найвищий з усіх рідин	Важливо для фізіології клітини; зумовлює деякі поверхневі явища, утворення та властивості краплі
Здатність розчиняти	Розчиняє більшість речовин і в більших кількостях, ніж інші речовини	Пов'язує між собою фізичні та біологічні явища
Діелектрична стала	Для чистої води найвища з усіх рідин	Важлива для неорганічних речовин, оскільки зумовлює їх дисоціацію
Електролітична дисоціація	Дуже низька	Нейтральна речовина, проте містить $H^+$ і $OH^-$
Леткість	Найменша серед сполук водню з елементами підгрупи кисню	Повільна втрата вологості різними матеріалами

Властивість	Порівняння з іншими речовинами	Роль у фізичних і біологічних явищах
Прозорість	Висока	Сильно поглинає променисту енергію в інфрачервоній та ультрафіолетовій ділянках; у видимій частині спектра вибіркоче поглинання відносно мале, особливості поглинання важливі для фізичних і біологічних явищ
Теплопровідність	Найвища з усіх рідин	Основна роль належить у мікропроцесах, наприклад, у живих клітинах
В'язкість	Зменшується з підвищенням тиску, проходить через мінімум і лише потім зростає, як і для більшості речовин	Зумовлює гідродинаміку водних об'єктів і седиментацію завислих наносів

### 1.3. Вода як розчинник

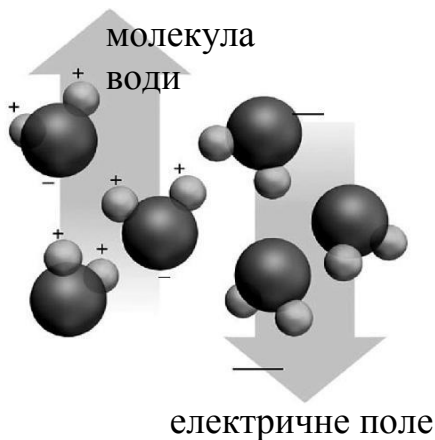
Молекула води у зовнішньому електричному полі має тенденцію розташовуватись у просторі певним чином (рис. 1.4). Це явище дістало назву *орієнтаційної поляризації*, що властиво для речовин з полярними молекулами. Висока полярність молекул води є однією з важливих причин її високої відносно до багатьох речовин здатності розчиняти, що дає змогу утворювати з ними однорідні фізико-хімічні системи змінного складу – *розчини*. Розчинені природних водах солі перебувають у дисоційованому стані у вигляді іонів. У твердому кристалічному стані іонні сполуки складаються з закономірно розміщених позитивних і негативних іонів.

Молекулам води внаслідок їх будови й виникаючого навколо них силового поля притаманно притягувати молекули інших речовин. При контакті з водою іони, які утворюють її кристалічну ґратку, притягатимуться протилежно зарядженими частинками молекул води. Наприклад, при зануренні у воду кристалів галіту іон натрію (катіон) буде притягуватися негативним полюсом молекули води, а іон хлору (аніон) – позитивним (рис. 1.5). Щоб іони кристалічної ґратки відірвались один від одного та перейшли в розчин, необхідно подолати силу притягування цієї ґратки.

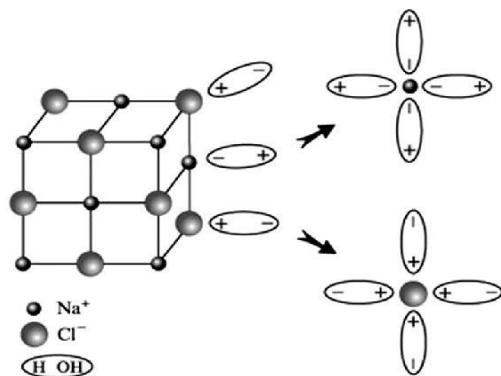
При розчиненні солей такою силою стає притягування іонів ґратки молекулами води, яке характеризується так званою енергією гідратації. За достатньо великого значення енергії гідратації порівняно з енергією кристалічної ґратки іони будуть відриватися від останньої і переходити у розчин. Залежно від природи речовини при її розчиненні звичайно відбувається виділення чи поглинання тепла.

Іони розчиненої речовини притягують та утримують певну кількість молекул води, так звану *гідратну оболонку*. Тому у водному розчині іони є гідратованими, тобто хімічно зв'язаними з молекулами води.





**Рис. 1.4. Орієнтаційна поляризація молекул води**



**Рис. 1.5. Руйнування кристалу галіту**

При кристалізації багатьох солей частина гідратної води захоплюється кристалічними ґратками. Подібну кристалізаційну воду містять: гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; мірабіліт  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; бішофіт  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Кристалічні речовини, які містять молекули води, називаються *кристалогідратами*.

#### 1.4. Процеси розчинення

Здатність речовини розчинятись у тому чи іншому розчиннику називається *розчинністю*. При цьому виділяється чи поглинається енергія. Рушійною силою процесу розчинення є зменшення вільної енергії (ізобарно-ізотермічного потенціалу) розчину порівняно з вільною енергією вихідних складових розчину.

При розчиненні:

$$\Delta G_{\text{продукт реакції}} - \Delta G_{\text{початкова речовина}} < 0 \quad (1.2)$$

Енергетика процесу розчинення характеризується ентальпією утворення розчину  $\Delta H$ , яка або спадає ( $H_2 - H_1 < 0$ ), або ж зростає ( $H_2 - H_1 > 0$ ). При утворенні розчинів значно змінюється й ентропія  $\Delta S$ .

Тверді речовини розчиняються здебільшого з поглинанням тепла, необхідного для руйнування кристалічної ґратки

твердого тіла. Це потребує витрати значної кількості енергії, яка дорівнює енергії зв'язку між частинками кристалічних ґраток  $Q_{кр}$ . Якщо  $Q_{кр}$  набагато вища за енергію гідратації  $Q_{гдр}$ , яка характеризує енергію зв'язку між іонами й розчинником, то розчинення не спостерігається. Якщо  $Q_{кр}$  незначно перевищує  $Q_{гдр}$ , розчинення відбувається, проте енергія, якої не вистачає, береться з навколишнього середовища, тобто відбувається поглинання теплової енергії. Якщо  $Q_{кр}$  менше за  $Q_{гдр}$ , то речовина розчиняється, а надлишки енергії  $Q_{гдр} - Q_{кр}$  виділяються у вигляді позитивної теплоти, наприклад, при розчиненні у воді лугів, багатьох солей магнію, літію, алюмінію.

Розчинення є не лише фізичним, а й хімічним процесом. Розчини утворюються при взаємодії між частинками розчиненої речовини та розчинника. Процес супроводжується дифузією, в результаті якої молекули, переходячи з однієї фази в іншу, рівномірно розподіляються у всьому об'ємі розчинника. Розчинність залежить від природи речовини, яка розчиняється, температури, тиску. Чим слабкіші зв'язки між іонами речовини, яка розчиняє, і сильніша взаємодія її частинок з частинками розчинника, тим більше значення розчинності. З підвищенням температури розчинність збільшується (якщо розчинення супроводжується поглинанням тепла) або зменшується (якщо розчинення супроводжується виділенням тепла). Звичайно розчинність твердих речовин з підвищенням температури зростає, а газів – знижується.

Мірою розчинності є концентрація насиченого розчину речовини. Кількісно розчинність можна виразити так само, як і концентрацію: у відносних масовій (%) і об'ємній (частки одиниці) формах, масовій ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ), молярній ( $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ), моляльній ( $\text{кмоль}/1000 \text{ кг}$ ) формах, у кілограмах чи молях на 1 кг чистої води. Часто розчинність описують числом масових частин безводної речовини, яка насичує за даних умов 100 масових частин розчинника та називають інколи **коефіцієнтом розчинності**.

*Розчин* вважається *насиченим*, якщо за даних умов він перебуває в динамічній рівновазі з речовинами, які розчиняють. *Розчини* з низьким вмістом розчиненої речовини називаються розбавленими, з високим – *концентрованими*.

Завдяки великому дипольному моменту, а через це – добре вираженій полярності вода має велику іонізуючу здатність і вважається ідеальним розчинником.

У воді можуть розчинятися тверді, рідкі та газоподібні речовини. За розчинністю у воді всі речовини поділяються на три групи: добре розчинні; погано розчинні; практично нерозчинні. Треба підкреслити, що скло, срібло, золото – приклади практично нерозчинних речовин, проте і вони в мізерних кількостях розчиняються у воді.

**Розчинність твердих речовин.** При постійній температурі й тиску ця величина є сталою у даному розчиннику і зумовлюється *добутком розчинності*, який є добутком молярних концентрацій іонів даної речовини у насиченому розчині. За законом дії мас, розчинення речовини ( $AB \rightleftharpoons A + B$ ) регулюються константою рівноваги:

$$K = [A][B]/[AB]. \quad (1.3)$$

Оскільки у насиченому розчині в присутності твердої фази концентрація молекул АВ є сталою величиною, то

$$[A][B] = \text{const} = L. \quad (1.4)$$

Стала  $L$  є функцією температури і тиску. Чим менша  $L$ , тим менш розчинна дана речовина.

Правило добутку розчинності справедливе ще для малорозчинних речовин; воно дає змогу обчислити концентрацію одного з іонів малорозчинної солі за відомою концентрацією другого. Добутки розчинності поширених у природних водах солей наводяться в спеціальних довідниках.

Розчинення солей, які містяться у водовмісних породах, залежно від гідрохімічних умов може мати суто дифузійний, суто кінетичний і дифузійно-кінетичний характер.

За характером взаємодії з водою найпоширеніші породоутворювальні мінерали, які переважно зумовлюють хімію природних вод, можна поділити на дві великі групи: мінерали, які розчиняються у воді *конгруентно* (від лат.

congruentis – відповідний, що збігається), до них належать карбонати, сульфати, хлориди, деякі силікати; мінерали, які розчиняються у воді *інкогруентно* (алюмосилікати і більшість силікатів).

Взаємодія мінералів першої групи з водою має характер простого розчинення, й тому максимальна концентрація хімічних елементів у розчині зумовлюється ступенем розчинності їх сполук.

Розчинність твердих речовин у воді залежить не лише від їх хімічної природи, а й від температури, тиску, подрібненості (дисперсності), від наявності у воді газів і домішок.

**Розчинність газів.** У всіх природних водах розчинені гази. Звичайно газ розчинений у воді, але у разі надлишку частина його може перебувати у вільному (спонтанному) стані, тобто у вигляді маленьких бульбашок. Тому завжди існує рухома рівновага: розчинені у воді гази  $\Leftrightarrow$  вільні гази. Поглинання й виділення газу водою – найважливіший фізико-хімічний і фізичний процес, який супроводжується зміненням іонно-сольового складу води.

Гази перебувають у вигляді молекулярних розчинів. Переважно природні гази існують як газові суміші, які складаються з головних та другорядних компонентів. Розчинність газів у воді залежить від природи газу, температури, тиску і мінералізації води. Велику розчинність у воді мають  $H_2S$  і  $CO_2$ .

Залежність розчинності газу від тиску зумовлюється **законом Генрі**: розчинність газів у даному об'ємі рідини (при постійній температурі) прямо пропорційна тиску газу:

$$C = KP, \quad (1.5)$$

де  $C$  – кількість розчиненого газу (розчинність), % за об'ємом;  $P$  – тиск даного газу над розчином, Па;  $K$  – коефіцієнт пропорційності, який виражає розчинність даного газу при тиску  $0,506 \cdot 10^5$  Па.

У цілому закон справедливий для ідеальних газів, проте погано діє в разі невеликих тисків.

За умов високого тиску розчинність газів не має чіткої залежності від тиску, особливо для високих температур.

Розчинність суміші газів зумовлюється **законом Генрі–Дальтона**: розчинність кожної складової суміші газів у рідині пропорційна парціальному (частковому) тиску даної частини над розчином.

Внаслідок різної розчинності компонентів, які утворюють газову суміш, хімічний склад вільного та рівноважного з ним розчинного газу неоднаковий. Прикладом може бути атмосферне повітря. В ньому міститься азоту 78%, кисню 21%, а співвідношення становить 4:1. При парціальному тиску азоту 0,78 й кисню 0,21 розчинність газів при 0°C дорівнюватиме, %, за об'ємом:

$$C_{\text{азоту}} = 23,59 \cdot 0,78 = 18,0; \quad (1.6)$$

$$C_{\text{кисню}} = 49,22 \cdot 0,21 = 10,4. \quad (1.7)$$

Отже, співвідношення  $N_2/O_2$  у розчиненому у воді вигляді дорівнює приблизно 2:1.

Гази  $H_2S$  і  $H_2$ , парціальний тиск яких в атмосферному повітрі близький до нуля, за нормальних умов не можуть накопичуватись у воді біля поверхні водойм.

З підвищенням температури розчинність газів знижується. Вміст багатьох газів ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) виражають у відсотках від значення їх повного насичення, за які беруть таку кількість газу, яка може розчинитись у воді при даній температурі та мінералізації (з урахуванням сухого атмосферного повітря й нормального тиску).

**Дисперсною системою** називається таке середовище, в якому у вигляді дуже дрібних частинок перебуває інша речовина. Властивості дисперсних систем, насамперед стабільність, залежать від розмірів частинок. Якщо подрібнена речовина доведена до розмірів менше, ніж  $1 \cdot 10^{-6}$  м, така високо-дисперсна система дуже стійка й не розкладається навіть протягом тривалого часу.

До дисперсних систем належать розчини. Будь-який розчин складається з розчиненої речовини й розчинника.

Умовно вважають розчинником речовину, яка є у надмірній кількості.

Залежно від розміру частинок розчиненої речовини розрізняють істинні та колоїдні розчини. *Розчини* називають істинними, коли розчинена речовина перебуває в них в іонізованому стані. В іонному розчині за принципом електронейтральності завжди містяться рівні кількості еквівалентів катіонів та аніонів. За природних умов іонні розчини звичайно утворюються при розчиненні простих солей.

*Розчини*, в яких речовина перебуває не в іонізованому стані, а у вигляді груп молекул («колоїдних частинок»), називаються **колоїдними**. Частинки таких розчинів мають розміри в межах  $10^{-10} - 2 \cdot 10^{-8}$  м. У стійких колоїдних розчинах здебільшого частинки несуть електричні заряди, різні за величиною, але однакові за знаком. Колоїдні розчини називають **золями**. Золі здатні переходити в **гелі**, тобто перетворюватися на драглистоподібні маси в результаті укрупнення колоїдних частинок (процес коагуляції).

Колоїдні розчини бувають органічними й неорганічними. Навіть такий сильний електроліт, як NaCl утворює колоїдний розчин у бензолі. Колоїдний стан характерний для речовин з малою молекулярною розчинністю. Найімовірніше існування колоїдів у природних водних розчинах: гідроксидів слабких катіонів; слабких електролітів, утворених слабкими катіонами й аніонами слабких кислот; малодисоційованих основних солей слабких металів; сульфідів тощо.

Виникненню колоїдів у природних водах сприяють слабкокисле і слабколужне середовища, дуже низька чи, навпаки, висока концентрація розчину, підвищена температура, наявність вільного кисню й особливо вугільної кислоти. Неорганічні колоїдні розчини утворюються переважно при гідролітичному розчиненні різних силікатів, що при гідролізі виділяють основи (лужні та лужноземельні метали), які й дають початок істинним розчинам.

## 1.5. Розбавлення

*Розбавленими розчинами* вважаються такі, в яких концентрація розчиненої речовини мала, внаслідок чого можна знехтувати взаємодією розчинених частинок. До розбавлених розчинів належать суміші газів, деякі розчини неелектролітів.

Неелектроліти не дисоціюють на іони у воді; відсутні іони і в розчинах неполярних газів, тому механізм утворення зазначених розчинів має багато спільного.

Розбавлені розчини неелектролітів підлягають *законам Рауля*, відповідно до яких встановлюються прості співвідношення між тиском пари кожного компонента розчину, значеннями його температур замерзання, кипіння та концентрацією певної речовини. Рауль виявив, що властивості розбавлених розчинів змінюються прямо пропорційно концентрації розчиненої речовини.

Існує аналогія між станами речовини газоподібним і в розбавленому розчині: завдяки дифузії частинок речовини заповнюється весь наданий їй об'єм.

У випадку одnobічної дифузії крізь напівпроникну перегородку вільно проходять лише молекули води, а розчинена речовина не проникає. Такий механізм називають *осмосом*. Гідростатичний тиск, який треба прикласти, щоб затримати осмос, називається *осмотичним тиском*; він залежить від концентрації розчину та його температури, проте не залежить від природи розчиненої речовини та розчинника.

Досліджуючи це явище, Вант-Гофф виявив залежність осмотичного тиску від концентрації й температури розчину

$$P = CRT, \quad (1.8)$$

де  $C$  – концентрація розчину;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура розчину.

У природі існують речовини, властивості розчинів яких сильно відхиляються від законів Рауля, Вант-Гоффа. До них належать солі, кислоти й луги, які мають осмотичний тиск, тиск пари, температури кипіння та замерзання завжди більшими, ніж має бути відповідно до концентрації розчинів. Вант-Гофф, щоб поширити рівняння на розчини з «ненормальним» осмотичним тиском, ввів поправочний

коефіцієнт  $i$  (ізотонічний), який показує, у скільки разів осмотичний тиск даного розчину більший від «нормального»:

$$P = iCRT, \quad (1.9)$$

За експериментами коефіцієнт  $i$  при розбавленні розчину зростає, наближаючись до 2-4.

Розчини, які утворюються при розчиненні солей, кислот та основ, проводять електричний струм, а молекулярні розчини струм не проводять. Речовини, водні розчини яких проводять електричний струм, називаються *електролітами*. Електроліти поділяються на дисоційовані та асоційовані.

*Дисоційовані розчини* – аніони та катіони перебувають винятково у простій формі. Сильними електролітами вважаються солі NaCl, KCl та інші мінеральні кислоти, основи лужних і лужноземельних металів. У водних розчинах (переважно розведених) вони повністю дисоціюють на іони.

*Асоційовані електроліти* поділяються на слабкі електроліти та іонні пари. До слабких електролітів належать сполуки, які існують у розчині у вигляді недисоційованих молекул та іонів. Це майже всі органічні кислоти, деякі мінеральні кислоти ( $H_2S$ ,  $H_2SiO_3$  та ін.), багато основ металів, рідше – неорганічні солі. До слабких електролітів належить і вода.

Протилежно заряджені іони, які утворюються в результаті електростатичної взаємодії, утворюють іонні пари. Процес асоціації виникає внаслідок збільшення концентрації розчину, коли між іонами зростає електростатичне притягання. Іонні пари бувають нейтральними ( $[MgSO_4]^0$ ,  $[CaCO_3]^0$ ) або несуть заряд ( $[CaHCO_3]^+$  тощо). До утворення іонних пар схильні карбонатні, кальцієві, магнієві іони, менше – калій, хлор і найслабкіше – натрій.

Дійсний стан поширених у природних водах аніонів –  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , катіонів –  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  і  $Na^+$  здебільшого залежить від концентрації розчину. В розбавлених розчинах вони присутні в простій іонній формі. В міру зростання концентрації спостерігається посилення взаємодії іонів і утворення іонних пар, що може приводити до виникнення комплексних сполук у концентрованих розчинах. Розчини



неелектролітів складаються з незаряджених частинок, переважно молекулярних розчинів. Розпад електролітів на іони під дією розчинника називається **електролітичною дисоціацією, або іонізацією**. Можна виділити три основні положення теорії електролітичної дисоціації:

1) всі електроліти дисоціюють у розчинах на позитивно і негативно заряджені іони;

2). під впливом електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до катода і називаються катіонами, а негативно заряджені – до анода називаються аніонами;

3) процес дисоціації зворотний: паралельно з розпадом молекул на іони (дисоціацією) йде процес сполучення іонів у молекули (моляризація).

Згідно з останнім положенням у рівняннях електролітичної дисоціації замінюють знак рівності знаком зворотності. У розчинах електролітів поряд з іонами присутні молекули.

Якщо швидкість дисоціації в міру розпаду молекул зменшується, то швидкість зворотного процесу – моляризації – зростає. Поступово швидкості обох процесів зрівнюються. Потім настає стан рівноваги, за якого відносна кількість недисоційованих молекул та іонів залишається постійною.

Відношення кількості дисоційованих молекул до загальної кількості молекул називається **ступенем дисоціації електроліту**. Не всі електроліти мають однакову здатність до дисоціації: деякі повністю розпадаються на іони, інші частково і різною мірою.

Вприродних водах, на відміну від ідеальних розчинів, при розрахунках стану системи користуються не фактичними концентраціями складових елементів, а їхніми активностями, оскільки, крім речовин, які входять до рівноважної системи, присутні й інші, що беруть участь в реакціях поза межами системи. **Активність** – це умовна ефективна концентрація елемента системи, коли починається його хімічна дія при реальних реакціях.

Активність іона  $a$  дорівнює його концентрації  $C$ , помноженій на коефіцієнт активності  $f$ :  $a = f C$ . Активність  $a$  завжди менша за аналітичну концентрацію  $C$ .

Коефіцієнт активності  $f$  визначає активну частину іонів у розчині, яка може вступати в реакцію:

$$f = C_a / C, \quad (1.10)$$

де  $C_a$  – активна концентрація іона;  $C$  – аналітична концентрація іона. В концентрованих розчинах  $f < 1$ .

Для того щоб перейти від концентрації до активності, і навпаки, необхідно знайти значення коефіцієнтів активності іонів, які залежать від інтенсивності загального силового поля, створюваного іонами в розчині. Така інтенсивність вимірюється іонною силою й визначається як напівсума добутків молярних концентрацій усіх іонів у розчині на квадрат їх заряду:

$$\mu = 0,5 \sum C_i z^2, \quad (1.11)$$

де  $C$  – молярна концентрація іона;  $z$  – заряд іона (валентність).

Коефіцієнти активності індивідуальних іонів обчислюють за формулою Дебая–Хюккеля:

$$\lg f = \frac{-Az^2 \sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} + C\mu, \quad (1.12)$$

де  $z$  – валентність іона, для якого обчислюється коефіцієнт активності;  $a$  – ефективний діаметр іона;  $A$  і  $B$  – константи, які характеризують розчинник при даній температурі й тиску;  $C$  – константа, яка залежить від діелектричної сталості, ступеня гідратації та інших факторів;  $\mu$  – іонна сила розчину.

## 1.6. Адсорбція

*Сорбцією* називається процес вибіркового поглинання рідких і газоподібних речовин твердою та рідкою фазами. Причиною виникнення сорбції є фізичні та хімічні процеси, які трапляються на межі поділу фаз. Тому сорбція тим більша, чим більшу поверхню має тверда фаза.

*Адсорбцією* називається змінення вмісту даного компонента в поверхневому шарі речовини порівняно з вмістом його у внутрішніх шарах. Адсорбція має спонтанний характер, виникає на поверхні поділу двох фаз, де завжди надлишкова поверхнева енергія, зумовлена особливим розташуванням молекул у поверхневому шарі.

Розрізняють *молекулярну адсорбцію*, коли поряд із молекулами розчиненої речовини адсорбуються й молекули розчинника, та *іонно-молекулярну адсорбцію*, коли трапляється вибіркове поглинання іонів одного з елементів електроліту, що супроводжується одночасним витисненням інших іонів того ж знака з поверхні адсорбенту. Речовина, на поверхні якої трапляється адсорбція, називається *адсорбентом*, а речовина, яка поглинається, – *адсорбатом*. Обмінні іони, скупчені на поверхні адсорбенту, називаються *ввібраним комплексом*. Розчинення адсорбату в адсорбенті, тобто перехід його з поверхні всередину останнього, називається *абсорбцією*.

Глинисті мінерали є найпоширенішим природним адсорбентом. наявність адсорбованих іонів у породах пов'язана зі здатністю твердих тіл до сорбції.

Розрізняють фізичну та хімічну сорбції. *Фізична сорбція* зумовлена електростатичними силами, за яких речовина, яка сорбується, зберігає хімічну індивідуальність. При *хімічній (хемосорбції)* взаємодія між сорбентом і речовиною, яка сорбується, супроводжується хімічною реакцією, в результаті утворюється поверхневий хімічний зв'язок між ними. Фізична сорбція має зворотний характер, звичайно супроводжується процесом десорбції. Хімічна сорбція здебільшого незворотна. Дослідження адсорбційних процесів свідчать, що перехідні метали сорбуються добре на оксидах і гідроксидах (особливо алюмінію, заліза, марганцю) при високих рН, а при низьких рН адсорбція майже відсутня. Було виявлено для кожного катіона і субстрату досить вузький діапазон рН, в якому спостерігається перехід від майже повної відсутності адсорбції до її майже повного здійснення.

Адсорбційна здатність гірських порід переважно пов'язана з наявністю в них колоїдних частинок, оскільки частинки більших розмірів практично не беруть участі в процесах поглинання і хімічно малоактивні.

Чим менша енергія гідратації іона, тим більша його здатність до статичної сорбції. Виходячи з цього позитивні одновалентні іони утворюють ряд:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ;

двовалентні іони –  $Ba^{2+} > Sr^{2+}Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ; одновалентні негативні іони –  $I^{-} > Br^{-} > Cl^{-} > F^{-} > OH^{-}$  тощо. Вони мають схильність до адсорбції, пропорційну заряду іона та його радіуса.

Таку адсорбцію мають породи з великою питомою поверхнею – глинисті породи, доломіти. Наприклад, велика площа поверхні у водних оксидів марганцю й заліза у сукупності з надзвичайною тонкозернистістю забезпечує їх використання при очищенні стічних вод.

Різновидом сорбційних процесів є *іонний обмін*. Якщо на поверхні породи (адсорбенту), яка міститься в розчині електроліту, є комплекс поглинутих катіонів, виникає обмін між іонами розчину і ввібраного комплексу. Іонний обмін є спонтанним процесом, який триває до встановлення рівноваги. Завдяки іонному обміну природні води втрачають деякі катіони і набувають інших, тобто трапляються якісні зміни складу води при стабільності її концентрації. Іонний обмін підлягає закону діючих мас і протікає еквівалентних кількостях. Зі збільшенням концентрації іонів у розчині зростає іонний обмін.

### ***Контрольні питання***

1. Чим зумовлюється дипольний момент молекул води?
2. Назвіть основні типи хімічних зв'язків.
3. Що таке дипольний момент?
4. У чому полягає сутність явища орієнтаційної поляризації?
5. Назвіть основні фізичні властивості води.
6. Що таке електролітична дисоціація?
7. Назвіть основні положення теорії електричної дисоціації.
8. Що таке активність іона і коефіцієнт активності?
9. Поясніть сутність процесів сорбції й адсорбції.
10. Що таке іонний обмін?

## 2. УМОВИ ФОРМУВАННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД

Фактори, які зумовлюють формування хімічного складу природних вод, можуть бути прямими та опосередкованими, або головними та другорядними. *Прямі фактори* – ті, що безпосередньо впливають на склад води, гідрохімічний тип (грунти, гірські породи); *опосередковані* – ті, що діють опосередковано, тобто через прямі фактори (наприклад, рельєф).

За характером впливу фактори, які зумовлюють формування хімічного складу природних вод, поділяються на такі групи: 1) фізико-географічні (рельєф, клімат, вивітрювання, ґрунтовий покрив); 2) геологічні (склад гірських порід, тектонічна будова, гідрогеологічні умови); 3) фізико-хімічні (хімічні властивості елементів, кислотно-лужні та окисно-відновні умови, змішування вод і катіонний обмін); 4) біологічні (діяльність рослин і живих організмів); 5) штучні (антропогенні, техногенні) – всі фактори, пов'язані з діяльністю людини.

Умови формування природних вод залежать від взаємодії та послідовності прояву зазначених факторів, неоднакових для поверхневих і підземних вод. Наприклад, фізико-географічні та біологічні фактори переважно впливають на склад поверхневих вод і є другорядними при формуванні підземних.

### 2.1. Фізико-географічні фактори

**Рельєф** належить до опосередкованих факторів, впливає на умови водообміну, від яких залежать мінералізація та хімічний склад природних вод. Ступінь розчленованості рельєфу зумовлює розміри поверхневого стоку й дренажність підземних вод.

**Клімат** передусім зумовлює метеорологічні фактори, від яких залежить водний режим поверхневих і підземних вод. Основними метеорологічними елементами є атмосферні опади, температура і випаровування.

Формування хімічного складу природних вод починається в атмосфері. З усіх природних вод найшвидші зміни

мінералізації і складу спостерігаються в атмосферних опадах. Проте, незважаючи на таку мінливість, склад опадів в цілому є характерним для даної місцевості, відповідно до типу географічного ландшафту. Мінералізація атмосферних опадів переважно нижча, ніж у річках і озерних водах. Опади звичайно зменшують мінералізацію поверхневих і ґрунтових вод.

Температура повітря впливає на склад води як самосадочних озер, так і прісних поверхневих вод. В останньому випадку склад води змінюється внаслідок випадання з неї карбонату кальцію за підвищення температури. Тому влітку в умовах жаркого клімату трапляється садка кальциту в мілководних, добре прогрітих водоймах.

Хімічний склад води змінюється також під впливом низьких температур при промерзанні. В разі кристалізації льоду виділяються важкорозчинні сполуки, а в розчинах зберігаються найбільш легкорозчинні за низьких температур сполуки, до яких належать хлориди кальцію, магнію і натрію.

Випаровування є одним з важливих факторів формування мінералізації та хімічного складу поверхневих і ґрунтових вод. Найвагомим цей фактор в районах, де відношення сумарного випаровування до суми атмосферних опадів виявляється найбільшим, тобто в районах пустель, напівпустель і сухих степів. Під впливом випаровування в засоленіх поверхневих водоймах відбувається випадання солей в осад (спочатку менш, а потім більш розчинних). Води гідрокарбонатні перетворюються насамперед на сульфатні, а потім – сульфатно-хлоридні й навіть хлоридні.

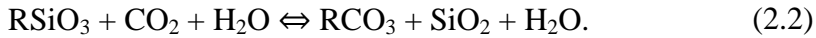
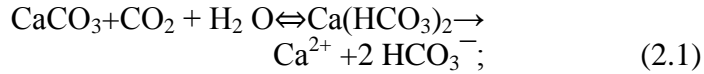
**Вивітрювання** має суттєве значення у формуванні хімічного складу природних вод. Розрізняють фізичне, хімічне та біологічне вивітрювання гірських порід. На склад вод суттєво впливають два останні види вивітрювання.

Хімічне вивітрювання гірських порід складається з процесів розчинення, гідролізу, гідратації й окиснення. Ці процеси екзотермічні, тобто протікають з виділенням тепла.

Хімічне вивітрювання поділяється на вуглекислотне й сірчаноокислотне. Інтенсивність вуглекислотного вивітрювання визначається концентрацією  $\text{CO}_2$  у водах. Проте з породою

взаємодіє лише частина діоксиду вуглецю, яка називається агресивною, тобто є надлишковою відносно до рівноважного вмісту кальцію.

Вуглекислотне вивітрювання описується за схемою:



Якщо вуглекислотне вивітрювання руйнує кальцієвий силікат, то, як свідчить друга реакція, утворюється слаботорозчинний  $\text{CaCO}_3$ , а під дією подальшого процесу вуглекислотного вивітрювання утворюється більш розчинна сполука кальцію згідно з першою реакцією.

При сірчаноокислотному вивітрюванні важливим компонентом є сірчана кислота, яка утворюється за окиснення сульфідів.

Сірчаноокислотне вивітрювання має таку схему:



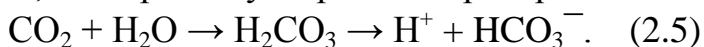
Завдяки спорадичному поширенню сульфідів у гірських породах сірчаноокислотне вивітрювання інтенсивно виявляється місцями, у зонах сульфідного оруденіння. Особливістю вод цієї зони є сильна кислотність і високий вміст важких металів.

Біологічне вивітрювання найбільш інтенсивне там, де кількість атмосферних опадів перевищує випаровуваність, а температура досить велика. Утворюється висока концентрація організмів, які виділяють органічні кислоти, що активно сприяють перетворенню кристалічних ґраток мінералів. Гумусові кислоти надають воді агресивності до гірських порід.

**Ґрунти** збагачують воду іонами, газами, органічними речовинами. Вплив ґрунтового покриву на формування вод подвійний: з одного боку, ґрунти можуть збільшувати мінералізацію атмосферних опадів, які фільтруються крізь них, а з іншого – змінювати хімічний склад ґрунтових вод, що вступають з ґрунтами у взаємодію. Кількісно це визначається

типом ґрунтів. Якщо вода просочується крізь бідні на солі торф'янисто-тундрові чи болотні ґрунти, вона збагачується на органічні речовини і лише малою мірою – іонами. Подібне спостерігається й у підзолистих ґрунтах. Значно більшу кількість солей віддають у воду чорноземи й каштанові ґрунти. Найсильніше впливають на мінералізацію вод, які фільтруються, солончакові ґрунти.

Під час просочування води крізь ґрунт в результаті окиснення органічної речовини змінюється також і склад розчинених газів. Вміст кисню при цьому зменшується, а кількість  $\text{CO}_2$  відповідно зростає. Діоксид вуглецю, що виділяється, є джерелом утворення гідрокарбонатних іонів:



При взаємодії ґрунтових вод з ґрунтами, крім вилуговування солей, змінюється склад води внаслідок іонного обміну, процесів мінералоутворення чи заміщення мінералів, які вже є в ґрунті поряд з іншими. Інтенсивність перетворення залежить від типу ґрунту, вмісту в ньому колоїдів, здатних адсорбувати іони, а також обмінювати поглинуті іони водних розчинів. Вбирні комплекси ґрунтів розрізняються за своїм характером. Ґрунти середніх широт, наприклад, чорноземи, звичайно мають у складі вбирного комплексу на першому місці кальцій, на другому – магній. У меншій кількості присутні інші катіони. Ґрунти північних широт сильно вилужені, до вбирного комплексу поряд з натрієм, кальцієм і магнієм входять іони водню.

## 2.2. Геологічні фактори

Гірські породи є провідним фактором формування мінералізації та хімічного складу природних вод. Головними розчинними мінералами, які переважно зумовлюють склад природних вод, є галіт  $\text{NaCl}$ , гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$ , доломіт  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Такі добре розчинні мінерали, як мірабіліт, астраханіт, глауберит, мають локальне поширення. Залягаючи на глибині, кам'яна сіль збагачує води на хлориди натрію. Мінералізація в цьому випадку різко підвищується. Хлоридні натрієві високомінералізовані води й розсоли



трапляються в багатьох районах земної кулі, їх розвиток збігається з поширенням соленосних фацій, при вилуговуванні яких вони утворюються.

Наявність у надрах гіпсомістких фацій є причиною виникнення сульфатних кальцієвих вод, мінералізація яких становить близько 2-3 г/дм<sup>3</sup>, що визначається розчинністю гіпсу. Гідрокарбонатні кальцієві води частіше утворюються при розчиненні карбонатів кальцію, досить поширених у природі (вапняки, вапняковий цемент у пісковиках, вапнякові ґрунти тощо). За відсутності діоксиду вуглецю розчинність CaCO<sub>3</sub> в нормальних умовах становить лише 13 мг/дм<sup>3</sup>. Розчинність карбонатів лужних металів різко зростає за наявності у воді CO<sub>2</sub>, а в разі великої кількості діоксиду вуглецю розчинність CaCO<sub>3</sub> може перевищувати 1 г/дм<sup>3</sup> (вуглекислі мінеральні води).

Гідрокарбонатні магнієві води є винятком серед осадових порід, що зумовлено рідкісністю мінералів відповідного складу. Магнезіальні води утворюються шляхом вуглекислотного вивітрювання багатих на магній вивержених порід (перидити, габро, дуніти). У звичайних умовах їх мінералізація не перевищує 0,5-0,6 г/дм<sup>3</sup>.

Гідрокарбонатні натрієві (содові) води (НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> + Ca<sup>2+</sup>) найчастіше формуються за вивітрювання масивно-кристалічних осадових порід, які містять натрій. Аніони НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>, виникаючи при розчиненні у воді CO<sub>2</sub>, мають здебільшого біохімічне і частково повітряне походження. Поява іонів натрію сполученні з гідрокарбонатами спостерігається за вивітрювання натрієвих польових шпатів тощо.

### 2.3. Фізико-хімічні фактори

**Хімічні властивості елементів.** Наявність у природній воді будь-якого елемента зумовлюється не тільки його загальним вмістом у породах і ґрунтах, а й міграційною здатністю (здатністю переміщуватися), яка залежить від фізико-хімічних констант даного іона та умов середовища. Сполучення внутрішніх і зовнішніх факторів і визначає поведінку хімічних елементів природних водах. До *внутрішніх факторів* належать

такі характеристики елементів: валентність, іонні радіуси, іонні потенціали; до *зовнішніх* – енергетика Землі, склад атмосфери, біогенні умови й клімат.

Поведінка іонів у водних розчинах залежить від валентності та іонних радіусів: чим більша валентність для багатьох металів, тим менш розчинні сполуки вони утворюють і, відповідно, нижча їх міграційна здатність. Одновалентні лужні метали переважно утворюють легкорозчинні сполуки ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), двовалентні лужноземельні – менш розчинні ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ). Ще менш розчинні сполуки тривалентних металів ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Проте існують і винятки, такі, наприклад, як  $\text{MgSO}_4$  – добре розчинна сіль, а  $\text{AgCl}$  розчиняється погано. Різновалентні іони одного елемента характеризуються різною рухливістю у водному середовищі. Рухливість гідратованих іонів тим більша, чим більші іонний радіус і валентність. Згідно з цим найвища міграційна здатність має бути в іонів:  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Проте залежно від характеру середовища рухливість іонів значно змінюється. Наприклад, нітрати ( $\text{NO}_3^-$ ) в результаті засвоєння їх рослинами і процесів денітрифікації найчастіше повністю затримуються у процесі руху. Лише в специфічних умовах вони накопичуються у ґрунтових водах. Рухливість калію значно нижча, ніж кальцію й магнію внаслідок поглинання його рослинами і тваринами. Міграційна здатність елементів залежить значною мірою від рН, при якому відбувається випадання гідроксидів. Багато хімічних елементів рухливі широкому діапазоні рН і можуть інтенсивно мігрувати як у кислому, так і в лужному середовищах (натрій, калій, цезій, літій, рубідій, фтор, бром, йод та ін.). У розбавлених розчинах осадження починається при більш високих рН.

**Окисно-відновні процеси** мають суттєвий вплив на міграційну здатність елементів, їх розсіювання та концентрацію. Розрізняють окиснювальні та відновлювальні умови. Всі **окиснювальні умови** характеризуються наявністю у водах вільного кисню атмосфери. Крім кисню, окисниками можуть бути елементи, що мають високі ступені окиснення, такі як  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та ін., а також азотна кислота та її

солі, концентрована сірчана кислота, хлорна і бромна вода та інші хімічні елементи, здатні приймати електрони. Отже, головним критерієм окиснювальних умов є наявність вільного кисню у водах. За його нестачею таким показником є тривалентне залізо.

В підземних водах на певній глибині утворюється «киснева поверхня», нижче якої вода не містить вільного кисню. Глибина залягання цієї поверхні в умовах інтенсивного та тривалого водообміну в породах, які не містять органічних речовин (нафту, вугілля тощо), досягає сотень метрів, а в окремих випадках – глибини 1 км і більше від рівня підземних вод.

У *відновлювальних умовах* кисню немає, а з'являються такі гази, як  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Важливими агентами відновних реакцій у природних водах є мікроорганізми, які розкладають органічну речовину. В умовах відновлювального середовища тривалентне залізо і чотиривалентний марганець переходять до двовалентної форми, сульфати переходять у сульфіді. Наявність у водах  $\text{H}_2\text{S}$  призводить до осадження металів, які утворюють нерозчинні сульфіді, тобто  $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  тощо. Лужні та лужноземельні метали (Na, K, Ca, Mg) легко втрачають валентні електрони й переходять у стан позитивно заряджених катіонів, тому вони є також сильними відновниками. Вони розкладають воду, виділяючи з неї водень. Отже, одним з головних критеріїв відновлювальних умов є двовалентне залізо та відсутність кисню.

Здатність до окиснення й відновлення характеризується *окисно-відновним потенціалом* (Eh) атомів та іонів, що вимірюється у вольтах, стосовно стандартної окисно-відновної реакції, потенціал якої дорівнює нулю. Такою реакцією вважають перехід водню з газоподібного стану до стану іона ( $\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$ ). Наприклад, при окисненні іон гідроксиду заліза  $\text{Fe}^{2+}$  переходить в  $\text{Fe}^{3+}$ , віддаючи власний електрон. При цьому розчин гідроксиду заліза  $\text{Fe}^{3+}$  матиме вищий електричний потенціал, ніж розчин гідроксиду заліза  $\text{Fe}^{2+}$ .

Eh може бути негативним або позитивним. У першому випадку це означає, що дана система є більш окиснювальною порівняно зі стандартною водневою системою, у другому –

вона належить до більш відновлювальної системи, ніж стандартна.

В природних водах Eh буває від +700 до -500 мВ. Поверхневі та ґрунтові води, які містять вільний кисень, мають вузький інтервал Eh – від +150 до +700 мВ. Тріщинно-ґрунтові води вивержених порід на глибині 250-300 м мають Eh більше за 0. Підземні води нафтових родовищ мають Eh значно нижче за 0 (до -500 мВ). За таких умов розвиваються процеси відновлювання  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  та ін.

**Гідроліз солей.** Багато речовин вступають у реакцію обмінного розкладання, яка називається гідролізом, при якому спостерігається зрушення рівноваги дисоціації води  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  за рахунок зв'язування одного з іонів розчиненої речовини з утворенням малодисоційованого або важко-розчинного продукту. *Гідроліз* – це хімічна взаємодія іонів розчиненої солі з водою, яка супроводжується зміною реакції середовища. Внаслідок зворотності гідролізу рівновага цього процесу залежить від усіх факторів, які впливають на рівновагу іонного обміну.

Гідролізу підлягають солі слабких кислот і слабких основ. Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою, гідролізу не підлягають. Як приклад можна навести процес гідролізу хлористого магнію:



У цьому випадку зв'язується  $OH^-$ , і рівновага зсувається в бік накопичення іонів водню. Розчин стає кислим. Тому природні води, які містять великі концентрації  $MgCl_2$ , агресивні відносно до бетону (так звана магнієва агресія).

Властивість кислот і основ віддавати іони  $H^+$  і  $OH^-$  характеризується константами дисоціації. Кислоти, розташовані у послідовності стосовно їхньої здатності знижувати рН природних вод, наведені в табл. 2.1. Аналогічно розташовані константи дисоціації основ за здатністю підвищувати рН природних вод (табл. 2.2).

**Таблиця 2.1. Константи дисоціації кислот**

Кислота	$K_{\text{дис}}$	Кислота	$K_{\text{дис}}$	Кислота	$K_{\text{дис}}$	Кислота	$K_{\text{дис}}$
HCl	$1 \cdot 10^7$	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	$6 \cdot 10^{-3}$	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,5 \cdot 10^{-7}$	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$6 \cdot 10^{-10}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	H <sub>2</sub> S	$6 \cdot 10^{-8}$	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	$2,2 \cdot 10^{-10}$

**Таблиця 2.2. Константи дисоціації основ**

Основа	$K_{\text{дис}}$	Основа	$K_{\text{дис}}$	Основа	$K_{\text{дис}}$
NaOH	5,9	Ca(OH) <sub>2</sub>	$4,3 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-4}$
LiOH	$6,75 \cdot 10^{-1}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3}$	NH <sub>4</sub> OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$

За наявності у воді іонів деяких лужних металів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) та аніонів слабких кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{HSiO}_4^-$ ) виникає гідроліз цих аніонів, що призводить до розкладання води і зв'язування іона  $\text{H}^+$  у сполуку, яка слабо дисоціює. Активність іона  $\text{OH}^-$  стає більшою, ніж активність  $\text{H}^+$ . Отже, інтенсивність зростання рН у реакціях гідролізу збільшується зі зменшенням константи дисоціації кислоти.

Оскільки в природних водах серед аніонів слабких кислот переважає іон  $\text{HCO}_3^-$ , то вважається, що лужність природних вод зумовлюється здебільшого гідролізом карбонатних іонів.

У формуванні кислотно-лужних умов велике значення має також гідроліз катіонів. За наявності у воді аніонів сильних кислот і елементів з низькими константами дисоціації гідроксидів або комплексних сполук трапляється зв'язування іона  $\text{OH}^-$ . Активність іона  $\text{H}^+$  стає більшою за активність  $\text{OH}^-$ , і зменшується рН розчину. Отже, зменшення рН у реакціях гідролізу катіонів тим сильнішим, чим менша константа дисоціації основи.

Реакції гідролізу важливі при формуванні іонно-сольового складу природних вод – вони спричиняють розкладання складних породоутворювальних мінералів і перетворення їх на менш розчинні (переважно глинисті) сполуки шляхом заміщення катіонів породи на водневий іон води.

**Змішування вод** – це один з найпоширеніших у природі процесів, який швидко протікає й охоплює одночасно дуже великі об'єми вод, що взаємодіють. Вперше детальні дослідження змішування підземних вод виконав у 1909 р. О.М.Огільві, потім у 1925 р. – В.П.Шишокін, який запропонував аналітичне рівняння цього процесу як прямолінійного:

$$y = ax + b, \quad (2.7)$$

де  $x$  і  $y$  – вміст двох складових частин у даному об'ємі води;  $a$  і  $b$  – постійні параметри, загальні для даної пари частин.

Подальші дослідження свідчать, що висновки стосовно опису процесу змішування рівнянням прямої лінії достовірні лише у вузьких межах. Ймовірно причиною відхилення цього

процесу від прямолінійного закону є осадження солі з розчинів, які змішуються.

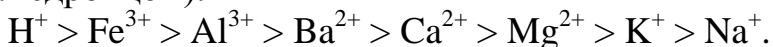
Характер взаємодії визначається мінералізацією й хімічним складом вод, які змішуються. Так, інтенсивне випадання осаду трапляється при змішуванні вод, які містять несумісні солі-антагоністи, наприклад,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  і  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{CaCl}_2$ . В результаті реакцій формується вода нового складу, відмінного від початкового.

У річках й озерах явище змішування поширене внаслідок випадання приток з різним хімічним складом вод, а також за рахунок живлення підземними водами, а також внаслідок скидання стічних вод. Тому склад води цих водних об'єктів не скрізь однаковий.

**Катіонний обмін** є результатом взаємодії, з одного боку, дрібнодисперсної (глинистої) частини гірських порід, а з іншого – водного розчину. Через це він впливає як на фізичні властивості породи, так і на хімічний склад води.

Інтенсивність катіонного обміну залежить від багатьох факторів, головними з яких є ступінь дисперсності породи, природа катіонів, що обмінюються, рН середовища, концентрація електролітів у розчині. Звичайно, чим вища дисперсність породи, тим більша здатність її до обміну. Тому вплив катіонного обміну на хімічний склад відзначається в глинах і глинистих породах.

Вивчення обмінних реакцій свідчить, що поглинання катіонів за інших однакових умов залежить від їх валентності, тобто чим вища валентність, тим сильніше вони поглинаються й утримуються породою. Якщо ж катіони мають однакову валентність, поглинання зростає за відносною атомною масою. За енергією обміну катіони розташовуються в такому порядку (за К.К.Гедройцом):



Надзвичайна роль у реакціях катіонного обміну належить водню. Його енергія обміну не тільки вища, ніж в одновалентних, а й у двовалентних катіонів.

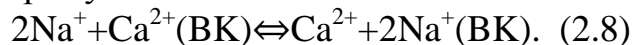
Якщо, наприклад, кальцієва вода циркулює серед порід, у вбирному комплексі яких міститься натрій, то кальцій, який має

більшу енергію обміну, активно витіснятиме натрій з породи, посідаючи його місце. Внаслідок зворотності ця реакція не дійде до кінця, проте в результаті іони натрію досягнуть в розчині домінуючого значення й вода з кальцієвої стане натрієвою.

Впливає на поглинання катіонів і реакція середовища. Чим більше водневих іонів у воді (чим менше рН), тим сильніше вони перешкоджають проникненню інших катіонів до колоїдного комплексу. Обмінна властивість ґрунту підвищується при збільшенні рН розчину, з яким ґрунт перебуває в рівновазі. Зокрема, при зростанні рН середовища від 6 до 11 обмін може зростати у 2-3 рази.

Спостереження свідчать, що також зі збільшенням концентрації елементів обмінна властивість зростає. Наприклад, якщо концентрація натрію достатньо висока, то частина іонів кальцію з вбирного комплексу буде витіснена іонами натрію.

Відповідно між вбирним комплексом породи й взаємодійним з ним іонним складом води встановлюватиметься рухлива рівновага, за якої кількість поглинутих катіонів залежить як від адсорбційної здатності, так і від концентрації. Таку рівновагу іонного складу води з вбирним комплексом (ВК) породи зображують схемою:



Рівновага зсувається вправо при збільшенні концентрації іонів  $\text{Na}^+$  і вліво – при її зменшенні чи збільшенні вмісту іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

Розрізняють дві категорії катіонів у гірських породах: ті, що легко переходять у розчин і здатні брати участь у реакціях (обмінні катіони), та сильно закріплені в кристалічних ґратках мінералів, які важко переходять у розчин внаслідок руйнування ґраток при вивітрюванні (необмінні катіони). В природних водах обмін переважно катіонний, а не аніонний. Пояснюється це тим, що колоїдний склад порід і ґрунтів утворюється здебільшого з  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та інших негативно заряджених міцел, завдяки чому вони поглинають заряджені катіони.



Процеси катіонного обміну інтенсивні в ґрунтових водах у глинистих, суглинкових і супіщаних породах, тобто в тих, що містять колоїди. За таких умов виникають сульфатні натрієві і гідрокарбонаті натрієві води.

#### 2.4. Біологічні фактори

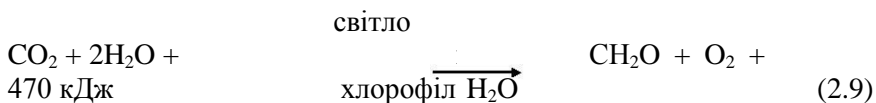
До цих факторів належать життєдіяльність рослин і тваринних організмів. Вони зумовлюють біогенну метаморфізацію природних вод, збагачують деяких випадках води на мікрокомпоненти. Вибіркова здатність рослин накопичувати хімічні елементи полягає в тому, що окремі види рослин вбирають з розчину і накопичують у своїх тканинах надзвичайну кількість хімічних елементів.

Серед рослин є так звана група фреатофітів, найбільш пов'язана з ґрунтовими водами. До неї належать осока, очерет, а також ціла низка видів деревної рослинності й кущів. Усі види фреатофітів мають добре розвинену кореневу систему, яка заглиблюється до 20-30 м.

До групи фреатофітів належать соленакопичувальні види рослин – галофіти, які мають здатність накопичення іонів натрію і хлору. Якщо, наприклад, кермек і полин ростуть на одному й тому ж ґрунті, то кермек вбирає переважно сульфати, а полин – хлориди.

Рослинність впливає на характер ґрунтових реакцій. Так, хвойні ліси сприяють збільшенню кислотності завдяки кислим властивостям їх органічних залишків (рН водної витяжки з хвої дорівнює 4). Трав'яниста рослинність, навпаки, сприяє накопиченню основ у ґрунтових розчинах.

Водні рослини змінюють газовий та хімічний склад водойм. У процесі *фотосинтезу* води збагачуються киснем, зменшується і концентрація  $\text{CO}_2$ , який поглинається при цьому. Крім того, таким чином у водоймах створюється органічна речовина (первинна продукція):



У цьому рівнянні  $\text{CH}_2\text{O}$  символізує вуглеводи. В цілому ж фотосинтез – досить складний багатоступінчастий процес, який включає сукупність фотохімічних і біохімічних процесів.

Отже, в результаті життєдіяльності рослин водойми збагачуються на органічну речовину, необхідну для життєдіяльності тваринних організмів. Крім того, акумулюється хімічна енергія, яка створює умови для протікання багатьох хімічних реакцій. Мікроорганізми, особливо важливі в процесах метаморфізації хімічного складу природних вод, розвиваються як у поверхневих, так і в підземних водах, що залягають на глибині 1000 м і більше, при температурі від кількох градусів нижче нуля до  $85\text{-}90^\circ\text{C}$ . Діапазон мінералізації вод, придатних для мікроорганізмів, також широкий – галофільні бактерії існують в солоних водах. Однак високі мінералізація і температура пригнічують діяльність бактерій.

Бактерії бувають *аеробні та анаеробні*. Перші живуть і розвиваються лише за наявності вільного кисню, який використовується для дихання, другі – в разі його нестачі, а необхідний для них кисень беруть з органічних сполук (наприклад, вуглеводів) чи з мінеральних солей – нітритів, сульфатів тощо.

Аеробні умови характерні для поверхневих вод суші, для річкових і озерних водойм і неглибоких морів. Анаеробна бактеріальна діяльність трапляється в застійних водних басейнах – болотах, лиманах, на дні глибоких морів і в товщі осадових порід нижче зони аерації.

І поверхневих і підземних водах виявлено різні групи бактерій: десульфуючі, сульфатредукувальні бактерії, амоніфікатори, денітрифікатори й багато інших. Десульфуючі бактерії належать до числа анаеробних організмів сприяють відновленню сульфатів та утворенню сірководню. Десульфування приводить до того, що з води зникають сульфатні іони, з'являються  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$ , змінюється хімічний тип води:



Десульфування сульфатних натрієвих вод сприяє утворенню карбонатних натрієвих (содових вод).

У поверхневих водах можуть протікати процеси, в результаті яких  $\text{H}_2\text{S}$  окиснюється до  $\text{S}_2$  сіркобактеріями:

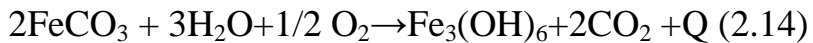


Амоніфікатори – бактерії, які спричиняють виникнення аміаку за рахунок розкладу органічних речовин, що містять у своєму складі білок. Нітрифікатори окиснюють аміак до нітритів і нітратів.

Денітрифікатори розкладають нітрити і нітрати з виділенням вільного азоту:

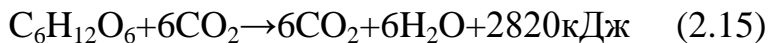


Впливають на хімічний склад природних вод і залізобактерії. Вони здатні відкладати гідроксид заліза (гідрогель)  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ :



Залізобактерії здатні відкладати і марганець. Мають найбільшу активність у холодних водах ( $5-10^\circ\text{C}$ ), інколи утворюють великі скупчення.

В процесі життєдіяльності мікроорганізми впливають на газовий режим водойм і хімічний склад води. При диханні мікроорганізмів поглинається кисень і виділяється діоксид вуглецю:



Це рівняння характеризує загальний баланс речовин при диханні. На противагу від фотосинтезу даний процес супроводжується утворенням молекул води.

Мікроорганізми розкладають у водоймах залишки відмерлих рослинних тваринних організмів. Такий процес може закінчуватися повним розкладом органічних речовин з утворенням простих мінеральних сполук ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  тощо). Ця діяльність мікроорганізмів важлива для природного очищення вод (процесів самоочищення).

Крім того, мікроорганізми вилучають з води різні хімічні елементи (N, P, K, C, Ca, мікроелементи).

## 2.5. Антропогенні фактори

До них належать усі фактори, які впливають на формування складу вод внаслідок діяльності людини. Антропогенні фактори ще називають *техногенними*. За характером дії вони поділяються на хімічні й фізичні. **Хімічний вплив** – це нахождення до водних об'єктів речовин зі стічними водами, з атмосфери, а також з інших джерел, що змінює природний хімічний склад вод. **Фізичний вплив** – це зміни фізичних параметрів. Обидва впливи називають антропогенним забрудненням, а речовини, які надходять при цьому, – забруднювальними. Загальним для них є способи проникнення у водні об'єкти: пряме чи розсіяне скидання стічних вод (і твердих відходів) промисловості, житлово-комунального і сільського господарства; надходження з атмосфери; при експлуатації суден; з донних відкладів тощо.

У результаті антропогенного впливу в природні води потрапляють як іони, подібні до тих, що звичайно входять до складу незабруднених вод (хлориди, сульфати, натрій тощо), так і компоненти, які в природних водах не спостерігаються (пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини, деякі важкі метали). Поширення забруднювальних речовин у прісноводних екосистемах має певні закономірності (рис. 2.1).

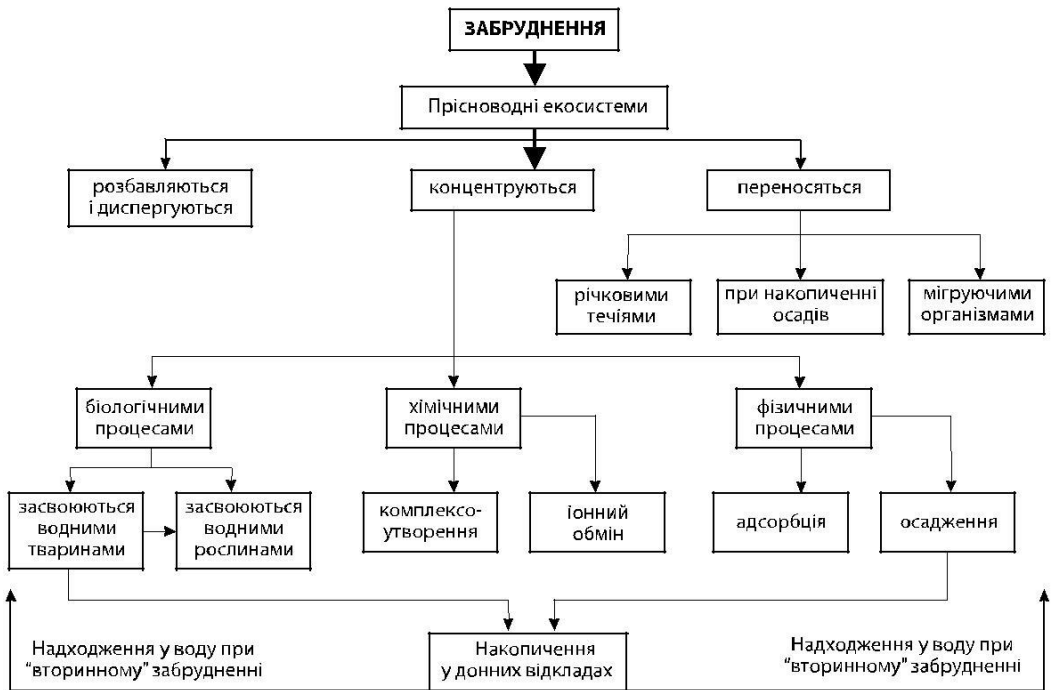
Отже, антропогенні фактори можуть спричиняти зростання (або зниження) концентрації у природних водах компонентів, присутніх у незабруднених водах; зміни спрямованості природних гідрохімічних процесів; збагачення природних вод сторонніми речовинами.

Наприклад, зміни у спрямованості гідрохімічних процесів можуть виникати через нафтову плівку, яка утворилася внаслідок аварійних скидів із суден на межі поділу повітря – вода, оскільки вона значною мірою зумовлює хімічний і біологічний цикли, зокрема стан карбонатної системи. Це також впливає на фізичні характеристики – перенесення кисню, проникнення світла, випаровування. Крім того, речовини, які

містяться у плівці, можуть бути центрами комплексоутворення з металами. При розтіканні плівки нафти поверхнею води вона утворює мультимолекулярний шар, який здатний вкрити великі поверхні. Приблизно 15 т мазуту протягом 6-7 діб розтікається вкриває поверхню близько 20 км<sup>2</sup>.

Сторонніми природним водам сполуками й елементами, які надходять внаслідок антропогенного впливу, вважають пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), деякі органічні сполуки, окремі важкі метали. Виявлено, що у природі води потрапляє більш ніж 30 мікроелементів за рахунок господарської діяльності. Найбільшу рухливість мають елементи групи молібдену, селену, урану й ванадію, якщо вони містяться у вигляді оксидів.

Рухливість залежить від рН. Наприклад, у кислому середовищі висока рухливість характерна для Mo, V, U, Se, Sr, Zn, Cu, Ni, Hg, As, Cd та ін., у лужному й нейтральному – Mg, F, Sr, Ra. Слід зазначити, що у нейтральному середовищі дуже низька рухливість у таких елементів, як Al, Ti, Sn, Ag, Te, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg. Мікроелементи природного й антропогенного походження змішуються, тому виникають труднощі при визначенні їх за генезисом у валовому вмісті мікроелементів у воді.



**Рис. 2.1. Схема розподілу забруднювальних речовин у прісноводних екосистемах (за А.М.Ніканоровим)**

## 2.6. Гідрохімічна зональність

Це лише окремий випадок прояву загального для природи закону зональності. Розрізняють два основних типи зональності: *географічну*, або *горизонтальну*, *геологічну*, або *вертикальну*. Чергування географічних зон можна простежити на поверхні Землі в напрямі з півночі на південь, а геологічних зон – у міру заглиблення в її надра. На великих висотах можна також зафіксувати зміну повітряних мас (оболонок чи зон), які відрізняються за своєю густиною і, ймовірно, за хімічним складом, тобто спостерігається вертикальна зональність.

Наочним прикладом географічної є зональність ґрунтів на земній поверхні, яку описано В.В.Докучаєвим.

Залежно від впливу на водні ресурси розрізняють аридний і гумідний клімат. **Аридний клімат (пустельний)** характеризується високими температурами і сильним випаровуванням, яке значно перевищує кількість опадів.

В аридних кліматичних умовах формуються засолені ґрунти (солончаки, солонці) і ґрунтові води високої мінералізації. Гумідний клімат, навпаки, характеризується більшою, ніж випаровуваність, кількістю опадів, які фільтруються в ґрунт, утворюючи промивний режим; надлишок вологи стікає поверхнею у вигляді річок і струмків. Ґрунти стають добре промитими, з малою кількістю розчинених солей, а ґрунтові води характеризуються помірною чи низькою мінералізацією.

Гідрохімічна зональність, крім кліматичних умов і ґрунтового покриву, зумовлюється й рослинністю.

Гідрохімічна зональність властива поверхневим і атмосферним водам, а також ґрунтовим водам, тобто першому від поверхні водоносному горизонту. Згадані природні води перебувають під безпосереднім впливом кліматичних, ґрунтових і геоботанічних факторів, тобто фізико-географічних. Провідна роль належить, безумовно, клімату.

Суть гідрохімічної зональності полягає в тому, що в напрямі з півночі на південь переважно спостерігається поступове зростання мінералізації та зміна хімічного складу природних вод, тобто змінення гідрохімічних зон. Головна причина – зміна кліматичних зон. Води аридної зони в цілому більш мінералізовані, ніж води гумідних зон. Винятком є підземні води, які залягають глибше, ніж ґрунтові, і не підлягають закону географічної зональності.

Достатньої інформації для чіткого відокремлення гідрохімічних зон атмосферних опадів поки що не існує. Проте виявлено деякі закономірності. Відомо, що більша мінералізація атмосферних опадів спостерігається в зоні недостатнього, а менша мінералізація – надлишкового зволоження. Середня мінералізація опадів на півночі Європи становить  $10 \text{ мг/дм}^3$ , а на півдні –  $60 \text{ мг/дм}^3$ . Оподи морських узбереж відрізняються підвищеною мінералізацією і хлоридним складом від атмосферних опадів північної лісової зони, дуже слабо мінералізованих із вмістом багатьох органічних речовин. Найбільшу кількість мінеральних солей мають у розчині опади аридної зони.

Гідрохімічна зональність спостерігається і в річкових водах, незважаючи на їхню динамічність і мінливість мінералізації за сезонами року. Води річок аридної зони більш мінералізовані, ніж гумідної. Середньорічна мінералізація річкових вод змінюється від десятків мг/дм<sup>3</sup> для вологих територій до тисяч мг/дм<sup>3</sup> для пустельних районів.

Уразі прояву на поверхні Землі гідрохімічних зон важливим є геологічний фактор. Насамперед впливом цього фактора пояснюється поява у північних районах невеликих солоних річок («солонючок») й озерця. Такі водойми з азональною мінералізованою водою утворюються внаслідок живлення їх солоними джерелами. Останні ж пов'язані з соляними покладами, які залягають на глибині. Наприклад, у районі Солікамського родовища солей трапляються солоні озерця й невеликі річки.

Чіткіше географічна зональність виражена в озерних водах, які внаслідок уповільненого водообміну більшою мірою сприйнятливі до впливу такого вагомого метеорологічного фактора, як випаровування. Завдяки цьому в умовах аридного клімату в зонах сухих степів, напівпустель і пустель формуються соляні і самосадочні озера.

Соляні озера належать до безстічних замкнених западин. Безстічні умови також є наслідком посушливості.

Поряд із соляними в аридних кліматичних умовах існують і прісні озера. На відміну від перших, вони проточні й живляться річками. Озеро, яке має стік, не піддається засоленню. На півночі розташована зона озер слабкої мінералізації, води яких мають високий вміст органічних речовин і кислу реакцію.

Взоні тундри широко розвинені болота з досить прісною (ультрапрісною) водою, які майже не містять солей (10-20 мг/дм<sup>3</sup>), проте надзвичайно збагачені органічною речовиною й мають виражену кислу реакцію.

Зона живлення ґрунтових вод переважно збігається з ділянкою їх поширення, внаслідок чого вони сприйнятливі до впливу місцевих факторів – гідрогеологічних, метеорологічних, ґрунтових, геоботанічних тощо, що й зумовлює їхню гідрохімічну зональність.



На півночі ґрунтові води звичайно мають дуже слабку мінералізацію. Тут розташована зона гідрокарбонатно-кремнеземних вод. У межах Руської рівнини розвинена зона гідрокарбонатних кальцієвих вод слабкої або помірної мінералізації (200-500 мг/дм<sup>3</sup>) за незначного вмісту сульфатів і хлоридів. Південніше сформована зона ґрунтових вод підвищеної мінералізації (500-1000 мг/дм<sup>3</sup> і більше): вміст хлоридів і сульфатів збільшується, місцями води стають хлоридно-сульфатними. Ще південніше, в сухих степах, напівпустелях і пустелях, зональними є сильно мінералізовані сульфатно-хлоридні натрієві ґрунтові води так званого континентального засолення.

Серед зональних вод трапляються й азональні, які не підлягають закону зональності, що зумовлено найчастіше місцевими факторами.

Вертикальна гідрохімічна зональність полягає в закономірній зміні у міру заглиблення в надра Землі зон підземних вод, які відрізняються за мінералізацією і хімічним складом, а часто й за гідродинамічними умовами. Такий тип зональності характерний для артезіанських басейнів.

### ***Контрольні питання***

1. Назвіть основні фактори формування хімічного складу природних вод.
2. Які види вивітрювання найбільш суттєво впливають на формування хімічного складу природних вод?
3. Назвіть основні фізико-хімічні фактори формування хімічного складу природних вод.
4. Що таке гідроліз?
5. У чому полягає сутність процесів катіонного обміну?
6. Що таке аеробні й анаеробні умови у водному середовищі?
7. Яким чином мікроорганізми впливають на хімічний склад природних вод?
8. У чому полягає антропогенний вплив на формування хімічного складу природних вод.
9. Яким типам природних вод властива гідрохімічна зональність?
10. Чим пояснюється наявність вертикальної і горизонтальної гідрохімічної зональності?

### 3.ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД

Хімічний склад природних вод є комплексом розчинених газів, мінеральних солей та органічних сполук, до нього входять майже всі відомі хімічні елементи. Сучасні фізико-хімічні методи дають змогу визначити понад 80 елементів, присутніх у гідросфері Землі. Проте багато елементів міститься в природних водах у надзвичайно малих кількостях, які неможливо виявити внаслідок недостатньої чутливості методів аналізу.

#### 3.1. Основні групи хімічних елементів у природних водах

Розподіл хімічних елементів у природних водах зумовлюється типом природної системи, властивостями елементів і відповідає основним геохімічним закономірностям. Зі зростанням порядкового номера в періодичній системі елементів спостерігається зменшення концентрації елементів, а поширеність хімічного елемента парного переважно більша від сусідніх непарних.

Хімічний склад природних вод у гідрохімії умовно поділяється на сім груп:

1) *розчинені гази* – кисень, азот, сірководень, діоксид вуглецю тощо;

2) *головні іони* (макрокомпоненти) –  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$

3) *біогенні речовини* – сполуки азоту, фосфору, силіцію і заліза;

4) *органічні речовини* – різноманітні органічні сполуки, які належать до органічних кислот, складних ефірів, гумусових речовин, азотовмісних сполук (білки, амінокислоти, аміни) тощо;

5) *мікроелементи* – всі метали, крім головних іонів ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ );

6) *радіоактивні елементи* – виділяємо їх із групи мікроелементів, враховуючи специфіку походження та впливу на життєдіяльність організмів;

7) забруднювальні речовини (пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини, феноли, нафтопродукти тощо).

Особливе значення мають іони водню  $H^+$ , які містяться в природних водах у надзвичайно малих кількостях, проте дуже важливі для хімічних і біологічних процесів.

Виділення цих груп носить умовний характер, оскільки деякі елементи, наприклад кальцій і калій, засвоюються й необхідні організмам, як і біогенні, а концентрації деяких з останніх часто менші від мікроелементів.

Крім наведених, до якісних характеристик складу природної води належать жорсткість (твердість), лужність, окиснюваність, які зумовлені сукупністю кількох компонентів складу води.

Користуються також поняттям **мінералізація води** – сумою всіх визначених при аналізі мінеральних речовин у  $mg/dm^3$  (або  $g/kg$  – ‰, якщо сума більша за  $1000 mg/dm^3$ ), які містяться у даній воді. В океанологічній практиці замість мінералізації використовують поняття **солоність води** (визначають у проміле ‰).

Сума іонів ( $\Sigma_i$ ) – близьке до мінералізації поняття – сума всіх видів іонів у  $mg/dm^3$  або  $g/dm^3$ , концентрація яких більша за  $0,1 mg/dm^3$ .

**Сухий залишок** – загальна маса речовини, отримана після випаровування фільтрованої води і подальшого висушування осаду при температурі  $105^\circ C$  до постійної маси ( $mg/dm^3$ , ‰). Та хоча це поняття застаріле, не нормативне в гідрохімії.

### 3.2. Розчинені гази

Розчинені гази завжди присутні у природних водах. Походження цих газів зумовлене такими факторами:

1) складом атмосфери (азот  $N_2$ , кисень  $O_2$ , аргон Ar та інші інертні гази, діоксид вуглецю  $CO_2$ );

2) біохімічними процесами (діоксид вуглецю, метан  $CH_4$  та інші важкі вуглеводні, сірководень  $H_2S$ , азот  $N_2$ , водень  $H_2$ );

3) процесами дегазації мантії й метаморфізацією гірських порід у глибинних шарах земної кори при високих температурах і тиску ( $CO_2$ , оксид вуглецю CO,  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,

аміак  $\text{NH}_3$ , хлористий водень та інші сполуки водню з галогенами та бором).

Перша група газів характерна переважно для поверхневих вод, дещо менше – для підземних, друга – для поверхневих і підземних вод, третя – переважно для підземних. Найпоширенішими у поверхневих водах є кисень діоксид вуглецю, в підземних – сірководень і метан.

За поширеністю газу умовно поділяються на три групи: 1) досить поширені, утворюють великі скупчення –  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ; 2) менш поширені, лише окремі утворюють невеликі скупчення –  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{BB}$  (важкі вуглеводневі газу); 3) локально поширені, утворюють скупчення лише в момент формування –  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  та інші агресивні газу третьої групи, які швидко вступають у реакції з породами навколишнього середовища і втрачають своє значення як газоподібні компоненти.

**Кисень** є сильним окисником і відіграє особливу роль у формуванні хімічного складу природних вод. У природних водах міститься у вигляді розчинених молекул, має високу активність, а в чистому вигляді у значних кількостях міститься лише в атмосфері. На вміст кисню у воді впливають дві групи протилежних процесів – які підвищують і які знижують його концентрацію. До перших, які збагачують киснем, належать такі: процес абсорбції водою кисню атмосфери; виділення кисню водяною рослинністю при фотосинтезі.

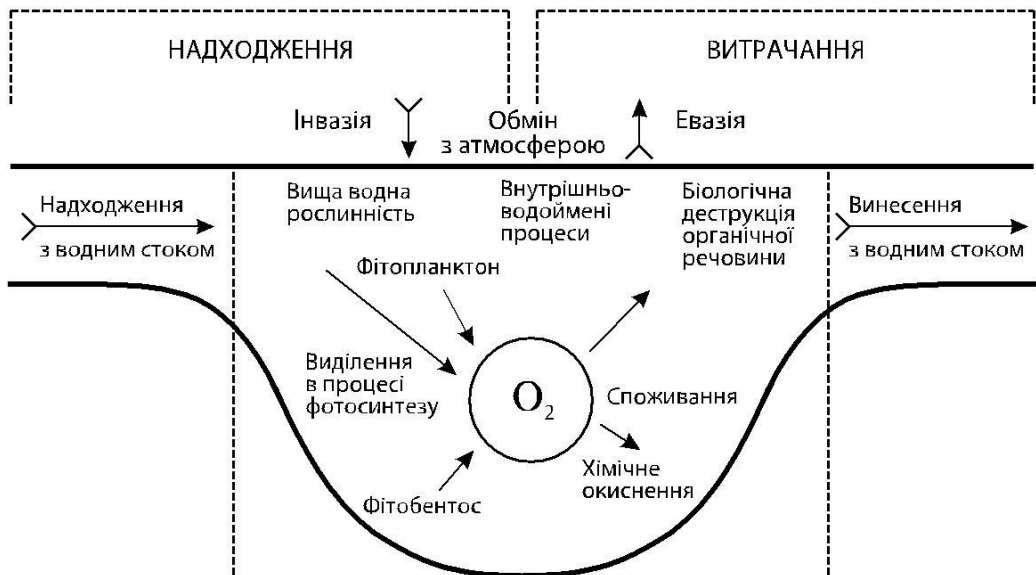
Збагачення води киснем при абсорбції відбувається лише тоді, коли ним не насичені поверхневі шари водойми.

В результаті фотосинтезу виділяється кисень при асиміляції діоксиду вуглецю водяною рослинністю. Фотосинтез більш інтенсивний при підвищених температурах води (оптимального є  $20^\circ\text{C}$ ), сонячному освітленні та збільшеному вмісту поживних речовин ( $\text{N}$ ,  $\text{P}$  тощо); він трапляється не лише на поверхні водойми, а й на невеликих глибинах залежно від прозорості води.

До другої групи процесів, які знижують вміст кисню у воді, належать ті, що пов'язані зі споживанням його на окиснення органічних речовин: біологічні (дихання організмів), біохімічні

(дихання бактерій, втрата кисню при розкладанні органічних речовин) і хімічні (окиснення  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  тощо) (рис. 3.1). Вміст кисню у воді зменшується внаслідок виділення його в атмосферу. Це трапляється тоді, коли вода при даній температурі та тиску перенасичена киснем. Виділення кисню відбувається лише у поверхневих шарах, а споживання – на різних глибинах, хоч і з неоднаковою інтенсивністю.

Інтенсивність і співвідношення наведених процесів, які зумовлюють вміст кисню у воді, завжди направлені на досягнення нормальної концентрації, тобто тієї, за якої вода за даної температури і тиску буде насичена киснем. Завдяки цьому на поверхні водойм вміст кисню найчастіше близький до нормального. Перенесення кисню на глибину залежить від динамічних умов, оскільки дифузія кисню дуже повільна (хвилювання, течії, турбулентне перемішування).



**Рис. 3.1. Схема кругообігу розчиненого кисню у водних об'єктах (за В.Д.Романенком)**

Досить велике значення має розчинений кисень у природних водах, оскільки його наявність визначає ступінь аерованості води і можливість існування в ній життя. Концентрація  $O_2$  у природних водах коливається у певних межах, які лімітуються законом Генрі–Дальтона ( $0-14 \text{ мг/дм}^3$ ) і рідко перевищує їх. Залежність синтезу від освітлення й температури створює періодичні постійний та добові коливання вмісту кисню. Максимальна кількість кисню протягом доби спостерігається в другій половині дня, мінімальна – вранці. Протягом року значні зміни трапляються у літній період, коли підвищення температури води призводить до зниження розчинності кисню, незважаючи на високе продукування його при фотосинтезі. Тому влітку вміст кисню стає меншим, ніж узимку. Для виявлення впливу процесів фотосинтезу зручніше виражати значення кисню не лише в абсолютній формі ( $\text{мг/дм}^3$ ), а й у відносній, яка показує ступінь насичення води киснем, %:

$$O_2 = (a \cdot 100 \cdot 760) / (Np), \quad (3.1)$$

де  $a$  – кількість кисню в  $\text{мг/дм}^3$ , визначена за аналізом;  $N$  – нормальна концентрація кисню за даної температури, мінералізації й тиску 760 мм рт. ст. (з таблиць);  $p$  – тиск атмосфери даної місцевості.

Відносний вміст кисню іноді значно перевищує нормальний. Це трапляється або в результаті процесу фотосинтезу за недостатнього перемішування шарів води, або ж під впливом фізичних факторів, наприклад підвищення температури води. В останньому випадку, якщо кисень ще не виділився в атмосферу, у воді виявляється деякий надлишок його відносно нормального вмісту при новій температурі води (явище *гістерезису* – запізнення). Частіше вагоміше перенасичення води киснем виникає внаслідок фотосинтезу. Так, навесні 1985 р. у Запорізькому й Каховському водосховищах спостерігалися концентрації кисню у поверхневому шарі відповідно 19,0 і 22,4  $\text{мг/дм}^3$ , що становить 198% і 230% насичення. Слід зазначити, що в Азовському морі

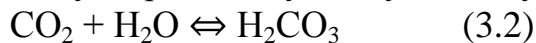
на початку серпня 1915 р. на глибині 15 м спостерігали 158 і 168% насичення.

Звичайно ж, перевищення нормального вмісту кисню у воді досягає кількох відсотків і згладжується завдяки перемішуванню водних мас.

Кисню належить важлива роль, оскільки він є компонентом, що задає потенціал і зумовлює окиснювальні умови середовища. Як сильний окисник кисень має важливе санітарно-гігієнічне значення, сприяючи швидкій мінералізації органічних залишків. У техніці враховують деполаризаційну дію розчиненого кисню, від чого залежить інтенсивність корозії металів.

Кисень має ряд ізотопів, серед яких найголовніші так званий звичайний  $^{16}\text{O}$  і  $^{18}\text{O}$  – важкий кисень. Кисень повітря більш збагачений важким ізотопом, ніж кисень, який виділяється при фотосинтезі.

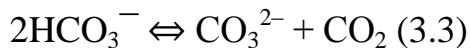
**Діоксид вуглецю** міститься у воді переважно у вигляді розчинених молекул газу  $\text{CO}_2$ , частина яких (близько 1%) взаємодіє з водою, утворюючи вугільну кислоту:



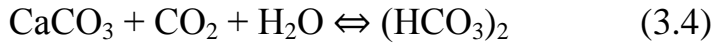
Як правило, не відокремлюють  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а під діоксидом вуглецю розуміють їх суму ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ).

Головним джерелом  $\text{CO}_2$  у природних водах є процеси окиснення органічних речовин з виділенням  $\text{CO}_2$ . До них належать дихання водних організмів і різні види біохімічного розпаду й окиснення органічних залишків. Величезна кількість  $\text{CO}_2$  утворюється при вулканічних виверженнях. Поглинання водою діоксиду вуглецю з атмосфери, на відміну від кисню, є важливим для вод морів та океанів, менш суттєвим – для вод суші.

Вміст діоксиду вуглецю насамперед зменшується при фотосинтезі. При дуже інтенсивному фотосинтезі з повним поглинанням газоподібного  $\text{CO}_2$  останній може бути виділений також з іонів  $\text{HCO}_3^-$ :



Діоксид вуглецю витрачається також на розчинення карбонатів:



Вміст  $\text{CO}_2$  у воді, особливо у водах суші, зменшується при переході  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Взагалі  $\text{CO}_2$  атмосфери регулює вміст  $\text{CO}_2$  у поверхневих водах. Діоксид вуглецю в атмосфері і діоксид вуглецю у воді перебувають у стані рухомої рівноваги. Якщо парціальний тиск  $\text{CO}_2$ , розчиненого у воді ( $p\text{CO}_2$  води), вищий за парціальний тиск  $\text{CO}_2$  в атмосфері ( $p\text{CO}_2$  атм), то діоксид вуглецю виділяється в атмосферу; якщо ні ( $p\text{CO}_2$  води <  $p\text{CO}_2$  атм), то  $\text{CO}_2$  поглинається водою з атмосфери. Як правило, води суші, в яких можуть розкладатися органічні речовини, мають більший вміст  $\text{CO}_2$  і виділяють його в атмосферу. Лише при надзвичайно сильному фотосинтезі, коли  $\text{CO}_2$  практично зникає у воді, може поглинатися  $\text{CO}_2$  з атмосфери (рис. 3.2).

Вміст діоксиду вуглецю в природних водах змінюється від кількох десятих часток до 3-4 тис. мг/дм<sup>3</sup>. Найменша концентрація  $\text{CO}_2$  спостерігається в поверхневих водах, особливо мінералізованих (моря, солоні озера), найбільша – у підземних і забруднених стічних водах. У воді річок і озер концентрація  $\text{CO}_2$  нечасто перевищує 20-30 мг/дм<sup>3</sup>. Вміст діоксиду вуглецю поверхневих водах, який пов'язаний з інтенсивністю фотосинтезу, закономірно змінюється протягом року – зменшується навесні та влітку і зростає восени до максимуму наприкінці зими. Подібні менш виражені зміни спостерігаються протягом доби.

Діоксид вуглецю, як і кисень, надзвичайно важливий для життєдіяльності організмів газ: для рослин, наприклад, він є джерелом вуглецю, без якого в природних водах не існувало б життя. Крім того, діоксид вуглецю відіграє важливу роль у гідрохімічних процесах: збільшує розчинність води і стає джерелом утворення іонів  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Азот** хімічно малоактивний, погано розчиняється у воді й у нафті, внаслідок чого перебуває в земній корі на різних



глибинах й інколи може переважати у вільних газових скупченнях.

Надходить азот у земну кору з повітря, а також утворюється біохімічним шляхом. Незважаючи на низьку хімічну активність, азот необхідний для рослин і тварин. У циклічних процесах, пов'язаних з живою речовиною, беруть

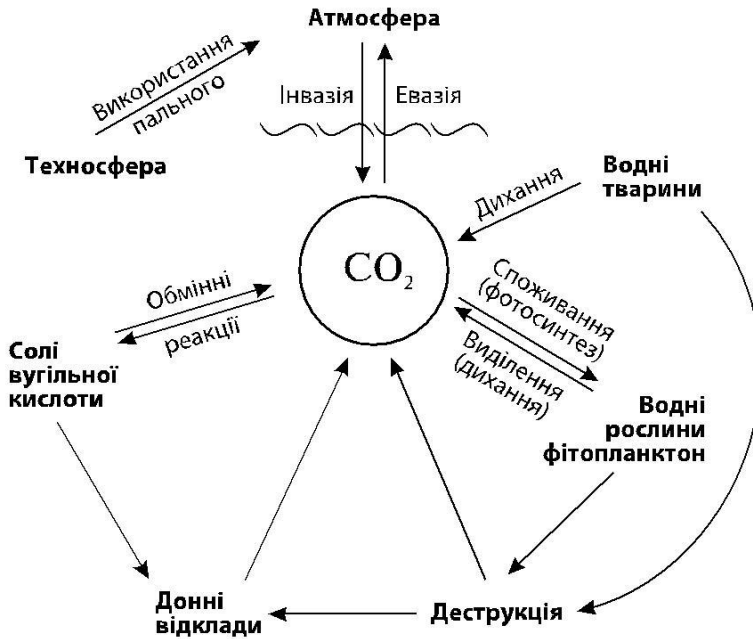


Рис. 3.2. Схема кругообігу діоксиду вуглецю у водоймах

участь  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Частина азоту виводиться з циклу, утворюючи стійкі органічні сполуки, поховані в осадових породах.

В розчиненому стані азот присутній у всіх природних водах. Вміст його середньому становить  $10\text{-}15 \text{ мг/дм}^3$ .

**Сірководень** — горючий газ, з неприємним специфічним запахом. Надзвичайно отруйний  $\text{H}_2\text{S}$  є продуктом розпаду білкових речовин, які містять своєму складі сірку, внаслідок

чого скупчення його часто спостерігаються природних шарах водойм, де осаджуються органічні залишки. Наявність його у незабруднених водах – порівняно рідкісне явище.

При нульовому парціальному тиску сірководню в атмосфері тривала присутність його в поверхневих водах неможлива. Крім того, сірководень легко окиснюється розчиненим у воді киснем, внаслідок чого в річках і озерах  $H_2S$  може скупчуватися лише у придонних шарах, переважно взимку, коли утруднена аерація водної товщі. Сірководень трапляється також у деяких придонних морських водах у разі ускладнення вертикальної циркуляції (фіорди Норвегії, Аравійське море) або активної діяльності сірководневих бактерій (Чорне море).

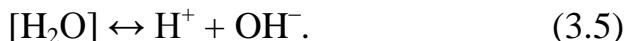
**Метан** – горючий газ без кольору і запаху, набагато легший за повітря, має велику теплотворну здатність.  $CH_4$  належить до газів біохімічного походження; основним джерелом утворення метану стають дисперсні органічні речовини у породах. Метан часто скупчується в значних кількостях під великим тиском у глибини підземних водах закритих структур, з нафтоносними родовищами. У чистому вигляді він іноді утворюється в болотах при гнитті болотної рослинності. У природних водах перебуває у молекулярно-дисперсному стані і хімічно не взаємодіє з водою. Молекули метану неполярні, що зумовлює його низьку активність.

**Етан, пропан і бутан** – це гомологи метану (супутні гази), які не утворюють самостійних скупчень, супроводжують метан в газах нафтових родовищ, в яких їх вміст досягає 20-25%. Метан та його гомологи є пошуковими показниками на нафту, для поверхневих вод не характерні. Оскільки парціальний тиск метану і його гомологів в атмосфері близький до нуля, тривала присутність їх у поверхневих водах неможлива. Переходячи в атмосферу, вони окиснюються киснем. У підземних водах глибоких водоносних горизонтів вміст зазначених газів може досягати десятків  $mg/dm^3$ , особливо в районах нафтових і газових родовищ.

### 3.3. Іони водню і окисно-відновний потенціал

**Іони водню.** Абсолютний вміст іонів водню порівняно з іншими іонами надзвичайно малий. За концентрацією вони посідають ледь не останнє місце, поступаючись навіть урану, нікелю, кобальту, сріблу та багатьом елементам, які ще рідше трапляються у воді. Проте величезна роль іонів водню у природних водах зумовлюється передусім їх утворенням при дисоціації у водних розчинах багатьох кислот та їх похідних, які пов'язані з ними в єдину систему. Це забезпечує кількісний бік рівноваги хімічної системи, дає змогу за концентрацією іонів водню обчислювати концентрації інших компонентів.

Іон водню завжди присутній у природній воді завдяки тому, що виникає при дисоціації води:



Оскільки активності іонів приблизно дорівнюють їх концентраціям, а активність води близька до одиниці, то використовують приблизний вираз для константи рівноваги:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-], \quad (3.6)$$

яку називають *іонним добутком води*. При 22°C іонний добуток води дорівнює  $1 \cdot 10^{-14}$ ; а оскільки при дисоціації утворюється однакова кількість іонів водню гідроксиду, то ймовірно, що в чистій воді  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}}$  г-молів/дм<sup>3</sup>. Звідси маємо відоме в хімії положення про нейтральну реакцію водного розчину при  $\text{H}^+ = 10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup>, лужну – при  $\text{H}^+ < 10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup> і кислу – при  $\text{pH}^+ > 10^{-7}$  г/дм<sup>3</sup>. Реакція дисоціації води є ендотермічною: з підвищенням температури рівновага в ній зсувається вправо, тобто ступінь дисоціації води зростає. Отже, за температури понад 22°C іонний добуток води збільшується активність іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  зростає, а за температури менше ніж 22°C – зменшується і відповідно до цього знижується активність іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ .

Концентрації іонів водню та гідроксиду надзвичайно малі, внаслідок чого їх виражають у вигляді логарифмів з оберненим знаком (pH):

$$\text{H} = -\lg [\text{H}^+], \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]. \quad (3.7)$$

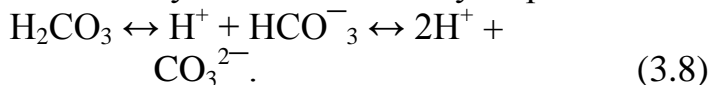
$H^+$  і  $OH^-$  переводяться в рН і рОН через вирішення відповідних логарифмічних рівнянь. Для зручності переводу  $H^+$  в рН використовують готові таблиці. Отже,  $pH + pOH = pK_b$ , де  $pK_b$  є  $-\lg K_b$ . При нейтральній реакції, тобто при рівності іонів водню і гідроксилу,  $pH = pOH = 7$ . Якщо розчин кислий, то  $pH < 7$ , якщо розчин лужний то  $pH > 7$ .

Природні води залежно від рН поділяються на сім груп

<b>Води</b>	<b>pH</b>
Сильнокислі	< 3
Кислі	3-5
Слабкокислі	5-6,5
Нейтральні	6,5-7,5
Лужні	8,5-9,5
Сильнолужні	> 9,5

У природній воді, яка є складним розчином, концентрація іонів водню залежить від дисоціації та гідролізу й інших сполук, крім води. Суттєвими для рН води є такі природні компоненти: 1) діоксид вуглецю та його похідні; 2) органічні гумусові кислоти; 3) солі важких металів. Часто для рН води важливе значення має також забруднення вод промисловими стічними водами.

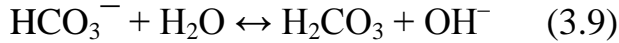
Для більшості природних вод рН зумовлюється переважно співвідношенням концентрацій вугільної кислоти та її іонів. Вугільна кислота у воді дисоціює з утворенням іонів  $H^+$ :



Вугільна кислота є слабкою і в нормальних умовах дисоціює незначно. Так, для першого ступеня дисоціації її константа становить всього  $K_1 = 3,7 \cdot 10^{-7}$ , а для другого – ще менше:  $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-11}$ .

У природній воді іони  $HCO_3^-$  утворюються у великих кількостях як результат дисоціації гідрокарбонатів  $Ca(HCO_3)_2$ , і  $Mg(HCO_3)_2$ , які, збільшуючи концентрацію  $HCO_3^-$ , зменшують

$H^+$  (збільшення рН) в бік лужної реакції, тобто появи іонів  $OH^-$  згідно з рівнянням гідролізу



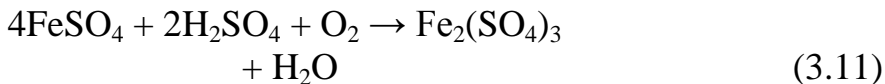
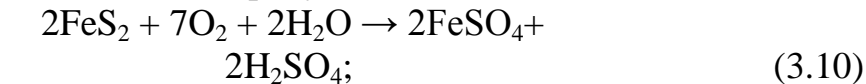
Тому для поверхневих вод з невеликим вмістом діоксиду вуглецю характерна слабколужна реакція. Проте за наявності великих кількостей  $CO_2$  і порівняно невеликих  $HCO_3^-$  рН може бути нижче, ніж 7,0.

Гумусові кислоти, які присутні в ґрунтах (особливо кислих), у перегній лісової підстилки, а також у болотних водах, є джерелом збагачення вод на іони водню. Це зумовлює слабкокисло реакцію вод лісової зони.

Внаслідок гідролізу солей важких металів утворюються сильнокислі води ( $pH < 3$ ), при окисненні сульфатів – сульфати заліза, міді, свинцю й інших металів, які гідролітично розщеплюються. Наприклад, гідроліз сульфату заліза проходить за такою схемою:



Подібний процес розвивається в зоні окиснення сульфідів металів і особливо характерний для шахтних і рудникових вод. Так, окиснення піриту має два етапи:



Води збагачуються на сульфат металів і знижують рН за рахунок появи сірчаної кислоти. У сірчаноокислих водах легко мігрує більшість металів (алюміній, мідь, цинк тощо).

Кислі і слабкокислі води ( $pH = 3,0-6,5$ ) виникають при розкладанні органічних речовин і надходження у води вугільної кислоти, фульвокислот, інших органічних кислот. У таких водах легко мігрують метали у формі бікарбонатів і комплексних сполук з органічними кислотами. Слабкокислі води поширені у зоні гіпергенезу.

Нейтральні та слабколужні води ( $pH = 6,5-8,5$ ), які характеризуються наявністю  $Ca(HCO_3)_2$  і  $Mg(HCO_3)_2$ , є менш сприятливим середовищем для більшості металів, що

осаджуються у формі нерозчинних солей. Проте аніоногенні елементи (Si, Ge, As, V, U, Mo, Se тощо) мігрують легко. При розкладанні органічних сполук також утворюються вугільна та органічні кислоти, які повністю нейтралізуються  $\text{CaCO}_3$  та іншими мінералами кальцію, а також Na, K, Mg, яких багато у ґрунтах. Підвищення рН до 8,5-10,5 здебільшого пов'язане з присутністю соди ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , або  $\text{NaHCO}_3$ ). Вищі значення рН (до 11,5) характерні для термальних вод. Величини рН, найхарактерніші для природних вод, можна схематично зображено на рис. 3.3.

Показник рН належить до надзвичайно важливих індикаторів, які визначають наявність і форму перебування у водному розчині більшості хімічних елементів. Він є також важливою константою біологічних процесів. Наприклад, рН крові людини становить 7,36; найменші відхилення від цього значення призводять до серйозних розладів у життєдіяльності організму, і лиш наявність потужних буферів забезпечує стабільність рН крові. Розвиток життєдіяльності водяних рослин також залежить від значення рН. З величиною рН кількісно пов'язаний окисно-відновний потенціал  $E_h$ , або редокс-потенціал, дуже важливий для присутніх у розчині елементів та їхніх форм. Якщо в розчині відбувається зворотна окисно-відновна реакція (з приєднанням і віддачею електронів) і встановлюється рівновага між окисненими й відновленими формами компонентів реакції, то при зануренні в такий розчин пластинки з платини або золота між пластинками і розчином виникає різниця потенціалів, яка характеризує величину окисно-відновного потенціалу. Величина  $E_h$  залежить від відношення концентрацій окисненої [ок] й відновленої [відн] форм даного елемента або його сполуки в молях і величини рН, якщо в реакції беруть участь іони водню. Його величина виражається рівнянням

$$E_h = E_0 + 0,0591 / n \cdot \lg[\text{ок}] / [\text{відн}] \cdot [\text{H}^+]^m, (3.12)$$

де  $E_0$  – нормальний окисно-відновний потенціал даної системи, який характеризує  $E_h$  при однакових окисненій і

відновленій формах;  $n$  – кількість відданих чи отриманих електронів;  $m$  – кількість іонів водню в даній реакції.

У природних водах окисно-відновний потенціал зумовлюється всією сукупністю окиснювальних і відновлювальних процесів та коливається в межах від  $-400$  до  $+700$  мВ. У підземних водах для величини Eh важливим є співвідношення між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  і  $Mn^{2+}$ , формами сірки різної валентності та іншими елементами змінних валентностей. В поверхневих водах головний фактор, який впливає на Eh, – розчинений кисень.

Значення pH і Eh легко визначити аналітично, тому вони зручні для виявлення стану і форми, в яких перебувають елементи і характеристики типів природних вод залежно від двох важливих факторів: кислотності розчину та наявності в ньому кисню.

Існування води як хімічної сполуки також лімітується певними межами Eh і pH. Згідно з наведеною залежністю верхня межа стійкості води зображується у вигляді функцій pH і Eh. Так, при тиску  $P_{O_2} = 9,8 \cdot 10^4$  Па



Відповідно для даної системи (4

$$Eh = E_0 + 0,0591 / 4 \lg P_{O_2} [H^+]^4 / [H_2O]$$

Активність  $[H_2O]$  для маломінералізованих вод може бути прирівняна до одиниці, величина нормального потенціалу кисню дорівнює 1,23.

### 3.4. Головні іони

До головних іонів, які містяться у природних водах, належать:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{K}^+$ .

Вміст хлоридних, сульфатних і гідрокарбонатних солей натрію, магнію, кальцію і калію становить у прісних водах 90-95%, а у високомінералізованих – понад 99% усіх солей. Головні іони зумовлюють хімічний тип вод, їх також називають *макрокомпонентами*. У маломінералізованих водах переважають іони  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{Ca}^{2+}$ , у високомінералізованих –  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Na}^+$ , іони  $\text{Mg}^{2+}$  мають проміжне положення між  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ , подібно до іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  – між  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Змінення складу води відповідно до величини загальної мінералізації пояснюється неоднаковою розчинністю хлористих, сульфатних і карбонатних солей лужних і лужноземельних металів (табл. 3.1).



**Таблиця 3.1. Розчинність деяких солей, % (масова частка)**

Іон	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	26,40	16,0	8,76
K <sup>+</sup>	25,58	9,91	24,9
Mg <sup>2+</sup>	35,3	30,0	–
Ca <sup>2+</sup>	42,7	0,204	–

Мала розчинність карбонатних солей кальцію обмежує концентрацію гідрокарбонатних і карбонатних іонів до 1000 мг/дм<sup>3</sup> (крім вод з високим вмістом CO<sub>2</sub>). Порівняно невелика розчинність сульфату кальцію обмежує вміст сульфатів. Найбільші концентрації характерні лише для хлоридних іонів, що пов'язано з високою розчинністю солей хлористоводневої кислоти. Проте й при малих концентраціях кальцію сульфатні і карбонатні іони можуть міститися у водах у підвищених концентраціях.

Завдяки відмінностям у розчинності добре розчинні солі легко вимиваються з ґрунтів і порід у місцевостях з підвищеною вологістю, тому їх мало у водах.

Мікрокомпоненти містяться у водах у кількостях, набагато менших від головних іонів. Деякі компоненти, розчинені у водах, мають проміжне положення між макро- й мікрокомпонентами. До них належать H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S і O<sub>2</sub>, які у деяких типах вод набувають переважного значення. Масова концентрація головних іонів у досить прісних водах виражається першими одиницями міліграмів у 1 дм<sup>3</sup>, а в розсолах може досягати кількох сотень проміле (‰).

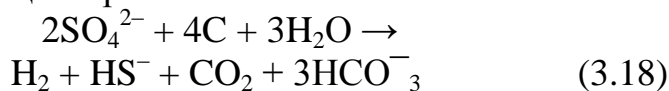
**Хлоридні іони** не утворюють важкорозчинних мінералів і не накопичуються біогенним шляхом, бо вони мають високу міграційну здатність. Розчинність хлоридних солей натрію, магнію і кальцію дуже висока (табл. 3.1), внаслідок чого

хлоридні іони без перешкод мігрують з водами. Вони містяться у всіх природних водах – від слідів до десятків і сотень грамів на 1 дм<sup>3</sup> у розсолах (наприклад, до 60 г/дм<sup>3</sup> у воді Тилігульського лиману). Зі збільшенням загальної мінералізації води вміст їх зростає. Домінуючого значення вони набувають переважно у високомінералізованих водах і розсолах. Основними джерелами надходження іона в природі води є: хлористі мінерали (галіт NaCl, сильвін KCl тощо) гірських порід, ґрунтів (особливо солончаків) і скупчення солей; атмосферні опади; вулканічні викиди; промислові і господарсько-побутові стічні води.

У природних водах аніони хлору найчастіше урівноважуються катіонами Na<sup>+</sup> (NaCl), рідше – Mg<sup>2+</sup> (MgCl<sub>2</sub>) і Ca<sup>2+</sup> (CaCl<sub>2</sub>), у виняткових випадках – K<sup>+</sup> (KCl).

**Сульфатні іони** також мають добру рухливість, поширені в поверхневих природних водах, поступаючись Cl<sup>-</sup> у високомінералізованих водах, але переважаючи у більшості мало- та помірномінералізованих водах. Вміст сульфатних іонів, на відміну від хлоридних, лімітується наявністю іонів Ca<sup>2+</sup>, які утворюють з Ca<sup>2+</sup> порівняно малорозчинний CaSO<sub>4</sub>. При невисокому вмісті Ca<sup>2+</sup> у мінералізованих водах спостерігаються концентрації SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> до десятків г/дм<sup>3</sup>.

Сульфатні іони біологічно нестійкі і за відсутності кисню (анаеробні умови) можуть відновлюватися до сірководню. При цьому основна роль належить сульфатредуквальним бактеріям, які починають діяти за наявності органічної речовини. Такий процес називається *сульфатредукцією*, спостерігається в деяких морях (наприклад, у Чорному морі) і водах нафтоносних родовищ за приблизною схемою



Надалі сірководень при контакті з повітрям знову окиснюється до сірки:



а потім – до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

В результаті десульфурвання води збагачуються на  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{CO}_2$ ; у них знижується вміст  $\text{SO}_4^{2-}$  і з'являється сода. Якщо десульфурванню піддаються сульфатно-кальцієві води, то сода не утворюється.

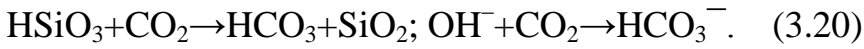
Оскільки сірка є життєво важливим елементом у складі білків, амінокислот і багатьох інших сполук, вона активно захоплюється живою речовиною. Рослини засвоюють сірку у формі  $\text{SO}_4^{2-}$ . З цим пов'язане біогенне накопичення сірки у гумусовому горизонті ґрунту. Отже, ряд процесів затримує накопичення сірки в природних водах у міру зростання мінералізації води.

Поверхневі й підземні води неглибоких горизонтів майже завжди містять сульфати. На великих глибинах, на яких відсутній кисень, часто залягають безсульфатні води.

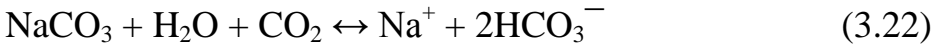
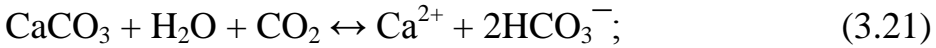
Надходження сульфатів у воду пов'язане переважно з осадовими породами. Певне значення у збагаченні вод іонами  $\text{SO}_4^{2-}$  мають процеси окиснення сульфідів, поширених у земній корі. Значна кількість сульфідів, і особливо  $\text{H}_2\text{S}$ , виділяється при вулканічній активності й окиснюється до  $\text{SO}_4^{2-}$ . Низькі значення концентрації іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  зумовлюються сульфатами, внесеними дощовими водами. У пустелях поверхневі та ґрунтові води збагачуються сульфатами при вилуговуванні солончаків, які містять, крім галіту, гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та мірабіліт ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Деяка кількість сульфатів антропогенного походження потрапляє у поверхневі води при розкладанні речовин у промислових і господарсько-побутових стічних водах, а також з атмосферними опадами при спалюванні палива.

**Гідрокарбонатні та карбонатні іони** – найважливіша частина хімічного складу природних вод, оскільки основний внесок іонного складу маломінералізованих вод належить переважно гідрокарбонатам кальцію і магнію. Тому вивчення вугільної кислоти та її похідних ( $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ ) потребує особливої уваги.

Лише невелика частина гідрокарбонатів утворюється у природних водах внаслідок подальшої метаморфізації продуктів хімічного вивітрювання вивержених порід:



Основне джерело цих іонів – поширені в природі карбонатні породи (вапняки, мергелі, доломіти), розчинення яких описується рівняннями:



Пряма реакція (зліва направо) характеризує розчинність карбонатних порід і, відповідно, формування хімічного складу води та ерозію земної поверхні, а в техніці – корозію будівельних матеріалів (передусім бетону). Зворотна реакція (справа наліво) – випадання  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  з розчину, тобто утворення осадових порід має величезне значення в геохімії, а в техніці – випадання карбонатного накипу.

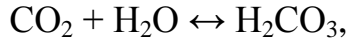
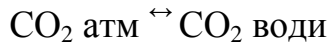
Обидва іони  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ , як похідні вугільної кислоти, перебувають в розчині в динамічній рівновазі між вугільною кислотою й складовими іонами в певних кількісних відношеннях.

Зміна вмісту одного з компонентів цієї рівноваги приводить до змінення іншого. Ці іони утворюють **карбонатну систему хімічної рівноваги**, надзвичайно важливу для природних вод.

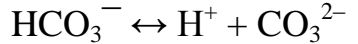
Карбонатна система є найскладнішою в природних водах. Загальний вміст компонентів  $\Sigma_{\text{CO}_2}$ , моль/дм<sup>3</sup>, має вигляд суми:

$$\Sigma_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3.23)$$

Крім вугільної кислоти та її похідних, з карбонатною системою безпосередньо пов'язані іони водню та кальцію й опосередковано – весь комплекс розчинених речовин. Кількісна залежність у загальній гетерогенній рівновазі визначається такими окремими рівняннями:



дисоціацією першого і другого ступенів вугільної кислоти:



і рівновагою, яка зумовлює розчинність твердої фази



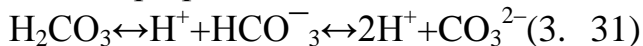
Під величиною  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в гідрохімії часто розуміють загальну кількість розчиненої  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ), припускаючи, що розчинена  $\text{CO}_2$  перебуває у вигляді  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Перший і другий ступені дисоціації вугільної кислоти, згідно з законом дії мас, характеризується при  $t = 20^\circ\text{C}$  константами (за К.Бухом)

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7}, \quad 3.29$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,6 \cdot 10^{-11}. \quad 3.30$$

Величини  $K_1$  і  $K_2$  – термодинамічні константи дисоціації вугільної кислоти, які залежать від температури і тиску. Характеризуються відношенням концентрацій між компонентами системи при рівновазі, яка встановилась:



Вилучення з розчину  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , або зростання кількості  $\text{H}^+$ , зсуває рівновагу вліво, що переводить  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$  у  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; навпаки, зменшення  $\text{H}^+$  спричиняє розпад  $\text{HCO}$  на  $\text{HCO}^-$  і  $\text{CO}^{2-}$ . Внаслідок цього аналогічно визначити концентрацію окремих компонентів карбонатної системи неможливо, оскільки гідрокарбонатні та водневі іони беруть участь одночасно в першому другому ступенях дисоціації в розчині, пов'язуючи всі компоненти в єдину рухому рівновагу. Вміст окремих компонентів можна лише розрахувати виходячи з константи

окремих рівноваг. Так, знаючи загальну суму всіх похідних вугільної кислоти  $\Sigma_{\text{CO}_2}$ , можна виразити концентрацію кожного з компонентів карбонатної системи ( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) як функцію величини рН, оскільки іони водню, беручи участь на всіх ступенях дисоціації, є добрим показником стану рівноваги. Теоретично це було описано співвідношенням між компонентами карбонатної рівноваги, які залежать від рН води (табл. 3.2).

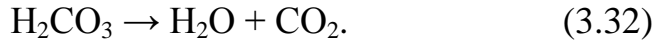
**Таблиця 3.2. Співвідношення між компонентами карбонатної рівноваги залежно від рН води, % (молярна частка)**

рН	$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{CO}_3^{2-}]$
4	99,7	0,3	–
5	97,0	3,0	–
6	76,7	23,3	–
7	24,99	74,98	0,03
8	3,22	96,70	0,08
9	0,32	95,84	3,84
10	0,02	71,43	28,55
11	–	20,0	80,0

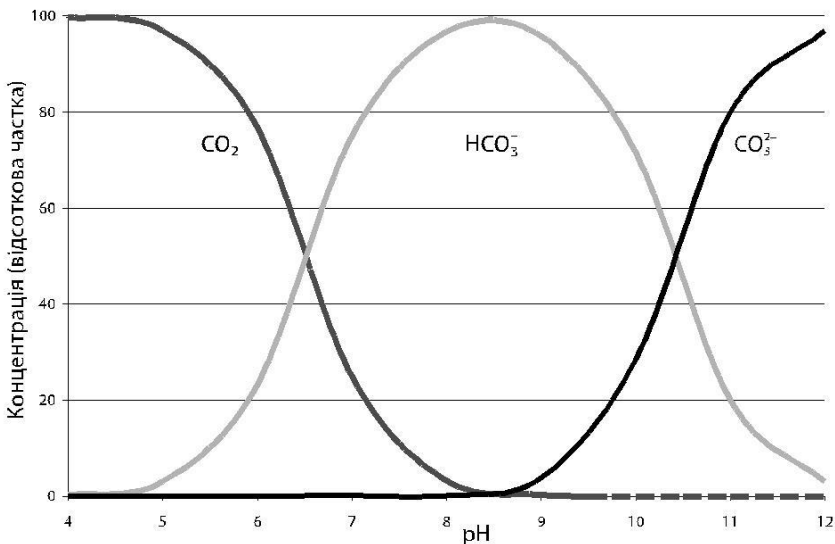
Розподіл  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$  у розчині залежить від його рН (рис. 3.4). Вміст водневих іонів впливає на буферні властивості системи. За нормальних умов рН природних водних систем становить 7,0-8,5, основним за таких умов у розчині є бікарбонат-іон. Проте слід підкреслити, що  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  і

$\text{H}_2\text{CO}_3$  не залежить від рН, а навпаки, саме співвідношення форм карбонатної рівноваги зумовлюють здебільшого в природних водах значення рН.

Тому часто показник рН використовується лише як характеристика стану рівноваги. В кислих водах переважає діоксид вуглецю, оскільки



При  $\text{pH} < 5$  концентрація гідрокарбонатних іонів практично дорівнює нулю. В нейтральних і лужних водах переважають гідрокарбонатні іони.



**Рис. 3.4. Розподіл  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  в залежності від значення рН**

Карбонатні іони утворюються у водах при  $\text{pH} > 8$ , а в сильнолужних вони стають домінуючими. Отже, за наявності певної форми вугільної кислоти можна робити висновок щодо рН даної води.

Гідрокарбонатні іони трапляються в будь-яких природних водах, крім кислих. Вони домінують у водах низької і досить часто — у водах помірної мінералізації. Накопичення  $\text{HCO}_3^-$  у водах лімітується наявністю  $\text{Ca}^{2+}$ , який утворює з  $\text{HCO}_3^-$  слаборозчинну сіль  $\text{CaCO}_3$ . У природних водах, де переважає  $\text{Ca}^{2+}$ , не спостерігається великого вмісту іонів  $\text{HCO}_3^-$ , звичайно

у річках і озерах вміст не перевищує 380 мг/дм<sup>3</sup>. Наприклад, вміст  $\text{HCO}_3^-$  у воді р.Південний Буг становить 270-350 мг/дм<sup>3</sup>, у воді оз. Світязь – 120 мг/дм<sup>3</sup>. У підземних водах за наявності великих кількостей діоксиду вуглецю  $\text{CO}_2$  концентрація  $\text{HCO}_3^-$  значно зростає.

Карбонат-іони ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) у природних водах містяться порівняно рідко. Внаслідок низької розчинності карбонатів кальцію і магнію вміст  $\text{CO}_3^{2-}$  майже не перевищує у водах кілька мг/дм<sup>3</sup>. Проте в природі відомі води, в яких вміст  $\text{CO}_3^{2-}$  і  $\text{HCO}_3^-$  становить грами і навіть десятки г/дм<sup>3</sup>. Це так звані содові, лужні, води; в них карбонатні іони зв'язані з іонами натрію, причому кальцію і магнію мало.

До названих на початку джерел надходження в природні води  $\text{HCO}_3^-$  треба додати  $\text{CO}_2$  повітря та мікробіохімічні процеси. Повітря класичної маси продуктів вивітрювання містить до 1% і більше  $\text{CO}_2$  на глибині 6 м від поверхні Землі досягає 7%. Значні концентрації  $\text{CO}_2$  часто зумовлюють високий вміст  $\text{HCO}_3^-$  у підземних водах.

Іони натрію серед катіонів найпоширеніші. Всі солі натрію добре розчинні, що зумовлює міграцію  $\text{Na}^+$  переважно в іонорозчинному вигляді. За міграційною здатністю натрій поступається лише хлору, оскільки може вступати в обмінні реакції з вбирним комплексом порід і відповідно виводитися з розчину. Це пояснює відставання концентрацій  $\text{Na}^+$  від  $\text{Cl}^-$ , яке іноді спостерігається при зростанні мінералізації води.

У водах з низькою мінералізацією натрій найчастіше перебуває на третьому місці за концентрацією катіонів. З підвищенням мінералізації вміст  $\text{Na}^+$  зростає, й у водах, які мають мінералізацію кілька грамів на 1 дм<sup>3</sup>,  $\text{Na}^+$  стає переважним катіоном. У морській воді іони  $\text{Na}^+$  становлять понад 80% маси всіх катіонів. Наприклад, у воді Чорного моря – 86, Азовського – 89, Світовому океані – 80%.

Більшість іонів натрію урівноважується іонами хлору, утворюючи рухливу і стійку рівноваги. Певна частина катіонів  $\text{Na}^+$  мігрує у формі сірчано-кислих солей, інші – у формі нестійких вуглекислих солей.



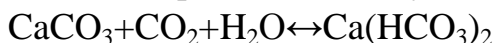
Одним із джерел надходження  $\text{Na}^+$  у воді є продукти вивітрювання вивержених порід (граніти). У земній корі вміст  $\text{Na}^+$  становить 2,5% за масою. Більша частина його атомів входить до складу силікатів.

Другим важливим джерелом  $\text{Na}^+$  у водах є поклади його солей, переважно кам'яної, а також розсіяні в ґрунтах і породах його сполуки (кристалики мінералів галіту, мірабіліту тощо). Крім того, одновалентні іони натрію витісняються з вбирного комплексу порід і ґрунтів двовалентними іонами кальцію і магнію, що сприяє його накопиченню у водах.

**Іони кальцію.** Кальцій серед лужних і лужноземельних металів має найвищий кларк – 3,6. Кларк – масовий відсоток вмісту елемента у породах. Кальцієвий вміст у вапняках, мергелях та деяких інших породах може перевищувати 10% (досягати 40%). У живій речовині вміст кальцію становить 0,5%. Цей елемент бере активну участь у біологічних процесах, після відмирання організмів кальцій швидко переходить у мінеральну форму і надходить у ґрунт. Тому ґрунтові розчини є переважно кальцієвими, кальцій переважає і у вбирному комплексі ґрунтів і порід.

Для слабомінералізованих вод характерним є домінуючий вміст кальцію серед катіонів. Гідрокарбонатні кальцієві води мають регіональне поширення у добре дренованих місцевостях. Якщо мінералізація зростає, то відносний вміст  $\text{Ca}^{2+}$  швидко зменшується, що пояснюється порівняно обмеженою розчинністю сірчаноокислотних і низькою розчинністю вуглекислих солей кальцію. В результаті при випаровувальному концентруванні природних вод, яке трапляється в аридних умовах, безперервно виводяться з розчину величезні кількості  $\text{Ca}^{2+}$  у вигляді  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CaCO}_3$ . Завдяки цьому кількість  $\text{Ca}^{2+}$  у природних водах майже не перевищує 1 г/дм<sup>3</sup>. Лише в глибинних хлоридних кальцієвих розсолах вміст кальцію становить десятки г/дм<sup>3</sup>.

Джерелом надходження  $\text{Ca}^{2+}$  у природі води є вапняки, доломіти, гіпс, які розчиняються у воді:





Іони кальцію звільнюються і надходять у води при вивітрюванні силікатів, які містять кальцій.  $\text{Ca}^{2+}$  потрапляє у воду при фільтруванні її крізь ґрунт.

У природних водах іони кальцію завжди перебувають у сполученні з аніонами  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Іони магнію.** Магній за своїми хімічними властивостями близький до кальцію (кларк – 2,1), проте характер міграції магнію інший. Біологічна активність магнію менша, у вбирному комплексі порід магній зв'язується слабше, ніж кальцій; цей елемент входить до складу вторинних силікатів.

Магній є майже в усіх типах природних вод, проте нечасто домінує серед катіонів. Краща розчинність сульфату й гідрокарбонату магнію порівняно з сульфатом і гідрокарбонатом кальцію сприяє зростанню концентрації  $\text{Mg}^{2+}$  у природних водах.

Надходження іонів магнію пов'язано переважно з розчиненням доломітів, мергелів або продуктів вивітрювання основних (габро), ультраосновних (дуніт, перидотит) та інших порід.

### 3.5. Генезис іонного складу природних вод

Першоджерелами мінерального складу природних вод були гази, які виділялися з надр Землі при дегазації мантії, і продукти хімічної взаємодії води з кристалічними виверженими породами (гранітами, сієнітами, діоритами, базальтами тощо), з яких складається земна кора. Наведені першоджерела мінерального складу природних вод важливі й тепер, хоча їх роль у сучасних умовах формування хімічного складу набагато менша порівняно з роллю осадових порід.

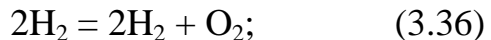
Походження аніонів. Походження аніонного складу води пов'язане переважно з газами, які виділяються при дегазації мантії, за складом подібних до сучасних вулканічних газів. Це підтверджується зіставленням вулканічних та розчинених газів у речовині метеоритів і вивержених порід. Тому тепер, як і в минулому, в атмосферу поряд із парою води надходять водневі

сполуки хлору HCl, азоту NH<sub>3</sub>, сірки H<sub>2</sub>S, бромиду HBr, вуглецю CH<sub>4</sub> і кисневі сполуки вуглецю CO<sub>2</sub> і CO.

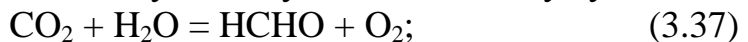
Початковий склад атмосфери Землі сильно відрізнявся від сучасного. Атмосфера мала відновний характер, у ній не було газів сучасної атмосфери (азоту, кисню), проте був інший вміст діоксиду вуглецю. На думку багатьох учених, близький склад до такого мають атмосфери інших планет Сонячної системи. В давню епоху на Землі не було солей кисневих кислот (сульфатних, нітратних), які становлять суттєву частину мінералізації сучасних вод. Якщо вода й існувала в рідкому стані, то її хімічний склад мав своєрідний характер. Наступна поява таких сполук пов'язана з еволюцією складу первинної атмосфери, який за 4,5 млрд років існування Землі корінним чином змінився.

Таке перетворення було спричинене певними факторами:

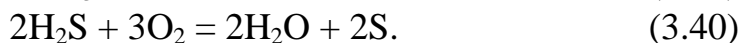
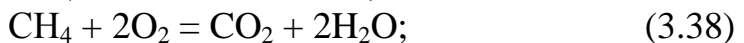
1) *фотохімічні реакції* розкладання молекул газів під впливом космічних випромінювань у найвищих шарах атмосфери:



2) *фотосинтетична діяльність організмів*, у результаті якої виділявся кисень і зв'язувався вуглець з діоксиду вуглецю:



3) *окиснення газів* (після появи кисню):



Отже, протягом багатьох мільйонів років в атмосферу надходили азот, діоксид вуглецю, водень і кисень. Найбільш стійким з них був азот, кількість інших трьох зменшувалась у міру їх виникнення. Зокрема, діоксид вуглецю зв'язувався при фотосинтезі та хімічному вивітрюванні кристалічних порід, водень втрачався як найлегший газ у космічний простір (процес

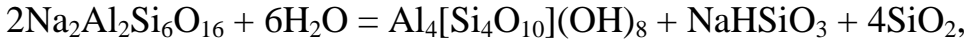
дисипації), кисень втрачався на окиснювальний процес, зокрема, окиснення сполук заліза й газів. Слід відзначити появу в атмосфері постійного вмісту кисню, що свідчило про новий етап в еволюції атмосфери – формування окиснювальної атмосфери. Зникають аміак, сірка, метан, сірководень і якісний склад атмосфери стає подібним до сучасного. В атмосфері поступово накопичується вільний азот  $N_2$ , який утворюється при окисненні та дисоціації аміаку.

Подальша еволюція атмосфери торкалася лише кількісних співвідношень між газами. У воді з'явилися сульфатні, нітратні іони та іони інших кисневих кислот. До процесів хімічного вилуговування алюмосилікатів додалось окиснення сульфідів та сірки на материку. На дні континентальних морів, які висихали, з'явилися відклади гіпсу, ангідриту. Сліди перших окиснених продуктів, які свідчать про появу в атмосфері кисню, належать до періоду 2-3 млрд років тому.

**Походження катіонів** природних вод пов'язане з виверженими кристалічними породами, хоч можна припустити, що частину катіонів було винесено безпосередньо з надр Землі (табл. 3.3).

Під дією води розкладалися вивержені породи, це підсилювалося кислими продуктами, які надходили з надр Землі. Утворені на суші продукти було винесено водами в моря та океани. За хімічним складом вивержені кристалічні породи, з яких складається основна частина земної кори, переважно належали до складних алюмосилікатів, за мінералогічним складом – переважно до польових шпатів (63-65%) (табл. 3.4).

Вивержені породи поступово розкладалися. Цей процес можна ще називати вивітрюванням. Спочатку йшло фізичне вивітрювання, тобто подрібнення породи під дією коливань температури, потім розтріскування при замерзанні води, механічне розтирання тощо. Зокрема, мінерали альбіт та анортит, які утворюють найпоширеніший породотвірний мінерал плагіоклаз (становить 47% від усіх вивержених порід), зазнають хімічного вивітрювання під дією води за такими схемами:

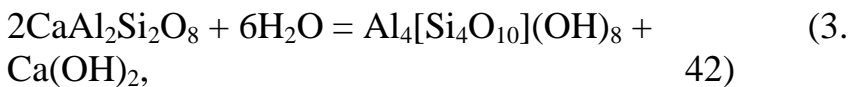


**Таблиця 3.3. Середній хімічний склад усіх вивержених порід (за О.М.Заварницьким)**

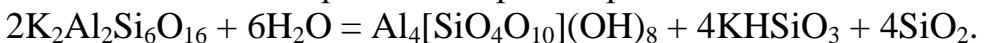
Інгредієнт	Вміст, %	Інгредієнт	Вміст, %	Інгредієнт	Вміст, %
SiO <sub>2</sub>	59,09	MgO	3,49	H <sub>2</sub> O	1,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,35	CaO	5,08	TiO <sub>2</sub>	1,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,08	Na <sub>2</sub> O	3,84	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30
FeO	3,80	K <sub>2</sub> O	3,13		

**Таблиця 3.4. Основні породотвірні мінерали у вивержених породах (за О.М.Заварницьким)**

Мінерал	Складова частина
Кварц	20-12
Плагіоклаз (альбіт-анортит)	47
Ортоклаз	16-18
Рогова обманка, біотит чи піроксен	19-20
Магнетит і апатит	5



а інший поширений мінерал – ортоклаз – за схемою:



За наявності аніонів кислот (вугільної, соляної або сірчаної) утворюється не гідросилікат, а сіль відповідної кислоти:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , або  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , а силікатна кислота виділяється у вигляді  $\text{SiO}_2$  або складнішого мінералу.

Як бачимо, внаслідок хімічного вивітрювання, з одного боку, утворюються нерозчинні продукти вивітрювання, зокрема, глинисті мінерали (каолініт, монтморилоніт, галуазит, гідрослюди та ін.) і різновиди оксиду силіцію (кварц, опал та ін.); з другого боку, різні розчинні у воді діоксидні, сірчаноокислотні або хлористі солі, які утворюють у розчині іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (при окисненні сульфідів). Крім того, виникають  $\text{HSiO}_3$ , недисоційована силікатна кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Невелика кількість іонів інших елементів також переходить у розчин.

Отже, наявність катіонів у природній воді забезпечувалась переважно при розкладанні алюмосилікатів земної кори, з чим і пов'язана перевага в катіонному складі іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , а аніонів – при розкладанні здебільшого продуктів дегазації мантії.

**Кругообіг солей.** Тривалий процес хімічного вивітрювання кристалічних порід протягом багатьох мільйонів років привів до утворення потужної товщі осадових порід, переважно глинистих і піщаних, що відрізнялися фракційністю, цементацією та складом. Частина солей переходила в розчини, якими просочені осадові породи, або у вигляді іонів поглиналася породами, особливо глинистими. Під дією текучих вод солі вимивались або, навпаки, за відповідних кліматичних умов концентрувались у породах. Інша частина солей з річковими водами надходила в океан, де менш розчинні з них осаджувалися й утворювали в глибоких западинах океану потужні поклади карбонатних порід, а добре розчинні накопичувались у воді. Нарешті, третю частину солей річки виносили в давні моря, розташовані на місці сучасних материків, в яких утворювались товщі відкладів малорозчинних карбонатів, за відповідних кліматичних умов – лагуни з відкладами більш розчинних солей (сульфатів і хлоридів). Під

дією текучих вод солі вимивались або, навпаки, за відповідних кліматичних умов концентрувались у породах. Інша частина солей з річковими водами надходила в океан, де менш розчинні з них осаджувалися й утворювали в глибоких западинах океану потужні поклади карбонатних порід, а добре розчинні накопичувались у воді. Нарешті, третю частину солей річки виносили в давні моря, розташовані на місці сучасних материків, в яких утворювались товщі відкладів малорозчинних карбонатів, за відповідних кліматичних умов – лагуни з відкладами більш розчинних солей (сульфатів і хлоридів). Під дією метеорних і текучих вод легкорозчинні морські солі відкладів знову розчинялись і надходили в моря й океани. При змінненні умов частина з них могла знову потрапити на сушу. Досить імовірно, що протягом тривалої історії Землі неодноразово проходили подібні цикли міграції солей із суші у море і знову на сушу. Крім того, частина солей, особливо давніх морів, утворюючи важкі розсоли, просочувалась у товщу осадочних порід, завдяки чому виникали глибинні підземні води, що надзвичайно повільно (протягом багатьох мільйонів років) розвантажувалися в океан.

Отже, між сушею й океаном існує постійний обмін солями, що забезпечує певну диференціацію, спрямовану на накопичення в океанічній воді легкорозчинних солей, які виносяться з суші текучими метеорними водами. Такий обмін деякою мірою проходить і через атмосферу.

А.Полдерват оцінює кількість солей на Землі приблизно так: у воді океану міститься  $56 \cdot 10^{15}$  т, на дні океану і морів –  $307 \cdot 10^{15}$  т (карбонати), на континентах –  $90 \cdot 10^{15}$  т. Значну частину розчинених солей мають розсоли надр Землі.

### 3.6. Біогенні речовини

До біогенних елементів у природних водах належать сполуки азоту, фосфору і силіцію. Азот і фосфор обов'язково входять до складу тканин будь-якого живого організму, без них

не розвиваються водні рослини й тварини. Концентрації біогенних елементів цілком залежать від інтенсивності біохімічних і біологічних процесів у водоймах. Слід зазначити, що виділення цієї групи досить умовне, оскільки в процесах життєдіяльності в природних водах беруть участь й інші елементи (кальцій, магній, калій тощо).

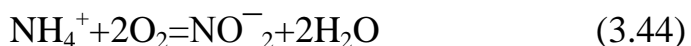
**Сполуки азоту.** В природних водах азот перебуває у вигляді неорганічних і різноманітних органічних сполук. Неорганічні сполуки: амонійні ( $\text{NH}_4^+$ ), нітритні ( $\text{NO}_2^-$ ), нітратні ( $\text{NO}_3^-$ ) іони.

Ворганічних сполуках азот перебуває переважно в складі білка тканин організмів і продуктів його розпаду. Органічними сполуками, які містять азот, є: суспензії (залишки організмів), колоїдні й розчинені молекули, які утворилися внаслідок біологічних процесів і біохімічного розкладання залишків організмів.

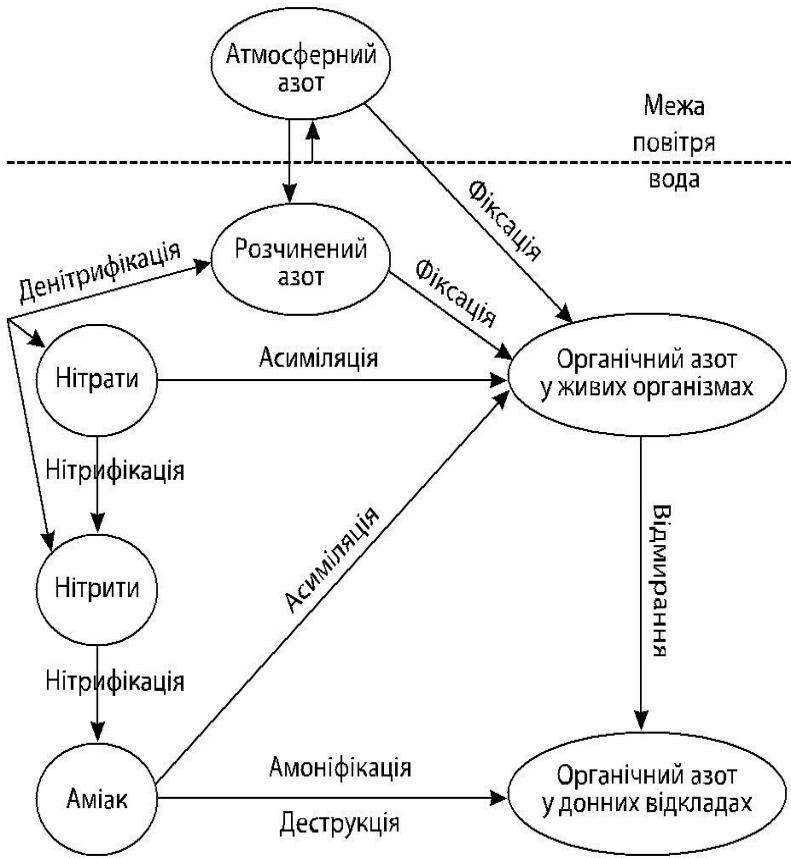
Зворотний перехід азоту зі складних органічних сполук у мінеральні форми, який називається процесом **регенерації біогенних елементів**, може виникати при біохімічному розпаді органічних сполук, що містять азот. Швидкість розпадання органічних речовин до неорганічного азоту неоднакова: для речовин, які виділяються тваринами (фекалії, напівперетравлена їжа водних тварин тощо) і вона більша, ніж у складних білкових сполуках.

Аміак  $\text{NH}_3$  є кінцевим неорганічним продуктом складного процесу мінералізації органічних речовин, які містять азот. Іони засвоюються рослинами при фотосинтезі й окиснюються в нітрити і нітрати. Цей процес відбувається за наявності кисню під дією бактерій; складається з двох фаз (рис. 3.5).

Перша – перехід  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_2^-$  здійснюється під впливом бактерій нітрифікаторів (сімейство *Bacteria Nitrosomonas*) за схемою

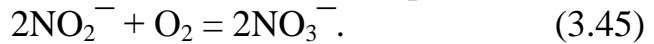






**Рис. 3.5. Кругообіг азоту у водоймах**

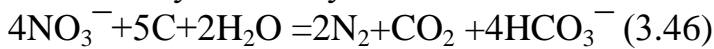
Нітритні іони надзвичайно нестійкі й під впливом інших бактерій (рід *Nitrobacter* Win) окиснюються в нітратні іони:



Енергія, яка виділяється при наведених екзотермічних реакціях, використовується бактеріями для їхнього розвитку. Процес нітрифікації може відбуватися лише в аеробних умовах. Отже, нітратні іони поряд із деякими неорганічними сполуками є кінцевим продуктом складного процесу мінералізації органічної речовини.

Існують інші джерела надходження азоту та процеси, які зменшують його вміст. Із джерел зв'язаного азоту насамперед слід відзначити надходження нітратів з дощовою водою, крім того, – менш поширений, проте важливий для життя в природних водах процес зв'язування азоту азотфіксуючими бактеріями (*Clostridium Pasteurianum* *Azotobacter*).

Зменшення кількості зв'язаного азоту у водах зумовлюється денітрифікацією, що виникає за нестачі кисню й наявності безазотистих речовин (крохмаль, клітковина тощо), на окиснення яких витрачається кисень нітратів. При цьому азот виділяється у вільному стані:



Денітрифікація для органічного життя небажана, оскільки переводить зв'язаний азот, необхідний при побудові білка, у вільний стан – в атмосферу.

Кругообіг сполук азоту у воді здійснюється за схемою:

**рослини** → **тварини** → **продукти розпаду** →  $\text{NH}_4^+$  →  $\text{NO}_2^-$  →  $\text{NO}_3^-$  → **рослини**.

Існує також великий кругообіг азоту на Землі, який включає сушу й атмосферу.

Крім наведених природних, існують джерела надходження сполук азоту з промисловими і господарсько-побутовими стічними водами, а також зі стічними водами з сільгоспугідь. Ці сполуки є одним з показників погіршення санітарного стану водою.

Концентрація *амонію* у незабруднених поверхневих водах становить соті частки  $\text{мг/дм}^3$  щодо N, іноді підвищується до  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ .

В анаеробних умовах, де неможливий процес нітрифікації, спостерігаються підвищені концентрації  $\text{NH}_4^+$ , які трапляються в підземних водах закритих структур, зв'язаних з нафтоносними шарами (понад  $100 \text{ мг/дм}^3$ ). Подібне явище спостерігається і в застійних ділянках морів. Наприклад, у глибинних шарах Чорного моря вміст  $\text{NH}_4^+$  досягає  $1,2 \text{ мг/дм}^3$  щодо N.

В умовах фотосинтезу в поверхневих водах режим іонів  $\text{NH}_4^+$  має певні особливості: зменшення навесні та влітку внаслідок асиміляції рослинами збільшення восени при підсиленні процесу розпаду органічної речовини, яка накопичувалась протягом літа.

*Нітрити* через їх нестійкість містяться у природних водах у незначних кількостях. Протягом більшої частини року в поверхневих водах вміст нітритів не виявляється аналітично або становить лише тисячні частки  $\text{мг/дм}^3$  щодо N.

Дещо збільшується їх вміст наприкінці літа, коли підсилюється розпад органічної речовини. В ґрунтових водах вміст нітритів вищий. Оскільки нітрити є проміжним нестійким продуктом у процесі нітрифікації, підвищення їх вмісту свідчить про інтенсифікацію розкладання органічних залишків і затримку окиснення  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$ , проте свідчить і про забруднення водойми, тобто є важливим санітарним показником.

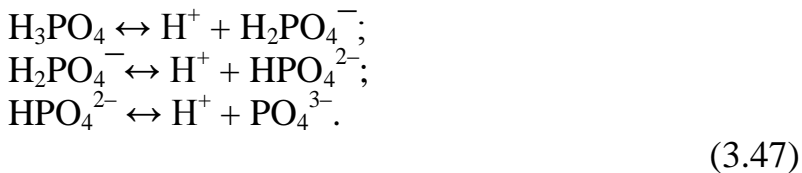
*Нітрати* серед інших неорганічних сполук зв'язаного азоту найбільш стійкі, головним споживачем їх є рослини. Завдяки цьому в поверхневих водних шарах для режиму  $\text{NO}_3^-$  характерно зменшення, іноді й повне зникнення у вегетаційний період. Нестача нітратів часто припиняє розвиток певних видів водних рослин. Восени з відмиранням рослин у процесі мінералізації органічних речовин нітрати накопичуються і досягають максимуму взимку. Концентрація  $\text{NO}_3^-$  звичайно в прісних поверхневих водах становить соті й десятки частки

мг/дм<sup>3</sup> щодо N, у ґрунтових водах – значно вища, особливо в населених пунктах.

Підземні водоносні горизонти більшою мірою сприйнятливі до нітратного забруднення, ніж поверхневі водойми, оскільки в підземних водах споживач нітратів (біота) практично відсутній. Забруднення підвищує вміст нітратів до рівня, коли вони стають переважаючими в аніонному складі. Сильним фактором забруднення є азотні добрива, які спричинили, наприклад, високий вміст NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, близько 50-1000 мг/дм<sup>3</sup> (рідше 2000-3000 г/дм<sup>3</sup>) у підземних водах на значній території Молдови і прилеглої території України.

**Сполуки фосфору.** В природних водах розчинений фосфор міститься у вигляді неорганічних та органічних сполук (органічний фосфор), причому останні перебувають як у розчиненому, так і в колоїдному стані. Крім того, фосфор буває у воді у вигляді суспензій неорганічного (апатити, фосфорити тощо) та органічного (з організмів) походження.

Неорганічний фосфор трапляється переважно у вигляді похідних ортофосфатної кислоти H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, яка дисоціює:



При pH ≥ 7 переважає форма HPO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (близько 90%) з домішками H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (приблизно 10%). У кислих водах неорганічний фосфор присутній переважно у вигляді H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Основною формою для поживних речовин є HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Концентрація фосфору, як і азоту, зумовлює обмін фосфору між його неорганічними та органічними формами, з одного боку, і живими організмами – з іншого. Обмін фосфору спостерігається при двох протилежних процесах – фотосинтезі та розкладанні органічної речовини.

Фосфати активно споживаються фітопланктоном, фітобентосом і вищими водними рослинами. Різке зниження

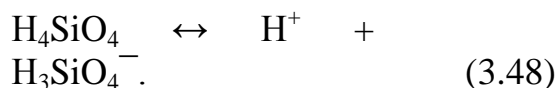
концентрації фосфатів при інтенсивному фотосинтезі призводить до спадання росту й розвитку рослин.

В процесі життєдіяльності біоти й деструкції органічної речовини більшість фосфатів, використаних рослинами і тваринами, повертається у воду. Лише деяка частина потрапляє на дно водойм із залишками організмів. Регенерація фосфору значно швидша, ніж азоту, завдяки тому, що азот входить до складу білка як одна з основних його структурних одиниць, тоді як фосфор у вигляді залишків фосфорної кислоти та її ефірів легко відщеплюється від органічних сполук при їх розпаді.

Основним джерелом неорганічного фосфору в природних водах є різні форми фосфату кальцію (апатиту)  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  і  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , найбільш поширених як у вивержених, так і в осадових породах. У природних водах фосфор міститься в надзвичайно малих кількостях внаслідок низької розчинності його сполук та інтенсивного поглинання їх гідрокарбонатами. Вміст сполук фосфору звичайно становить соті та десяті частки міліграма на  $1 \text{ дм}^3$  і лише в мінеральних водах може досягти одиниць і навіть десятків. Підвищені концентрації фосфору у водах свідчать інколи про їх забруднення.

**Силіцій** – другий за поширеністю (після кисню) елемент у земній корі. Він є постійним компонентом складу природних вод і лише низька розчинність сполук силіцію пояснює його незначний вміст у воді.

Уявлення щодо форми сполук, в яких перебуває силіцій у розчині, до цього часу неповні й недостатні. Вода містить силіцій у розчиненому стані у вигляді силікатної і метасилікатної кислот ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), а також як колоїди  $x\text{SiO}_2 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$  та дисперсний кристалічний  $\text{SiO}_2$  у складі кварцу, си-лікатів і алюмосилікатів. Припускається, що силікатна кислота має будову ортосилікатної кислоти  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . При дисоціації вона утворює низку похідних, серед яких надзвичайно важливим є лише іон  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ :

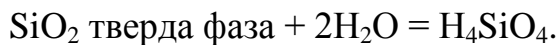


Вміст  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  і  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  залежить від рН розчину (табл. 3.5).

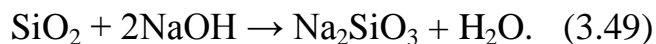
**Таблиця 3.5. Співвідношення форм похідних силікатної кислоти у воді залежно від рН, % (молярна частка)**

рН	$[\text{H}_4\text{SiO}_4]$	$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$
7	99,9	0,1
8	98,6	1,4
9	87,7	12,3
10	41,5	58,5

Поширення кремнезему у вигляді кварцу, опалу, халцедону, кристобаліту й інших мінералів забезпечує безперервне надходження невеликих кількостей цього компонента в природні води. Хімічне вивітрювання кремнезему полягає в конгруентному розчиненні відповідно до реакції

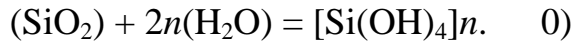


У геохімії існує уявлення про перенесення кремнезему у вигляді більш розчиненого силікату натрію  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , причому реакція має вигляд



Розчинення кремнезему в чистій воді за звичайних умов веде одночасно до гідратації й деполаризації:

(3.5)



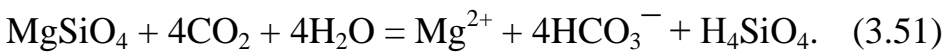
У лужних розчинах утворюються силікатні іони складу  $\text{Si}(\text{OH})_3^-$  та  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ .

Високий вміст кремнезему (десятки міліграмів на 1 дм<sup>3</sup>) зафіксовано у водах термальних джерел у районах, де недавно припинилась або проходить вулканічна активність. У гарячих термальних водах вміст силіцію досягає більших концентрацій. Наприклад, у гейзерах Слоустоунського національного парку (США) вміст діоксиду силіцію, за Ф.Кларком, становить 270-570 мг/дм<sup>3</sup> щодо  $\text{SiO}_2$ . На розчинність силіцію, крім температури, сильно впливає під-вищення рН розчину.

Висока концентрація силікатної кислоти виявляється й у вуглекислих джерелах. Наприклад, Кукінські джерела (Забайкалля) містять 90 г/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , (0,5°C), Шмаковські джерела (Далекий Схід) – 57-96 мг/дм<sup>3</sup> (5-8°C).

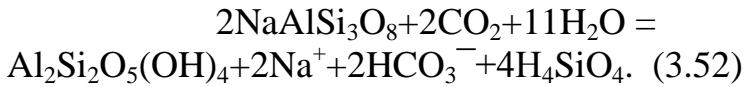
Маломінералізовані води силікатного типу виявлено в Росії в районах тундри, вздовж узбережжя Баренцова моря, у високогірних і середньогірських районах Східного Сибіру, в Монголії.

Гарелс і Макензі реакцію вивітрювання безалюмінієвих силікатів (використовуючи як приклад магнезійний олівін) схематично зображують так:



Іони  $\text{H}^+$ , які виникають за рахунок  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$ , з'єднується з силікатним радикалом, утворюючи силікатну кислоту  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Наведений процес має характер інконгруентного розчинення, оскільки реагуючий початковий мінерал розчиняється з утворенням нового мінералу і переходом частини компонентів у розчин, і є провідним при хімічному вивітрюванні алюмосилікатів.

Як приклад хімічного вивітрювання алюмосилікатів Гарелсі та Макензі наводять реакцію перетворення альбіту на каолініт з переходом частини компонентів у розчин:



альбіт            каолініт

у даному випадку альбіт заміщується каолінітом, частина компонентів переходить у розчин і кислотність середовища знижується. В результаті реакції у водах містяться  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  і  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  у співвідношенні 1:1:2.

Присутність силіцію у воді є серйозною перешкодою в техніці, оскільки за умов тривалого кип'ятіння води в котлах утворюється надзвичайно твердий силікатний накип.

### 3.7. Органічна речовина

У природних водах, крім неорганічної, майже завжди міститься органічна речовина, що є основною відмінністю природних вод від штучних розчинів. Якщо у воді існує життя, то повинні бути наслідки його прояву.

Вивченість органічної речовини порівняно з мінеральною частиною води поки що гірша, що зумовлено її складністю й різноманітністю, надзвичайно низькою концентрацією компонентів ( $\text{мкг/дм}^3$ ), труднощами при аналізі.

Незважаючи на велику кількість форм, органічні сполуки складаються в основному з вуглецю, кисню й водню, які становлять 98,5% маси. Крім того, в малих кількостях присутні азот, фосфор, сірка, калій, кальцій та інші елементи.

Прямого методу надійної кількісної оцінки органічної речовини немає, користуються непрямими показниками, які дають змогу робити висновок про сумарний вміст органічної речовини. Насамперед до них належать визначення органічного вуглецю, азоту або фосфору. Аналітично визначають один із цих елементів, який міститься в органічній речовині, далі за відомим, експериментально виявленим співвідношенням між



концентрацією даного елемента й загальним вмістом органічних речовин розраховують їх вміст. Один з надійних методів – визначення органічного вуглецю  $C_{\text{орг}}$ , вміст якого в органічних речовинах становить близько 50%, тобто для визначення органічної речовини в міліграмах треба кількість  $C_{\text{орг}}$  подвоїти.

Сумарну кількість речовини визначають за різницею між сухим залишком і втратою при його прокалюванні з урахуванням зміни іонного складу води.

Найпоширенішим є метод характеристики вмісту органічної речовини за кількістю атомарного кисню в міліграмах, який витрачається на її окиснення від води ( $\text{мг/дм}^3$  щодо  $\text{O}$ ). Це так звана **окиснюваність води**. Залежно від окисника, який використовують, розрізняють *перманганатну* (окисник  $\text{KMnO}_4$ ) і *біхроматну* (окисник  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) окиснюваності, що характеризують якісно різні компоненти органічних речовин. У прісних водах величина перманганатної окиснюваності (ПО), виражена в  $\text{мг/дм}^3$  щодо  $\text{O}$ , близька до величини ПО органічного вуглецю (0,65-1,1). Використання біхроматної окиснюваності (БО) дає більш повне окиснення органічних речовин, крім деяких білкових сполук.

З біхроматною окиснюваністю ототожнюється поняття *хімічного споживання кисню* (ХСК), виражається також в  $\text{мг/дм}^3$  щодо атомарного кисню. Для розрахунку вуглецю, який міститься в органічній речовині слід, величину біхроматної окиснюваності в  $\text{мг/дм}^3$  щодо  $\text{O}$  помножити на коефіцієнт 0,375 (тобто відношення еквівалентів вуглецю й кисню, яке дорівнює 3/8), а для розрахунку органічної речовини – на коефіцієнт 0,75. У разі вод з великим вмістом гумусових речовин кількісною характеристикою органічних речовин може бути їх забарвлення, яке вимірюється імітаційною платиново-кобальтовою (Pt-Co) шкалою у градусах. Тепер цим методом користуються нечасто.

Величини окиснюваності та вміст органічного вуглецю певною мірою дають уявлення і про склад органічної речовини.

Відношення  $\text{ПО}/C_{\text{орг}}$  характеризує ступінь окиснення даної органічної речовини, відношення  $\text{БО}/\text{ПО}$  – ступінь його

стійкості до окиснення, відношення – ступінь метаморфізації органічної речовини. Непрямі уявлення про кількість органічної речовини дає *біохімічне споживання кисню* (БСК), тобто кількість кисню, який споживається за певний час при біохімічному окисненні у воді речовин в аеробних умовах; виражається в мг/дм<sup>3</sup> щодо молекулярного кисню (мг/дм<sup>3</sup> щодо O<sub>2</sub>).

**Біохімічне окиснення** – процес бактеріального розкладу та окиснення органічних речовин (метаболіти, детрит), який трапляється по всій водній товщі: органічні речовини розкладаються до діоксиду вуглецю, амонійного, нітритного, нітратного, фосфатного, сульфатного іонів, силікатної кислоти, вільного азоту та інших продуктів і частково трансформуються в стійкі до окиснення органічні сполуки. Швидкість розкладання та окиснення органічних речовин пропорційна температурі води і зі змінням температури на 10°C швидкість окиснення органічних речовин змінюється у 2,2 раза. Концентрація кінцевих продуктів окиснення органічних речовин у водному об'єкті пропорційна концентрації органічних речовин, які окиснюються.

Найчастіше вживається значення БСК<sub>5</sub> – біохімічне споживання кисню протягом 5 діб і БСК<sub>пов</sub> (БСК<sub>20</sub>) – повне біохімічне споживання кисню, закінчення якого визначається початком процесу нітрифікації, як правило, через 15-20 діб. Значенням БСК<sub>5</sub> користуються для оцінки ступеня забрудненості водного об'єкта та вмісту органічних речовин, які легко окиснюються. Встановлено, що втрачання кисню й окиснення легкоокиснюваних органічних речовин у пробах проходить із затухаючою швидкістю, пропорційно їх концентрації. У природних водах, в яких рН від 6 до 8 та немає токсичних речовин, розбавлених до такого ступеня, щоб процес у пробах проходив у аеробних умовах, за 5 діб при температурі 20°C окиснюється близько 70% легкоокиснюваних органічних речовин, а за 10 і 20 діб – відповідно 90 і 99%.

У поверхневих водах значення БСК<sub>5</sub> змінюються від 0,5 до 4,0 мг/дм<sup>3</sup> щодо O<sub>2</sub> і мають місце сезонні та добові його коливання. Сезонні переважно залежать від змінення

температури та початкової концентрації розчиненого кисню, добові – від початкової концентрації розчиненого кисню, яка може протягом доби змінюватися на  $2,5 \text{ мг/дм}^3$  залежно від співвідношення інтенсивності процесів продукування (фотосинтез) і споживання (дихання тваринних і рослинних організмів та деструкція органічних речовин).

За походженням органічні речовини поділяються на ті, що надходять ззовні (з водозбірної площі), та інші, що утворюються безпосередньо у водоймі. До першої групи належать переважно органічні речовини, які надходять промисловими і господарсько-побутовими стічними водами, і гумусові речовини, які вимиваються з ґрунтів торфовищ, лісового перегною тощо. Для поверхневих вод суші природні утворення надзвичайно суттєві, їх необхідно розглянути детальніше.

У процесі ґрунто- й торфоутворення залишки відмерлих рослин і меншою мірою – тваринних організмів під впливом фізичних, хімічних і біохімічних чинників глибоко змінюються за складом. Іноді ці зміни за сприятливих умов відбуваються настільки глибоко, що приводять до повного розпаду органічної речовини на простіші неорганічні сполуки. Проте часто за умов обмеженого доступу кисню розкладання органічної речовини уповільнюється і йде іншим шляхом, тоді як утворена частина продуктів напіврозпаду мінералізується не повністю. Під впливом хімічних і біохімічних процесів утворюються продукти вторинного синтезу, переходячи у комплекс органічних сполук, які дістали назву *гумус*, або *перегній*. Така природа гумусу різних ґрунтів, торф'яників, сапропелітів та інших органічних сполук. Вміст гумусу в деяких типах ґрунтів характеризується, за даними І.В.Тюрини, в табл. 3.6.

**Таблиця 3.6. Вміст гумусу та гумінових кислот у деяких типах ґрунтів**

Ґрунт	Горизонт	Вміст у ґрунті, %	
		Гумусу	Гумінової кислоти
Тундровий	A <sub>0</sub>	3,1	8,24
Підзолистий	A <sub>1</sub>	0,65	1,2
Сірий лісовий	A <sub>1</sub>	0,48	0,84
Звичайний	A <sub>1</sub>	0,58	3,8
Каштановий	A <sub>1</sub>	0,16	1,19
Солонець	A <sub>1</sub>	0,12	0,84

Слід охарактеризувати присутні в гумусі гумінові та фульвокислоти. Вони відокремлюються від гумусу завдяки розчинності у лугах, далі гумінова кислота може бути відокремлена від фульвокислоти підкисленням, яке приводить до випадання в осад. Елементарний склад наведених кислот у відсотках такий: гумінові – С – 52-62; Н – 3,0-4,5; N – 3,5-4,5; O – 32-39; фульвокислоти – С – 44-48; Н – 4,0-5,5; N – 1,5 – 2,5; O – 44-48.

*Гумінові кислоти* – високомолекулярні сполуки, які включають циклічні утворення і ряд функціональних груп (фенолгідроксильні, карбоксильні, аміногрупи тощо). Гумінові кислоти мають колоїдні властивості.

*Фульвокислоти* – також високомолекулярні сполуки на зразок оксикарбонових кислот, проте з меншою кількістю вуглеводню більш вираженими кислотними властивостями. Вільна фульвокислота, виділена діалізом із підзолистого ґрунту, має рН = 2,6-2,8.

Важливо, що обидві кислоти характерні для гумусу, містяться в живих рослинних і тваринних тканинах. Співвідношення між ними у різних ґрунтах і торф'яниках неоднакове: в чорноземних переважають гумінові, а в підзолистих – фульвокислоти.

Природні води вимивають з ґрунту деяку частину гумусових речовин та інших проміжних продуктів розпаду й гумініфікації. Особливо легко це відбувається у ґрунтах, вбирний комплекс яких насичений воднем (кислі ґрунти). Тому води торф'яників і боліт завжди забарвлені в жовтий, а іноді – в коричневий колір. Після надходження в річки, які добре аеруються, а потім в озера і моря органічна частина складу води змінюється і розпочатий процес окиснення завершується для більшості органічних речовин переходом у прості неорганічні сполуки. Інша, стабільніша, частина залишається в розчинні й накопичується у водоймах.

При формуванні складу природних вод гумусові кислоти надзвичайно важливі. Маючи сильну кислотність, вони поряд із діоксидом вуглецю надають воді властивостей агресивності до гірських порід. Гумусові кислоти здатні утворювати комплексні сполуки з різними металами, особливо важкими, які завдяки цьому є однією з головних форм для перенесення багатьох мікроелементів природними водами.

Інша група органічних речовин, які утворюються безпосередньо у водоймі, зумовлюється безперервними й одночасними процесами утворення первинної органічної речовини та її розкладання. Первинна органічна речовина продукується синтезувальними рослинами та хемосинтезувальними бактеріями. На основі цієї речовини організми, споживаючи її, утворюють складніші види органічної матерії. Виникає харчовий ланцюг:

**рослини → рослиноїдний зоопланктон і зообентос → хижий зоопланктон і зообентос → риби → великі хижі риби.**

Отже, у воду потрапляють як продукти життєдіяльності згаданих організмів (екскременти, напівперетравлена їжа), так і тіла відмерлих організмів. Усі змінення органічної речовини переважно пов'язані з життєдіяльністю бактерій.

Мікроорганізми, які населяють воду, перетворюють складні органічні речовини на прості. При цьому частина біохімічно стійких речовин, яка може протягом тривалого часу існувати у воді, утворює так званий *водний гумус*, який відрізняється від ґрунтового й зумовлений пектиновопротеїдним комплексом. Зменшення його вмісту у водоймі пов'язане не лише з хімічним і біохімічним впливом, а й переважно з адсорбцією завислими частинками. Проте більшість органічних речовин нестійка і в аеробних умовах розпадається до простіших неорганічних сполук. Цей процес закінчується, коли бактерії вже не можуть використовувати притаманну органічним речовинам акумульовану енергію.

Життєдіяльність мікроорганізмів триває як за наявності кисню, так і за його нестачі або повної відсутності. Тому організми поділяються на *аеробні та анаеробні*. Наприклад, до аеробних – бактерії, які спричиняють метанове бродіння або відновлюють сульфати до сірководню. Розпад органічної речовини залежить від розкладання білкових речовин, які є високополімерними сполуками з набору складових одиниць, а також від амінокислот. Останні виділяються з білків під впливом протеолітичних ферментів (своєрідних органічних каталізаторів) і є органічними кислотами з аміногрупою, наприклад,  $R-CHNH_2-COOH$ , де R – органічний радикал певної будови. Білок містить функціональні групи: гідроксильні, карбоксильні, амінові тощо; продукти, що виникають внаслідок розпаду білка, легко реагують з іншими органічними сполуками. Кінцеві продукти повного розпаду білка в анаеробних умовах, отримані з головних елементів білкової молекули, наведено нижче.

C –  $CH_4$ ,  $CO_2$ ;

N –  $NH_3$ ;

H –  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ;

O –  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2PO_4^-$ ;

S –  $H_2S$ ,  $FeS$ ;

P –  $H_2PO_4^-$ ;

Fe –  $FeS$ .

Розпад органічної речовини в природних водах називається *процесом мінералізації*. Він має важливе значення не лише для розпаду залишків організмів і продуктів їх життєдіяльності у водоймі, а й для повернення (регенерації) у воду ряду елементів (С, N, P та ін.) необхідних для живлення водних рослин. Загальна схема кругообігу органічної речовини у водних об'єктах подана на рис. 3.6.

Загальна концентрація органічних речовин у природних водах коливається в широких межах. Найбільшою вона є у болотних водах і річках з болотним живленням – до  $50 \text{ мг/дм}^3$  і навіть вище. Висока концентрація органічних речовин іноді трапляється в підземних водах, пов'язаних з на-фтоносними родовищами. Переважно збільшені концентрації виникають у водах, забруднених промисловими і побутовими стічними водами. Незабруднені природні водойми звичайно містять мало органічних речовин. Так, в океані концентрація органічної речовини становить лише  $1,98\text{-}5,42 \text{ мг/дм}^3$ , а в річках – у середньому 20. Набагато менші концентрації спостерігаються щодо вмісту компонентів органічної речовини природних вод. Якщо не враховувати гумусових речовин, то їх кількість звичайно становить десятки й сотні  $\text{мкг/дм}^3$ . У табл. 3.7 наведено відомості щодо вмісту деяких органічних сполук у воді ряду річок, водосховищ і озер.



Рис. 3.6. Схема кругообігу органічної речовини у водних об'єктах

### 3.8. Мікроелементи

*Мікроелементами*, або *мікрокомпонентами*, за О.П.Виноградовим, вважаються такі елементи, середній вміст яких у водах не перевищує 10 мг/дм<sup>3</sup>. Проте наведене визначення є абсолютно умовним. Найчастіше такі елементи трапляються в природних водах у дуже малих концентраціях, які вимірюються мікрограмами в одному літрі (мкг/дм<sup>3</sup>). Їх називають елементами розсіяння.

Умовно мікроелементи можна поділяти на чотири підгрупи: 1) типові катіони (Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>); 2) іони важких металів (Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>); важкі метали – умовний термін, яким позначають метали з атомною масою понад 50; 3) амфотерні комплексоутворювачі (Cr, Mo, V, Mn); 4) типові аніони (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>).

Важливе значення мікроелементи мають у фізіологічних процесах. На-приклад, при недоліку у питних водах фтору спостерігається захворювання зубів – карієс, а при надлишку цього елемента інше захворювання – флюороз. Поширення подагри у деяких районах Вірменії пов'язане з високим вмістом молібдену в ґрунтах і водах. Відомі провінції з надлишком рідких елементів. Підвищення бору у ґрунтах і водах деяких районів Прикаспійської низовини спричиняє важкі шлунково-кишкові захворювання в овець.

Нестача йоду в їжі (а не в питній воді) призводить до захворювання щитовидної залози у людини (ендемичний зоб). Вміст йоду в ґрунтових водах добре характеризує його вміст у овочах. На підставі цього можна зробити висновки щодо «йодного рівня» і захворюваності зобом. За П.С.Савченком, в Україні найбільша захворюваність зобом спостерігається в районах, де вміст йоду в ґрунтових водах менше 0,001-0,002 мг/дм<sup>3</sup> (Карпати).



Інша важлива галузь дослідження мікроелементів в природних водах пов'язана з можливістю використовувати їх для пошуків корисних копалин.

**Форма мікроелементів.** Мікроелементи (за винятком суспензій) перебувають у воді в різних формах.

**Іонно-молекулярний розчин.** Це надзвичайно складна форма, оскільки елемент або сполука залежно від величин окисно-відновного потенціалу має різні форми дисоціації та комплексів. Наприклад, при  $\text{pH} = 8$  і  $E_h$  від 200 до 400 нікель може бути одночасно в різних кількісних співвідношеннях у вигляді недисоційованих молекул  $\text{NiSO}_4$ , напівдисоційованих  $[\text{NiCl}]^+$ , продукту гідролізу  $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$  і вільного іона  $\text{Ni}^{2+}$ . Аналогічну картину спостерігають для міді, кобальту, ртуті та інших елементів.

Ці різноманітні форми вмісту одного й того ж самого металу у воді перебувають у таких рівновагах, кількісний бік яких визначається відповідною константою рівноваги, яка називається *константою нестійкості*.

**Розчинні органічні комплекси.** Ці комплекси можуть утворювати більшість металів. До них насамперед належать комплекси, які створюються дво- і тривалентними металами з гумусовими та іншими органічними кислотами, що виникають в природних водах при гумініфікації і розкладанні органічних речовин. Комплекс складається з центрального ядра чи іона (металу), оточеного радикалами органічних молекул, які є донорами електронів (лігандами). Якщо ліганди містять дві чи більше електронопередавальні групи, то такий стан з центральним атомом є структурою, яка називається хелатом.

**Колоїдні розчини** утворюються при перенасиченні розчину (гідроксиди металів). Дослідження свідчать, що на поверхні колоїдів адсорбуються органічні речовини, що надає колоїдам більшої стабільності (захисну дію) в розчині.

## Концентрації мікроелементів у природних водах.

Концентрація мікроелементів у підземних і поверхневих водах коливається у більш широких межах, ніж в океані. Це пояснюється більшою різноманітністю на континенті умов, які впливають на формування складу мікроелементів, і особливо різноманітністю гірських порід. У деяких підземних водах вміст мікроелементів досягає надзвичайно великих концентрацій, які наближаються за величиною до концентрацій головних іонів. Наприклад, для заліза, брому йоду відомі концентрації, що становлять кілька сотень мг/дм<sup>3</sup>.

Більшість мікроелементів має у всіх природних водах концентрації, набагато нижчі за 1 мг/дм<sup>3</sup>. Для деяких причиною цього є їх мала поширеність у природі. Кількісною характеристикою поширення мікроелементів у земній корі є *кларк* (за прізвиськом американського геохіміка Ф.У.Кларка). Дійсно, ряд мікроелементів, зокрема Au (кларк має значення  $5 \cdot 10^{-7}$ ), Hg ( $10^{-6}$ ), Ag ( $10^{-5}$ ), In ( $10^{-5}$ ), Cd ( $5 \cdot 10^{-7}$ ) мають настільки низькі кларки, що їх мала концентрація у природних водах пояснюється малою поширеністю в природі. Проте для більшості мікроелементів така причина не може бути поясненням їх низьких концентрацій у природних водах. Наприклад, концентрації V і Cr у природних водах (кларки  $1,5 \cdot 10^{-2}$  і  $2 \cdot 10^{-2}$ ) на багато порядків менші, ніж S і Cl (кларки  $1,5 \cdot 10^{-2}$  і  $4,5 \cdot 10^{-2}$ ), які утворюють головні іони води, хоча кларки перших і других надзвичайно близькі.

Це зумовлюється причинами, що обмежують концентрацію мікроелементів, з яких найголовнішою є обмеження розчинності багатьох важких металів (Fe, Cu, Co, Ni, Hg, Ag) у воді аніонами OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, рідше H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>. Як лімітуючи особливо важливі іони OH<sup>-</sup>, оскільки більшість гідроксидів металів важкорозчинні. Тому значення рН води є

найважливішою характеристикою багатьох мікроелементів, які випадають в осад при певних величинах рН. Для деяких металів (Ag, Pb) їх концентрація обмежується наявністю іонів  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Br}^-$ , а для  $\text{SO}_4^{2-}$  – іонами Ba, Sr.

Другою причиною, від якої залежать малі концентрації мікроелементів у природних водах, є *адсорбція*. Сорбентами мікроелементів можуть бути в природних водах: а) глинисті мінерали у вигляді суспензії; б) породи, крізь які фільтрується вода; в) гідроксид заліза (особливо для Mn, Ni, Co); г) органічні речовини різного ступеня дисперсності, які є залишками рослинних і тваринних організмів; д) високодисперсний карбонат кальцію, який випадає в осад.

Третя причина малих концентрацій мікроелементів є вилучення їх живими організмами, для яких вони життєво необхідні.

Вирішальну ж роль серед зазначених причин, імовірно, відіграють процеси адсорбції мінеральними суспензіями, особливо глинистими, які надзвичайно поширені в природних водах. Отже, у природних водах немає умов для створення високих концентрацій мікроелементів. Лише за особливих умов (насамперед за низьких рН) спостерігають аномально високі концентрації деяких мікроелементів.

**Залізо** належить до найпоширеніших елементів і вміст його у земній корі становить близько 4,65% (за масою). Концентрація заліза в природних водах виділяється на фоні інших мікроелементів і часто не поступається головним іонам (від мікрограмів до кількох грамів у 1  $\text{дм}^3$ ). Проте в цілому внаслідок низької міграційної здатності концентрація заліза у водах настільки незначна, що його вважають мікроелементом.

Валентність заліза різна. У водах залізо перебуває у вигляді гідроксидного  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  стану.  $\text{Fe}^{2+}$  мігрує в кислих (рН < 5,5), слабше – в нейтральних і зовсім слабо – у лужних водах. За наявності вільного кисню гідроксид заліза  $\text{Fe}^{2+}$  нестійкий і легко переходить у гідроксид  $\text{Fe}^{3+}$ , який характеризується меншою міграційною здатністю. Реакція  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  надзвичайно поширена природі. Процес окиснення  $\text{Fe}^{3+}$  у

багатьох випадках проходить за участю бактерій.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , який утворюється при окисненні, дуже малорозчинний (при  $\text{pH} = 4$  – близько  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ , а при високих  $\text{pH}$  – у тисячних і навіть менших частках міліграма на  $1 \text{ дм}^3$ ), але може перебувати у розчині в колоїдному стані. Для  $\text{Fe}^{3+}$  притаманна колоїдна міграція (з органічними сполуками). Колоїдне залізо характерне для поверхневих вод (колоїди  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Залізо виявляється в основному у водах з низькими значеннями  $E_h$ , наприклад, у водах гіполімніона евтрофованих озер, у ґрунтових водах тощо. Гідроксидне залізо більш типове для підземних вод, вміст його у них може доходити до  $1 \text{ мг/дм}^3$ . Також відомі води, в яких кількість гідроксидного заліза досягає десятків і сотень  $\text{мг/дм}^3$ . Це води кислі з  $\text{pH} < 4$ , які утворюються переважно шляхом окиснення сульфідів заліза.

**Мідь.** Різна валентність міді  $\text{Cu}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$  зумовлює великий вплив окисно-відновних умов на міграцію цього елемента. Сполуки одновалентної міді нерозчинні, а серед солей двовалентної міді є як легкорозчинні ( $\text{CuSO}_4$ ), так і важкорозчинні у воді ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ). Важливими осаджувачами міді є ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Мідь легко сорбується негативно зарядженими колоїдами, що також обмежує міграцію цього елемента. Кількість міді у водах лімітується значенням  $\text{pH}$ . Мідь стає нестійкою і випадає з розчинів уже при  $\text{pH} = 5,3$ . Тому у водах, які мають нейтральну чи близьку до нейтральної реакції, вміст міді невеликий ( $1-100 \text{ мкг/дм}^3$ ). У кислих рудникових водах кількість міді може становити й сотні  $\text{мг/дм}^3$ .

Найважливішими джерелами надходження міді вважаються гірські породи, стічні води хімічних і металургійних виробництв, шахтні води, різні реагенти, що містять мідь, а також стічні води з сільськогосподарських угідь.

Характерна особливість поведінки міді в природних водах – сильно виражена здатність сорбуватися високодисперсними частинками ґрунтів і порід.

**Свинець** належить до малопоширених елементів. Його вміст у земній корі становить  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$  (за масою). У природі свинець трапляється у вигляді ендегенних (галеніт  $\text{PbS}$ ) та

екзогенних (анаглезит  $\text{PbSO}_4$ , церусит  $\text{PbCO}_3$  та ін.) мінералів. Розчинення цих мінералів є одним із джерел надходження свинцю у поверхневі води. Значне підвищення вмісту свинцю в навколишньому середовищі, в тому числі у поверхневих водах, зумовлене його широким застосуванням у промисловості. Одним із значних джерел забруднення поверхневих вод сполуками свинцю є спалення вугілля, застосування тетраетилсвинцю у моторному паливі, а також винесення у водойми зі стічними водами рудозбагачувальних фабрик, металургійних підприємств, хімічних виробництв і шахт.

Вміст свинцю у незабруднених поверхневих водах коливається від десятих часток до кількох мікрограмів в  $1 \text{ дм}^3$ . У річкових водах він буває вищим за рахунок його міграції у складі завислих частинок. Десятки й сотні мікрограмів свинцю в  $1 \text{ дм}^3$  характерні лише для кислих рудникових вод.

Для живих організмів свинець є одним із сильних токсикантів. Неорганічні сполуки свинцю ( $\text{Pb}^{2+}$ ) порушують обмін речовин і виступають інгібіторами ферментів. Тривале споживання вод навіть із низьким вмістом металу – одна з причин гострого й хронічного захворювання. Здатність замінювати кальцій у кістках – один з підступних наслідків дії неорганічних сполук свинцю.

Неорганічні сполуки свинцю зі ступенем окиснення +4 нехарактерні для природних вод, оскільки для їх утворення необхідні сильні окиснювальні умови. Тому в природних водах найпоширеніші сполуки свинцю, в яких він має ступінь окиснення +2. Концентрація розчиненого свинцю у більшості природних систем, в яких є достатня кількість розчиненого  $\text{CO}_2$  і рН, близьке до 8,0, звичайно досить невелика (не перевищує  $10 \text{ мкг/дм}^3$ ). Пояснюється це тим, що свинець порівняно легко вступає у реакцію з головними макрокомпонентами природних вод, утворюючи важкорозчинні сполуки (карбонати, сульфати, сульфіди, гідроксиди). Проте навіть незначне зниження рН середовища збільшує розчинність сполук свинцю; при рН = 6,5 остання становить близько  $100 \text{ мкг/дм}^3 \text{ Pb}^{2+}$ . У твердих водах розчинність  $\text{Pb}^{2+}$  не перевищує  $30 \text{ мкг/дм}^3$ . Дані, що наведено

вище, отримані для чистих водних розчинів без урахування процесів, які відбуваються в природних водах.

Свинець легко утворює комплексні сполуки з більшістю сірчано-, фосфор-, кисень- і азотовмісних лігандів, що приводять потім до його акумуляції в живих і неживих органічних компонентах.

**Марганець.** Найвідомішими сполуками марганцю є його оксиди і гідроксиди, такі як мінерали піролюзит ( $\text{MnO}_2$ ) і псиломелан [ $\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}_8^{4+}\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ ].

Основним джерелом надходження марганцю у поверхневі води є залізомарганцеві руди та деякі мінерали, які містять марганець, стічні води марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості, шахтні води тощо. Значна кількість марганцю потрапляє при відмиранні й розкладанні гідробіонтів, особливо синьо-зелених і діатомових водоростей, а також вищих водних рослин.

В природних водах вміст марганцю коливається від одиниць до десятків навіть сотень мікрограмів в  $1 \text{ дм}^3$ . Він належить до важливих поживних елементів для рослин і тварин, бере участь у процесах фотосинтезу, реакціях фотолізу води й виділення кисню.

До невеликої кількості елементів, здатних існувати у восьми ступенях окиснення – від 0 до +7, належить і марганець. Ступінь його окиснення залежить переважно від окисно-відновного потенціалу середовища і водневого показника. У природних водах марганець найчастіше має ступінь окиснення +2 (розчинена частка) і +4 (здебільшого в суспензії).

Дослідження свідчать, що існує чітка кореляція ( $r = 0,9$ ) між кольоровістю води і вмістом у ній марганцю. Природні органічні речовини, в тому числі фульвокислоти, легко розчиняють піролюзит і гаусманіт, переводять їх у  $\text{Mn(II)}$ , з яким потім утворюють комплекси. Комплексоутворення марганцю розчиненою органічною речовиною перешкоджає гідролізу і осадженню його сполук з природних вод.

**Цинк.** Основним джерелом надходження цинку в природні води є мінерал сфалерит ( $\text{ZnS}$ ). Цей мінерал розчиняється у воді краще, ніж інші сульфіди. Майже всі сполуки цинку, крім  $\text{ZnF}_2$ ,

добре розчинні у воді. Внаслідок цього, на відміну від міді й свинцю, цинк більше поширений у водах. У річкових водах його концентрації коливаються від кількох мікрограмів до десятків і рідше сотень мкг/дм<sup>3</sup>. У забруднених важкими металами водах концентрація цинку досягає сотень мкг/дм<sup>3</sup>. Максимальні концентрації цинку характерні для слабкокислих вод рудних тіл (рН = 5,5-6,5). У лужних розчинах вміст цього елемента різко зменшується.

Цинк – необхідний елемент як для людини, так і для рослин. В організмі цинк зменшує токсичність кадмію та міді. У разі нестачі цинку в рослинних організмах порушується обмін вуглеводів і білків, зменшується вміст хлорофілу.

Міграційна здатність цинку вища, ніж у міді та свинцю. Цинк мігрує як у завислій, так і в розчинній формі. Зависла форма цинку в найбільших кількостях виявляється у річкових водах гірських районів. У водах гумідної зони домінують розчинні форми і високий відсоток незакомплексованих іонів двовалентного цинку.

**Нікель** міститься у природних водах у мікроскопічних дозах: у річкових водах звичайно близько 3 мкг/дм<sup>3</sup>, коливається в межах 0,8-10,0 мкг/дм<sup>3</sup>. У підземних водах, які омивають гірські породи, що містять нікель, вміст нікелю може зростати до 20 мг/дм<sup>3</sup>.

Найважливішим джерелом забруднення нікелем є стічні води цехів нікелювання, збагачувальних фабрик. Величезні викиди нікелю супроводжують спалення палива, що призводить до викидів в атмосферу щорічно до 70 тис. т цього елемента.

Нікель належить до канцерогенних елементів, що може спричиняти респіраторні захворювання. Вважається, що вільні іони нікелю (Ni<sup>2+</sup>) приблизно в 2 рази більш токсичні, ніж його комплексні сполуки. Найпоширеніші в природних водах сполуки нікелю, в яких він має ступінь окиснення +2. Сполуки Ni<sup>2+</sup> утворюються звичайно у лужному середовищі.

Переважає частина нікелю переноситься річковими водами у завислому стані. Річковими водами Чорноморського басейну

щорічно виноситься близько 10,7 тис. т нікелю, з яких 91,9% перебуває у завислому стані.

**Кобальт.** Завдяки меншій міграційній здатності і низькому вмісту в гірських породах кобальт у природних водах виявляється рідше за нікель. Так, у річкових водах басейну Дніпра і колодязних водах у районі Києва вміст кобальту коливається від 1,6 до 3,4 мкг/дм<sup>3</sup>. В інших регіонах його вміст у природних водах коливається від 0 до 13 мкг/дм<sup>3</sup>.

Кобальт і його сполуки потрапляють у природні води при вилуговуванні мідноколчеданових руд, екзогенних мінералів і порід, з ґрунтів при розкладанні організмів і рослин тощо. Особливо небезпечним джерелом надходження сполук кобальту стають стічні води металургійних, металообробних, нафтопереробних, хімічних та інших виробництв.

Оскільки кобальт є біологічно активним елементом, він завжди міститься в організмі тварин і рослин. З недостатнім вмістом кобальту в ґрунтах пов'язаний недостатній вміст його в рослинах, що призводить до недокрів'я тварин. Входячи до складу вітаміну В<sub>12</sub>, кобальт досить активно впливає на надходження азотистих речовин, збільшення вмісту хлорофілу та аскорбінової кислоти, активізує біосинтез і підвищує вміст білкового азоту в рослинах. Проте підвищені концентрації сполук кобальту є токсичними.

Найпоширенішими є сполуки кобальту зі ступенем окиснення +2, менше – зі ступенем окиснення +3. Сполуки тривалентного Со стійкіші у водних розчинах за сполуки Fe<sup>3+</sup>, і мають сильніші окиснювальні властивості.

**Стронцій** – лужноземельний елемент групи кальцію. Має низькі концентрації у природних водах, що пояснюється слабкою розчинністю його сірчаноокислих сполук, які вважають основним джерелом надходження стронцію. У прісних водах концентрація Sr звичайно набагато менша, ніж 1 мг/дм<sup>3</sup>, і виражається у мкг/дм<sup>3</sup>. Проте трапляються райони з підвищеним вмістом цього іона у водах. Прикладом може бути Прикаспійська низовина, де у річкових водах вміст стронцію коливається від 0,5 до 2,5 мг/дм<sup>3</sup>, а в прісних і солонцюватих водах він досягає 4,5 мг/дм<sup>3</sup>.



Стронцій близький за своїми хімічними властивостями до кальцію, але відрізняється від нього біологічним впливом на організм. З надлишком вмісту цього елемента в ґрунтах, водах і продуктах харчування пов'язана так звана уровська хвороба. Це захворювання було виявлено у Східному Забайкаллі в басейні річки Уров. У деяких жителів цієї місцевості спостерігалися болі в суглобах, змінення форми тіла (скелета). Уровська хвороба вражає також тварин. Пов'язане це зі здатністю стронцію замінювати кальцій у кістках.

Джерелом стронцію в природних водах є гірські породи, більшу кількість його містять гіпсоносні відклади. Інше, не менш важливе, джерело надходження стронцію (радіоактивних ізотопів) в наш час – антропогенне.

**Бром** належить до малопоширених елементів, як і йод і фтор, що трапляються в земній корі у розчиненому стані. У прісних водах переважно найнижчі концентрації бромю ( $0,001-0,2$  мг/дм<sup>3</sup>). Порівняно багато бромю у водах мінеральних джерел ( $10-50$  мг/дм<sup>3</sup>) і деяких соляних озер (до  $900$  мг/дм<sup>3</sup>). Вміст бромю в підземних водах збільшується зі зростанням мінералізації. Максимальні кількості бромю виявлено в розсолах нафтових родовищ.

**Йод.** У природних водах йоду міститься менше, ніж бромю. В прісних підземних водах його концентрація виражається лише сотими й тисячними частками мг/дм<sup>3</sup>. За даними А.М.Ніканорова (1989), у воді р. Дон міститься  $0,009$  мг/дм<sup>3</sup> йоду, в морській воді –  $0,05$  мг/дм<sup>3</sup>. У ропі соляних озер йод, як правило, відсутній. Подібно до бромю йод у великих кількостях накопичується у водах нафтових родовищ.

Як зазначалося вище, нестача йоду в їжі спричиняє важке захворювання щитовидної залози у людини (ендемичний зоб). Особливістю йоду є його зв'язок із живою речовиною. Тому йод концентрується в ґрунтах та мулах, які утворились за участю організмів, а також міститься у тонкодисперсних породах, багатих на органічну речовину. Крім того, йод розсіяний у вигляді слідів у всіх гірських породах. Отже, і органічна речовина, і гірські породи можуть бути джерелом надходження йоду в природні води. Важливим джерелом йоду в

грунтах і водах є атмосферні опади, які захоплюють йод з атмосфери, до якої він потрапляє з вітром з боку моря.

**Фтор** – досить добре досліджений елемент, оскільки від нього залежить якість питної води. Дуже малий вміст його у питній воді (менш  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ), а також підвищені концентрації (понад  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ ) спричиняють захворювання зубів. Вміст іонів фтору у воді річок, озер та артезіанських свердловин коливається у вузьких межах –  $0,04\text{-}0,3 \text{ мг/дм}^3$ . У підземних водах кількість фтору може досягти  $5\text{-}6 \text{ мг/дм}^3$ . У морській воді –  $1 \text{ мг/дм}^3$ . У деяких мінеральних джерелах (Аахен) його концентрація досягає  $31,8 \text{ мг/дм}^3$ . Надвисокий вміст фтору в ропі соляних озер (Баскунчак –  $23,4 \text{ мг/дм}^3$ , Індер –  $37,8 \text{ мг/дм}^3$ ).

Важливим джерелом підвищеного вмісту іонів фтору в підземних водах мінерали, які містять фтор. Наприклад, в Україні у водах бучацького та альбсеноманського горизонтів вміст фтору досягає  $5\text{-}6 \text{ мг/дм}^3$ , що пояснюється наявністю у водоносних горизонтах фосфориту.

**Золото.** Великий інтерес протягом років породжує вміст золота у воді. Відкриття золота в морській воді Стері Хентом у 60-х роках ХІХ ст. поклало початок численним дослідженням, які дали суперечливі результати. За даними різних дослідників, вміст золота коливається в широких межах: від десятих часток міліграма на одну тонну до  $60 \text{ мг/дм}^3$ . Проте навіть така кількість золота спонукала його видобування з такого, здавалося б, невичерпного джерела, як морська вода. Але численні спроби, здійснені у цьому напрямі, зазнали повної невдачі, не окупивши й малої частки витрачених коштів. Лише після проведених у 1918–1925 рр. досліджень Ф.Габером дійшли висновку, що у морській воді вміст золота не перевищує  $0,1 \text{ мг/т}$ ; звичайно ж він нижчий –  $0,005\text{-}0,05 \text{ мг/т}$ . Це підтверджується вмістом золота у річкових водах, які, за даними О.О.Алекіна, в районах видобування становлять  $0,006\text{-}0,1 \text{ мг/т}$ .

### 3.9. Специфічні забруднювальні речовини

**Пестициди** – хімічні речовини, які застосовуються для боротьби з різними шкідливими організмами: кліщами (акарициди), комахами (інсектициди), бактеріями (бактерициди), вищими рослинами (гербіциди), грибами (фунгіциди) тощо. До цієї групи речовин звичайно включають і антисептики, які застосовуються для запобігання від руйнування мікроорганізмами неметалевих матеріалів, а також речовини, які використовуються для підсушування рослин (десіканти), передпосівної обробки насіння (протравлювачі насіння) тощо. Залежно від фізико-хімічних властивостей і призначення пестициди звичайно використовують у вигляді препаратів різних форм. Існують два основних класи: хлорорганічні та фосфорорганічні.

**Хлорорганічні пестициди** – це хлорпохідні багатоядерних вуглеводів (ДДТ – дихлордифенілтрихлоретан), циклопарафінів (ХЦГ – гексахлорциклогексан), сполуки дієнового ряду (гептахлор), аліфатичних карбонових кислот (пропанід) тощо. Найважливішою особливістю більшості хлорорганічних сполук є стійкість до впливу різних факторів навколишнього середовища (температури, сонячної радіації, вологи, тривале зберігання у ґрунті зростання концентрації їх у наступних ланках біологічного ланцюга, наприклад, вміст ДДТ у гідробіонтах може перевищувати вміст його у воді на один або два порядки).

**Фосфорорганічні пестициди** – це складні ефіри різних кислот: фосфорної – диметилдихлорвінілфосфат (ДДВФ); тіофосфорної – метафос, метилнітрофос; дитіофосфорної – карбофос, рогор; фосфонової – хлорофос. Перевагою фосфорорганічних пестицидів є їх відносно мала хімічна і біологічна стійкість. Більша частина їх розкладається протягом одного місяця, але окремі інсектициди й акарициди внутрішньорослинної дії (рогор, сейфос та ін.) можуть зберігатися протягом року.

Основним джерелом надходження пестицидів у водні об'єкти є поверхневий стік талих дощових і ґрунтових вод із сільськогосподарських угідь, колекторно-дренажні води з меліоративних систем. Пестициди потрапляють у водні об'єкти

під час їх обробки для знищення небажаних водних рослин та інших гідробіонтів, зі стічними водами промислових підприємств, які виробляють отрутохімікати, безпосередньо при обробці полів пестицидами за допомогою авіації, при транспортуванні та зберіганні.

У поверхневих водах пестициди перебувають у розчиненому, завислому і сорбованому станах. Хлорорганічні пестициди містяться у поверхневих водах звичайно в концентраціях  $n(10^{-3}-10^{-2})$  мг/дм<sup>3</sup>, фосфорорганічні –  $n(10^{-3}-10^{-2})$  мг/дм<sup>3</sup>. Коливання концентрацій пестицидів у часі залежать від термінів їх внесення, умов розбавлення, змивання з поверхні водозбору, швидкості надходження у водні об'єкти.

**Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР)** – речовини, здатні адсорбуватися на поверхнях розподілу фаз і знижувати внаслідок цього їх поверхневу енергію (поверхневий натяг). У водних розчинах цю здатність мають тією чи іншою мірою більшість органічних сполук, молекули яких мають дифільну будову, тобто містять поряд із полярними (функціональними) гідрофільними групами також вуглеводневі радикали. Звичайно до СПАР належать органічні речовини, які виявляють особливо різко виражену здатність до адсорбції з будь-якого середовища (найчастіше з водних розчинів) на межі рідина – повітря (пара), рідина 1 – рідина 2 чи рідина – тверде тіло.

Властивості розчинів СПАР зумовлює насамперед їх здатність змінювати змочуваність водою твердих тіл і стійкість дисперсних систем – емульсій, пін та суспензій. Як наслідок цього милоподібні поверхнево-активні речовини мають миючу здатність.

Існує три типи СПАР: аніонні та катіонні, в яких активною частиною молекул є відповідно аніон і катіон; неіоногенні, які зовсім не іонізують.

У водні об'єкти СПАР потрапляють у значних кількостях з господарсько-побутовими і промисловими стічними водами. У поверхневих водах СПАР перебувають у розчиненому і сорбованому станах, а також у поверхневій плівці води водного об'єкта. У слабозабруднених поверхневих водах концентрації

СПАР коливаються в межах тисячних і сотих часток мг/дм<sup>3</sup>. У зонах забруднення вони підвищуються до десятих часток мг/дм<sup>3</sup>, поблизу джерела забруднення – кілька мг/дм<sup>3</sup>.

Потрапляючи до водойм чи водотоків СПАР негативно впливають на їх фізико-біологічний стан, значно погіршуючи кисневий режим і органолептичні властивості, які визначають за допомогою органів чуття – смаку, запаху тощо, і зберігаються там протягом тривалого часу, оскільки розчиняються повільно. Головними факторами зниження їх концентрації є процеси біохімічного окиснення, сорбція завислими речовинами і донними відкладами.

Гранично допустима концентрація (ГДК) СПАР у воді водних об'єктів, яка використовується для господарсько-питного та культурно-побутового водопостачання, становить 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, у воді водойм рибогосподарського використання – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

**Феноли** є ароматичними сполуками, які мають у молекулі гідроксильні групи, безпосередньо пов'язані з атомами вуглецю ядра. За кількістю гідроксильних груп розрізняють одноатомні, двоатомні та багатоатомні феноли. Найпростіший з усіх фенолів, перший член гомологічного ряду одноатомних фенолів – оксибензол С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОН, називають часто простим фенолом. Феноли поділяють на дві групи – леткі з парою (крезоли, ксиленоли, гваякол, тинол) і нелеткі (резорцин, пірокатехін, гідрохінон та інші багатоатомні феноли).

У природних умовах феноли утворюються при процесах метаболізму водних організмів, при біохімічному окисненні та трансформації органічних речовин, які проходять як у водній товщі, так і в донних відкладах. Вони є однією з найпоширеніших забруднювальних речовин, які надходять в природні води зі стічними водами нафтопереробних, лісохімічних, лакофарбових, фармацевтичних та інших підприємств. Концентрація фенолів у стічних водах може перевищувати 10-20 г/дм<sup>3</sup>.

У природних водах феноли перебувають у розчиненому стані у вигляді фенолятів, фенолятних іонів і вільних фенолів, можуть вступати в реакції конденсації та полімеризації,

утворюючи складні гумусоподібні й інші досить стійкі сполуки. У природних водних об'єктах процеси адсорбції фенолів довшими відкладами і завислими речовинами відіграють незначну роль.

У незабруднених або слабозабруднених річкових водах концентрації фенолів звичайно не перевищують 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Перевищення природного фону може вказувати на забруднення. У забруднених водах вміст фенолів досягає десятків і навіть сотень мкг/дм<sup>3</sup>. Феноли – сполуки нестійкі і піддаються біохімічному й хімічному окисненню.

Вміст фенолів обмежується в природних водах, які використовуються для водопостачання, риборозведення. Хлорування природних вод, в яких містяться феноли, при водоочищенні призводить до утворення хлорфенолів, які навіть при концентрації 1 мкг/дм<sup>3</sup> надають воді неприємного запаху і смаку. ГДК фенолів становлять 0,001 мг/дм<sup>3</sup>.

Скидання стічних вод, які містять фенольні сполуки, у водойми й водтоки різко погіршує їх загальний санітарний стан. Феноли впливають на живі організми не лише токсичністю, а й значними змінами режиму біогенних речовин і розчинених газів.

**Нафтопродукти** – суміші газоподібних, рідких і твердих вуглеводнів різних класів, які видобуваються з нафти і нафтових супутніх газів. Поділяються на такі основні групи: палива, масла, тверді вуглеводні (парафіни, церезини, озокерити), бітуми тощо.

Нафтопродукти належать до найпоширеніших і небезпечних речовин, які забруднюють природні води. Поняття «нафтопродукти» в гідрохімії умовно обмежується лише вуглеводневою фракцією, яка становить 70-90% від суми всіх речовин, які входять до складу нафти і продуктів її переробки.

Значні кількості нафтопродуктів потрапляють у природні води при перевезенні нафти водним шляхом, зі стічними водами промислових підприємств, особливо нафтодобувної та нафтопереробної промисловості, з господарсько-побутовими стічними водами.

У результаті процесів випаровування, сорбції, біохімічного та хімічного окиснення концентрація нафтопродуктів у воді може суттєво знижуватись. Швидкість цих процесів залежить від складу нафтопродуктів, температурного режиму водного об'єкта, інтенсивності розвитку мікроорганізмів, які утилізують нафтопродукти.

Нафтопродукти перебувають в природних водах у різних міграційних формах: розчиненій, емульгованій, сорбованій на твердих частинках завислих речовин і донних відкладів, у вигляді плівки на поверхні води. Кількісне співвідношення цих форм визначається і комплексом факторів, важливішими з яких є умови надходження нафтопродуктів у водний об'єкт, відстань від місця скидання, швидкість течії та перемішування водних мас, склад нафтопродуктів, їх в'язкість, розчинність, густина. Найчастіше в момент потрапляння у воду основна маса нафтопродуктів зосереджена у плівці. В міру віддалення від джерела забруднення проходить перерозподіл між основними формами міграції, направлений у бік підвищення частки розчинних, емульгованих, сорбованих сполук, і відповідного зменшення їх вмісту в плівці.

Нафтопродукти несприятливо впливають на організм людини і тварин, водну рослинність, фізичний, хімічний і біологічний стан водного об'єкта. Низькомолекулярні аліфатичні, нафтенові й особливо ароматичні вуглеводні мають токсичний і деякою мірою наркотичний вплив на організм, вражаючи серцево-судинну та нервову системи. Найнебезпечнішими є конденсовані вуглеводні на зразок 3,4-бензопірену, які мають канцерогенні властивості. ГДК нафтопродуктів у воді водних об'єктів, які використовуються для господарсько-питного водопостачання, дорівнює  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ , у воді водойм рибогосподарського використання –  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ . Наявність канцерогенних вуглеводнів у воді неприпустима.

Вміст нафтопродуктів у річкових, озерних, морських, підземних водах атмосферних опадах звичайно становить соті або десятки частки міліграма в  $1 \text{ дм}^3$ . У незабруднених нафтопродуктами водних об'єктах концентрація природних вуглеводнів коливається у морських водах – від 0,01 до 0,10

мг/дм<sup>3</sup> та вище, у річках й озерних водах – від 0,01 до 0,20 мг/дм<sup>3</sup>, іноді досягаючи 1,0-1,5 мг/дм<sup>3</sup>. Вміст природних вуглеводнів зумовлюється трофістю водного об'єкта і значною мірою залежить від біологічної ситуації в ньому (розвиток розпад фітопланктону, інтенсивність діяльності бактерій тощо). Характер розподілу нафтопродуктів і природних вуглеводнів по вертикалі та акваторії водного об'єкта досить складний і непостійний. Найчастіше забруднюються прибережні зони. Підвищені концентрації спостерігаються у поверхневому і придонному шарах, іноді на окремих ділянках всередині водної товщі.

### ***Контрольні питання***

1. Що таке хімічний склад природних вод?
2. На які групи поділяється хімічний склад природних вод?
3. Чим зумовлюється присутність розчинених газів у природних водах?
4. Що таке рН і окисно-відновний потенціал води?
5. Які іони, що містяться у природних водах, належать до головних?
6. Які фактори зумовили походження аніонів у природних водах?
7. Які фактори зумовили походження катіонів у природних водах?
8. Що таке біогенні речовини?
9. Які існують методи визначення органічної речовини у природних водах?
10. Що таке мікроелементи і специфічні забруднювальні речовини?



#### 4. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ.

Кількість розчиненої речовини в розчині може бути оцінена поняттям, яке називається **концентрацією**. **Концентрація** – розмірна величина і показує відношення маси або кількості розчиненої речовини до одиниці маси або об'єму розчину. Історично склалося, що концентрація розчину може бути виражена різними одиницями. Розглянемо їх:

1. **Масова частка ( $\omega$ , P), або процентна концентрація** – відношення маси *розчиненої речовини* (р.р.) до маси *розчину*. Може бути виражена в долях одиниці (безрозмірна величина), або у відсотках (%).

$$\omega (P) = \frac{m_{\text{р.р.}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%,$$

де  $m_x$  – маса розчиненої речовини (р.р.),  $m_{\text{р-ну}}$  – маса розчину.

Так, 5% водний розчин хлориду натрію - це такий розчин, у 100 г якого міститься 5 г NaCl і 95 г води. Або навпаки розчин, в 100 г якого 5 г р.р., має масову частку р.р.  $\omega = \frac{5}{100} = 0,05$ , або у відсотках  $\omega (P) = 5\%$ .

**Приклад 1.** Визначити розчинність і масову частку (%) розчиненої речовини «А», якщо у 42,34 г насиченого розчину міститься 7,28 г «А».

**Вирішення.** Для визначення розчинності потрібно знайти кількість грамів речовини, розчиненої у 100 г розчинника.

1) Визначимо **розчинність x**:

Маса розчинника дорівнює:  $42,34 - 7,28 = 35,06$  г.

Складаємо пропорцію:

у 35,06 г розчинника міститься 7,28 г речовини,

а у 100,00 г розчинника міститься x г речовини.

Звідки **розчинність x** =  $\frac{100 \cdot 7,28}{35,06} = 20,8$  г, тобто у 100 г

розчинника за даних умов може розчинитися 20,8 г речовини.

2) Для визначення масової частки  $\omega$  розчиненої речовини складаємо пропорцію:

у 42,34 г розчину міститься 7,28 г речовини,

а у 100,0 г розчину міститься y г речовини.

Тобто  $y = \frac{100 \cdot 7,28}{42,34} = 17,2$  г. Отже, масова концентрація

розчину  $\omega (P) = 17,2\%$ .

**Приклад 2.** Скільки грамів 5%-го розчину можна приготувати із 75 г KCl?

Вирішення.

Складаємо пропорцію:

у 100 г 5%-го розчину міститься 5 г,  
а в  $x$  г 5%-го розчину міститься 75 г KCl

$$x = \frac{100 \cdot 75}{5} = 1500 \text{ г розчину.}$$

$$\text{Або } \omega (P) = \frac{m_{\text{р.р.}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%;$$

$$\text{Звідки } m_{\text{р-ну}} = \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 100\%}{\omega} = \frac{75 \cdot 100\%}{5} = 1500 \text{ г}$$

**Приклад 3.** У 175 г води розчинено 25 г мідного купоросу  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Яка масова частка ( $\omega$ , %) сульфату міді у цьому розчині?

Вирішення.

Якщо розчинена речовина не містить в своєму складі кристалізаційної води, то при розрахунках, пов'язаних з визначенням масової частки, її формула до уваги не приймається. Але якщо розчинена речовина є кристалогідратом, в розрахунках потрібно врахувати кристалізаційну воду.

1) Визначаємо скільки г безводного  $\text{CuSO}_4$  міститься у 25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

Молярна маса (Мм)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 250$  г/моль; Мм  $\text{CuSO}_4 = 160$  г/моль.

За пропорцією:

у 250 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  міститься 160 г  $\text{CuSO}_4$ ,  
а у 25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  міститься  $x$  г  $\text{CuSO}_4$

знаходимо, що  $x = \frac{25 \cdot 160}{250} = 16$  г. При цьому загальна маса

розчину дорівнює:  $m_{\text{р-ну}} = 175 + 25 = 200$  г.

2) Визначаємо масову частку сульфату міді:

складаємо пропорцію:

у 200 г розчину міститься 16 г  $\text{CuSO}_4$ ,  
а у 100 г ————— у г  $\text{CuSO}_4$ .

$$\text{Звідки } y = \frac{100 \cdot 16}{200} = 8 \text{ г.}$$

Тобто концентрація розчину  $\omega (P) = \frac{m_{\text{р.р.}}}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\% = \frac{16 \cdot 100\%}{200} =$

8%.

Процентну концентрацію розчину іноді виражають через питому масу тобто масу 1 мл (см<sup>3</sup>) розчину або густину –  $\rho$ , г/см<sup>3</sup> (г/мл) (в аналітичній хімії позначають –  $d$ , г/см<sup>3</sup>, (г/мл). Таке вираження концентрації розчину базується на тому, що із зміною концентрації розчину змінюється його питома маса. Для приблизного, але швидкого визначення питомої маси розчинів використовують **ареометр** (рис. 4.1). Він являє собою скляний поплавок з дробом і вузькою шийкою, у верхній частині якої нанесена шкала з поділками, що відповідають величинам питомої маси. В залежності від питомої маси розчину ареометр занурюється на різну глибину. Для цього в сухий циліндр об'ємом 250-300 мл наливають розчин, опускають ареометр так, щоб він не торкався стінок циліндра. Та поділка шкали, до якої опустився ареометр, показує питому масу розчину.

Відлік ведуть по нижньому краю меніска. За питомою масою можна визначити концентрацію розчину, користуючись спеціальними таблицями, в яких проти питомої маси кислот, лугів знаходять відповідну процентну концентрацію.

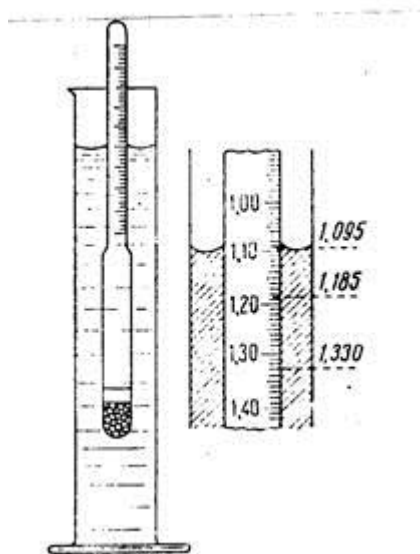


Рис.4.1. Ареометр.

Розрахунки з використанням густини базуються на співвідношенні:  $\rho = \frac{m}{V}$ ,

де  $\rho$  - густина, г/мл (г/см<sup>3</sup>) ;  $m$  - маса розчину, г;  $V$  - об'єм розчину, мл.

**Приклад 4.** До 400 мл 20% розчину сірчаної (сульфатної) кислоти з густиною 1,14 г/мл долили 200 мл води. Яка процентна концентрація розчину, що утворився?

Вирішення:

1) Знаходимо масу вихідного розчину:

$$m = \rho \cdot V; \quad m_{p-ny1} = 1,14 \cdot 400 = 456 \text{ г.}$$

2) Розраховуємо  $m_{p.p.} H_2SO_4$  в цьому розчині за пропорцією:

$$100 \text{ г розчину} \text{ — } 20 \text{ г } H_2SO_4$$

$$456 \text{ г розчину} \text{ — } x_{p.p1.} \text{ г } H_2SO_4;$$

$$x_{p.p.} = \frac{456 \cdot 20}{100} = 91,2 \text{ г } H_2SO_4.$$

Маса розчину, що утворився, дорівнює:  $m_{p-ny2} = 456 \text{ г} + 200 \text{ г} = 656 \text{ г.}$

( $m_{води} = 200 \text{ г}$ , бо  $\rho(H_2O) = 1 \text{ г/мл}$ ).

3) Знаходимо процентну концентрацію  $H_2SO_4 (\omega)$ :

$$656 \text{ г розчину} \text{ — } 91,2 \text{ г } H_2SO_4$$

$$100 \text{ г розчину} \text{ — } x_2 \text{ г } H_2SO_4;$$

$$x_{p.p.2} = \frac{100 \cdot 91,2}{656} = 13,9 \text{ г } H_2SO_4.$$

Отже, розчин  $H_2SO_4$  має процентну концентрацію  $\omega = 13,9\%$ .

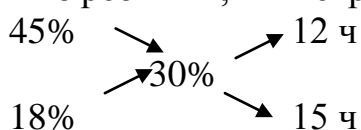
Іноді в практичній роботі необхідно готувати розчини потрібної (заданої) концентрації шляхом змішування розчинів з іншими концентраціями, або шляхом розведення розчинником розчинів з більш високою концентрацією. При розведенні потрібно знайти співвідношення рідин, що змішуються. Для цього можна використати правило змішування, або, як його ще називають, **“правило хреста”**.

Концентрація розчину, який потрібно одержати, записується в точці перетинання двох діагоналей, а концентрації вихідних розчинів - біля кінців цих ліній - зліва (більша концентрація - зверху, менша - знизу). Потім по кожній лінії здійснюється віднімання меншого числа від більшого і різниця записується біля вільного кінця лінії справа. Одержані числа справа (зверху і унизу) вказують співвідношення вагових частин кожного розчину, які потрібно взяти для приготування розчину з заданою концентрацією. Розглянемо застосування правила змішування на конкретних прикладах.

**Приклад 5.** Є два розчини глюкози: 45%-ний і 18%-ний. Потрібно приготувати 540 г 30%-ного розчину.

Вирішення.

1) Складаємо схему для розрахунку вагових частин (ч) кожного з розчинів, які потрібно змішати:



Всього після змішування маємо:  $12 \text{ ч} + 15 \text{ ч} = 27 \text{ ч}$ , що за масою відповідає 540 г 30%-ного розчину.

Отже, 45%-ний розчин потрібно змішати з 18%-ним у співвідношенні відповідно 12 : 15 вагових частин.

2) Розраховуємо, яку масу складає одна вагова частина, виходячи з пропорції:

540 г складає 27 частин,  
x складає 1 частину.

Звідси  $x = 540 : 27 = 20 \text{ г}$ .

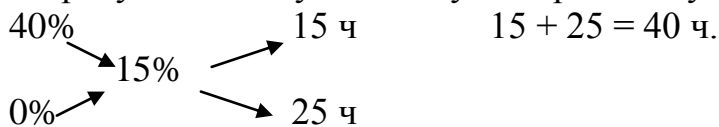
В результаті, 45%-ного розчину потрібно взяти 12 частин або  $12 \cdot 20 \text{ (г)} = 240 \text{ (г)}$ , 18%-ного - 15 частин або  $15 \cdot 20 \text{ (г)} = 300 \text{ г}$ .

Якщо необхідно приготувати новий розчин шляхом розведення більш концентрованого розчину водою, розрахунок виконується аналогічно, приймаючи воду за розчин 0%-ної концентрації.

**Приклад 6.** Приготувати 200 г 15%-ного розчину лугу, виходячи із 40%-ного розчину.

Вирішення:

1) Розрахунок виконується як у попередньому прикладі:



Увесь розчин 200 г складає - 40 ч  
x г складає - 1 ч,

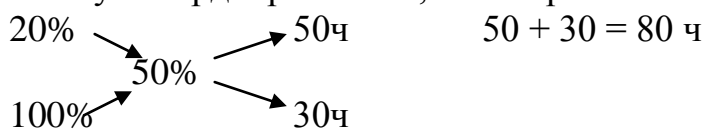
тобто  $x = 200 \text{ г} : 40 = 5 \text{ г}$ .

Отже, щоб приготувати 200 г 15%-ного розчину лугу, виходячи із 40%-ного розчину, потрібно взяти 15 частин або  $15 \cdot 5 = 75 \text{ г}$  40%-ного розчину, а води - 25 частин, або  $25 \cdot 5 = 125 \text{ г}$ .

При необхідності збільшення концентрації розчину шляхом змішування його з твердою речовиною, останню прирівнюють до розчину з 100%-ною концентрацією. Розрахунки не відрізняються від наведених вище.

**Приклад 7.** Із 20%-ного розчину лугу необхідно приготувати 500 г 50%-ного розчину, додавши твердий луг.

Вирішення: Складаємо схему для розрахунку вагових частин 20%-ного розчину і твердої речовини, які потрібно змішати.



Знаходимо масову частку однієї вагової частини:

$$\begin{array}{rcl} 500 \text{ г розчину} & - & 80 \text{ ч} \\ x \text{ г розчину} & - & 1 \text{ ч} \end{array}$$

$$x = 500 \text{ г} : 80 = 6,25 \text{ г.}$$

Отже, для виконання завдання, 20%-ного розчину потрібно взяти  $6,25 \text{ г} \cdot 50 = 312,5 \text{ г}$ , а твердого луку потрібно  $6,25 \text{ г} \cdot 30 = 187,5 \text{ г}$ .

2. **Молярна концентрація (молярність -  $M$ ,  $C_M$ )** – кількість молей р.р., які приходяться в даному розчині на 1 літр його:

$$C_M = \frac{v}{V} \text{ або } C_M = \frac{n}{V}, v = \frac{m}{M_M}$$

$$C_M = \frac{m}{M_M \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

де  $v$ , або  $n$  – кількість речовини (моль);  $m$  – маса розчиненої речовини (г);  $M_M$  – молярна маса р.р. (г/моль);  $V$  - об'єм розчину (л). Щоб перейти від масової частки до молярної концентрації слід знати густину розчину ( $\rho$ ).

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/мл (г/см}^3\text{)}$$

Звичайно молярність позначають  $M$  після числового значення молярності. Так, запис  $2M H_2SO_4$  означає розчин, в кожному літрі якого міститься 2 моля сульфатної кислоти, тобто  $C_M = 2 \text{ моль/л}$ . На практиці частіше всього використовують розчини такої молярності: 1 М – *одномолярний*; 0,1 М – *децимолярний*; 0,5 М – *напівмолярний*, 0,01 М – *сантимолярний*; 0,001 М – *мілімолярний*.

**Приклад 8.** Скільки грамів нітрату калію потрібно для приготування 0,2 л 2 М розчину?

Вирішення:

Молярна маса  $KNO_3$  дорівнює  $M_M = 39 + 14 + 48 = 101 \text{ г}$ .

1) Розраховуємо  $m$  (г)  $KNO_3$ , що знаходиться у 200 мл 2М розчину. Для цього складаємо пропорцію:

$$\begin{array}{rcl} \text{У } 1000 \text{ мл } 1\text{М розчину міститься} & - & 101 \text{ г } KNO_3 \\ \text{у } 1000 \text{ мл } 2 \text{ М розчину міститься} & - & 101 \cdot 2 = 202 \text{ г} \\ KNO_3, & & \end{array}$$

$$\text{а у } 200 \text{ мл } 2 \text{ М розчину міститься} \quad - \quad x \text{ г } KNO_3.$$

$$\text{Звідси } x = \frac{200 \cdot 202}{1000} = 40,4 \text{ г;}$$

$$\text{або виходячи з формули } C_M = \frac{m}{M_M \cdot V},$$

$$m = C_M \cdot M_M \cdot V = 2 \cdot 101 \cdot 0,2 = 49,4 \text{ г.}$$

Отже, для приготування 200 мл 2 М розчину потрібно 40,4 г  $KNO_3$ .

**Приклад 9.** Скільки мл 22%-ного розчину  $HCl$ , густина якого  $1,11 \text{ г/дм}^3$  (або  $\text{г/мл}$ ), потрібно для приготування 250 мл 0,5 М розчину?

Вирішення:

1) Знаходимо кількість грамів  $HCl$ , що міститься у 250 мл 0,5 М розчину. Для цього складаємо пропорцію:

У 1000 мл 1М розчину міститься - 36,5 г  $HCl$ ,  
у 1000 мл 0,5М розчину міститься -  $36,5 \cdot 0,5 = 18,25$   
г  $HCl$ ,

а у 250 мл 0,5М розчину міститься -  $x_1$ ;

$$x_1 = \frac{250 \cdot 18,25}{1000} = 4,56 \text{ г}$$

2) Визначаємо, в якій кількості 22%-ного розчину знаходиться 4,56 г  $HCl$ .

Складаємо пропорцію:

22 г  $HCl$  міститься - у 100 г розчину

а 4,56 г  $HCl$  міститься - у  $x_2$ ;

$$x_2 = \frac{4,56 \cdot 100}{22} = 20,73 \text{ г розчину.}$$

Переводимо масу розрахованої 22%-ної  $HCl$  у об'єм:

$$\text{Згідно формулі } \rho = \frac{m}{V}, V = \frac{m}{\rho} = \frac{20,73}{1,11} = 18,6 \text{ г}$$

Таким чином, для приготування 250 мл 0,5 М розчину необхідно взяти 18,6 мл 22%-ної  $HCl$ .

**Приклад 10.** 50 мл 0,3 М розчину солі розвели водою до 80 мл. Яка молярна концентрація солі у розчині, що утворився?

Вирішення: Для вирішення такого типу завдань знати формули розчинених речовин не потрібно. При розведенні розчину кількість розчиненої речовини не змінюється, але концентрація розчину зменшується у стільки разів, у скільки разів збільшується об'єм розчину.

Спочатку визначимо кількість молей солі, що міститься у 50 мл 0,3 М розчину. Складаємо пропорцію:

0,3М міститься - у 1000 мл,

а  $x_1$  міститься - у 50 мл ;

$$x_1 = \frac{0,3 \cdot 50}{1000} = 0,015 \text{ М}$$

Тепер визначаємо кількість молей солі, що міститься у 1 л розчину після його розведення: у 80 мл міститься - 0,015 М,

а у 1000 мл міститься -  $x_2$  ;

$$x_2 = \frac{1000 \cdot 0,015}{80} = 0,1875 \text{ М}$$

Отже, концентрація солі у розведеному розчині 0,1875 М.

3. **Молярна концентрація еквівалента (нормальність –  $N$ ,  $C_N$ )**  
– кількість еквівалентів р.р., які розчинені в 1 літрі даного розчину:

$$C_N = \frac{v_{\text{еквівалента}}}{V}, \text{ моль/л, (моль-екв/л)},$$

де  $v_{\text{еквівалента}}$  – кількість еквівалентів речовини, що виражається через масу речовини ( $m$ ) і молярну масу еквівалента ( $E$ ),  
 $v_{\text{еквівалента}} = \frac{m}{E}$  (моль).

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини  $X$ , яка в даній кислотно-основній реакції еквівалентна одному іону гідрогена або в даній реакції окиснення-відновлення – одному електрону.

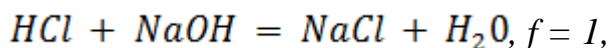
Наприклад, в реакції  $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ , еквівалент хлоридної (соляної) кислоти  $HCl$  дорівнює 1 моль.  
**Чисельно еквівалент дорівнює молярній масі еквіваленту.**

Молярною масою еквівалента речовини  $X$  називають масу одного моля еквівалента цієї речовини, рівну добутку фактора еквівалентності на молярну масу речовини  $X$ :

$$E = f \cdot M_M.$$

Фактор еквівалентності – це число, яке позначає, яка доля реальної частки речовини  $X$  еквівалентна одному іону гідрогена в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в даній реакції окиснення-відновлення.

Наприклад, молярна маса еквівалента хлоридної кислоти в реакції



$$E = 1 \cdot M_{HCl} = 36,5 \text{ г/моль},$$

а в реакції -  $H_3PO_4 + 3 NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O, f = \frac{1}{3}$ , молярна маса еквівалента ортофосфатної кислоти  $H_3PO_4$  дорівнює

$$E = \frac{1}{3} \cdot M_{H_3PO_4} = \frac{98}{3} = 32,67 \text{ г/моль}.$$

Отже, молярна концентрація еквівалента, або нормальність розчиненої речовини дорівнює:

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V}.$$



Цей спосіб виразу концентрації розчину є чи не найважливішим, особливо в аналітичній хімії. Виходячи з визначення, що є нормальність, можна записати

$$v_{\text{еквівалента}} = C_N \cdot V, \text{ або } v_{\text{еквівалента}} = N \cdot V$$

Тоді зрозуміло, що коли цей розчин буде взаємодіяти з розчином якоїсь іншої речовини, то згідно закону еквівалентів реакція закінчиться, коли до  $v'_{\text{екв}}$  ми додамо  $v''_{\text{екв}}$ . Але

$$v'_{\text{екв}} = N_1 \cdot V_1$$

$$v''_{\text{екв}} = N_2 \cdot V_2, \text{ тобто}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Отже, знаючи нормальність та об'єм одного з розчинів та, практично знайшовши об'єм розчину, концентрація якого невідома, що пішов на реакцію з першим розчином, можна знайти нормальність розчину з невідомою концентрацією.

**Приклад 11.** Яка концентрація розчину *KOH*, якщо на нейтралізацію 100 мл 0,5 нормального розчину *HCl* пішло 20 мл розчину *KOH*. Так, можна записати:

$$N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}$$

звідси:

$$N_{\text{KOH}} = \frac{100 \cdot 0,5}{20} = 2,5 \text{ моль/л}$$

На практиці частіше всього використовують розчини, в яких після чисельного значення молярної концентрації еквівалентів ставлять букву *n* або *N*. Так, запис 2н *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* означає розчин, в кожному літрі якого міститься 2 моля еквивалентів сульфатної кислоти, тобто *N*, або  $C_N = 2$  моль/л.

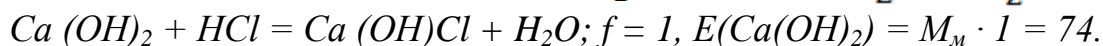
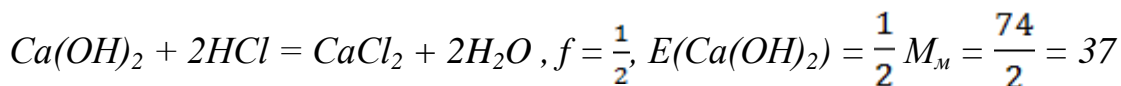
Для розрахунків еквівалентної концентрації потрібно мати чітке уявлення про поняття *еквівалентів хімічних речовин* та способів їх обчислення.

**Еквіваленти кислот** дорівнюють їх молярній масі, поділеній на кількість атомів гідрогену, що приймають участь у хімічних реакціях.

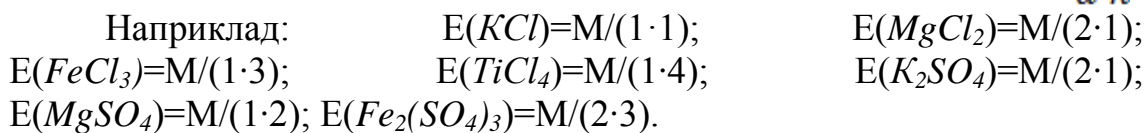
У переважній більшості (не враховуючи конкретну реакцію) еквіваленти кислот визначаються як результат ділення молярної маси кислоти на її основність. Так,  $E(\text{HNO}_3) = M/1$ ;  $E(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2$ ;  $E(\text{H}_3\text{PO}_4) = M/3$ ;  $E(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7) = M/4$ .

**Еквіваленти основ** дорівнюють їх молярним масам, поділеним на кількість гідроксильних груп (кислотність основ), що приймають участь у хімічних реакціях. Так,  $E(\text{KOH}) = M/1$ ;  $E(\text{Ca(OH)}_2) = M/2$ .

Але відповідно до реакції потрібно враховувати *фактор еквівалентності f*. Наприклад, згідно до реакцій :



**Еквіваленти солей** дорівнюють їх молярним масам, поділеним на добуток числа іонів металів (катіонів) - *a* на їх заряд - *n* :  $E_{\text{соли}} = \frac{M_m}{a \cdot n}$



При вирішенні багатьох задач корисно знати переходи з однієї концентрації в іншу. Наприклад, молярна концентрація і масова частка зв'язані такими виразами:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M},$$

$$\omega = \frac{C_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$$

**Приклад 12.** Визначити нормальну концентрацію розчину сірчаної кислоти, в 250 мл якого міститься 24,5 г  $H_2SO_4$ .

Вирішення. Складаємо пропорцію:

у 250 мл розчину  $H_2SO_4$  міститься 24,5 г кислоти;

у 1000 мл розчину  $H_2SO_4$  міститься *x* г кислоти;

$$x = \frac{1000 \cdot 24,5}{250} = 98 \text{ г.}$$

Еквівалент кислоти  $E_{H_2SO_4}$  дорівнює  $\frac{1}{2} M_m$  (49 г), тобто  $C_N = \frac{98}{49} = 2$  (моль/л або моль-екв/л). Якщо використати формулу для розрахунку нормальності, то результат співпадає:

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{24,5}{49 \cdot 0,25} = 2 \text{ моль/л (моль-екв/л)}$$

**Приклад 13.** У 2 л розчину міститься 12,6 г  $HNO_3$ . Обчислити нормальну концентрацію даного розчину.

Вирішення:

Згідно до формули  $C_N = \frac{m}{E \cdot V}$ , підставимо значення  $m = 12,6 \text{ г}$ ,

$E_{HNO_3} = 63, V = 2 \text{ л}$

$$C_N = \frac{12,6}{63 \cdot 2} = 0,1 \text{ моль/л (моль-екв/л)}.$$

**Приклад 14.** Для нейтралізації 40 мл розчину сульфатної (сірчаної) кислоти було витрачено 24 мл 0,2н. розчину лугу натрій

гідроксиду. Визначити нормальність вихідного розчину сірчаної кислоти.

Згідно рівності  $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$ , нормальність кислоти визначаємо:

$$N_{H_2SO_4} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}} = \frac{0,2 \cdot 24}{40} = 0,12 \text{ моль/л (моль-екв/л)}.$$

4. **Моляльна концентрація (моляльність)** – кількість молей р.р., що приходяться в даному розчині на 1000 г розчинника:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$$

де  $m_1$  – маса р.р., яка приходиться на масу  $m_2$  розчинника в даному розчині, і  $M$  – молекулярна маса р.р.

5. **Титр** – кількість грамів р.р. в 1 мл розчину.

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл.}$$

За титром можна розрахувати **нормальність** -  $C_N = \frac{T \cdot 1000}{E}$ , моль/л, (моль-екв/л),

**Титром за речовиною**, що визначається ( $T_{p.p./p.e.}$ ) називають кількість речовини (в грамах), яку визначають, що відтитровується 1 мл робочого розчину.

Наприклад, якщо  $T(H_2SO_4) = 0,004912$  г/мл, то його титр за  $NaOH$  знаходять із пропорції:

$$\begin{array}{l} E(H_2SO_4) \quad \text{—} \quad E(NaOH) \\ 49,04 \text{ г} \quad \text{—} \quad 40,00 \text{ г} \\ T(H_2SO_4) \quad \text{—} \quad T(H_2SO_4)/(NaOH) \end{array}$$

$$T(H_2SO_4)/(NaOH) = \frac{T_{H_2SO_4} \cdot E_{NaOH}}{E_{H_2SO_4}} = \frac{0,004912 \cdot 40,00}{49,04} = 0,0040065$$

г/мл

тобто 1 мл розчину  $H_2SO_4$  відтитровує 0,0040065 г  $NaOH$ , а  $x$  мл цього ж розчину  $H_2SO_4$  еквівалентні при титруванні 0,0040065· $x$  грамам  $NaOH$ .

Із наведеного виразу  $T_{H_2SO_4/NaOH}$  видно, що другий співмножник (40,00/ 49,04) є відношенням постійних величин. Таке відношення називають **об'ємно-аналітичним фактором** (позначають літерою "F"), який розраховують завчасно для різних речовин.

$$\text{або молярність} - C_M = \frac{T \cdot 1000}{M_M} \text{ моль/л.}$$

**Приклад 17.** Обчислити титр 0,5 М сірчаної кислоти.

**Вирішення:**

Молярна маса сульфатної кислоти дорівнює 98 г/моль.

$$T_{H_2SO_4} = \frac{C_M \cdot M_M}{1000} = \frac{0,5 \cdot 98}{1000} = 0,049000 \text{ г/мл.}$$

**Приклад 18.** Визначити титр децинормального розчину  $HCl$ .

Вирішення:

Молярна маса  $HCl$  дорівнює 36,5 г/моль.

Оскільки хлоридна (соляна)

кислота одноосновна, її еквівалент буде дорівнювати молярній масі:  $E = \frac{M_M}{1} = M_M = 36,5 \text{ г.}$

$$T_{HCl} = \frac{C_N \cdot E}{1000} \text{ або } \frac{N \cdot E}{1000} = \frac{0,1 \cdot 36,5}{1000} = 0,00365 \text{ г/мл}$$

б. **Молярна частка р.р.** – відношення числа молів даної речовини до суми молів усіх речовин, що містяться в розчині.

Для бінарного розчину:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

де  $x_1, n_1$  і  $x_2, n_2$  - відповідно мольні частки та число молів розчинника і розчиненої речовини.

Для двохкомпонентного розчину  $x_1 + x_2 = 1$ , а для багатоконпонентних розчинів  $\sum x = 1$ .

## 5. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Вивчення дисципліни “Гідрохімія” неможливе без проведення аналітичних досліджень об’єктів довкілля - води, ґрунту, повітря.

Виконання аналітичних досліджень природного об’єкту включає такі етапи:

- Вибір методу аналізу (оцінка величини проби, селективності; можливості виконання аналізу на місці відбору проби, чутливість та точність визначення);
- Відбір проби (ґрунту, води, повітря) з урахуванням особливостей щодо консервування, транспортування проб тощо;
- Підготовка проби до аналізу (розчинення, концентрування, розведення, маскування чи розкладання заважаючих компонентів і т.д.);
- Визначення певного інгредієнта чи групи інгредієнтів з використанням хімічних, фізико-хімічних, фізичних методів;
- Статистична обробка результатів аналізу.

Виходячи з необхідності організації кожного етапу досліджень відповідно до нормативних документів, дана методична розробка включає правила відбору та консервації проб.

Основна частина лабораторних робіт присвячена аналізу води різного походження. Це зумовлено тим, що пробопідготовка зразків води найбільш проста, аналіз багатьох основних параметрів якості виконується з використанням хімічних методів (гравіметрії, титриметрії), які можна реалізувати на базі учбової лабораторії для вивчення аналітичної хімії.

Для підвищення зацікавленості студентів у виконанні лабораторного практикуму пропонується використовувати зразки води природного походження, а не модельні системи. Наприклад, перед кожним заняттям студенти одержують завдання відібрати проби об’єктів довкілля, в тому числі і з місця їх власного проживання.

**ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.** Кількісні методи аналітичної хімії навколишнього середовища. Статистична обробка результатів аналітичних вимірювань.

Порівняльна характеристика основних методів аналізу, які використовують для визначення вмісту компонентів у об'єктах довкілля, наведена в табл. 1 та 2.

Таблиця 1 - Порівняння основних показників методів аналізу [1]

Показники	Методи аналізу		
	Хімічні	Фізико-хімічні	Фізичні
1. Чутливість (мінімальна концентрація, мг/дм <sup>3</sup> (без концентрування)	1,0 – 0,1	0,05 – 0,005	0,01 – 0,001
2. Точність аналізу, % (відн.)	0,01 – 0,5	1 - 10	2 - 20
3. Селективність	Задовільна	Висока	Дуже висока
4. Тривалість аналізу (без пробопідготовки), хв.	30 - 200	15 - 60	10 - 30
5. Вартість вимірювальної апаратури у відносних одиницях	1	20 - 100	100 - 500
6. Можливість швидкого виконання аналізів	Низька	Середня	Висока
7. Необхідність обслуговуючого персоналу	Не потрібний	Бажаний	Обов'язковий
8. Зручність автоматизації	Низька	Середня	Висока

Порівняння методів вказує на те, що перевагами хімічних методів є висока точність та відносно низька вартість обладнання. До недоліків слід віднести значну тривалість визначення та неможливість автоматизації.

В наш час зростає значення третьої групи фізичних методів (спектроскопічних, термічних тощо), які характеризуються високою чутливістю, селективністю та експресністю, зручністю автоматизації. Вони широко застосовуються в тестових системах для польових визначень (наприклад, електропровідності, кислотності води, ґрунтів, запиленості повітря тощо).

Як і при будь-якому вимірюванні, результати аналітичного визначення параметрів довкілля завжди мають деяку погрішність.

Таблиця 2- Методи аналізу забруднюючих речовин [2]

Метод	Агрегатний стан зразків	Обладнання	Вартість, у.о.	Відносна чутливість	Тривалість, год.	Чутливість	Точність аналізу, %	Примітка
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гравіметрія	Т-Р-Г	Стандартне лабораторне	200	Добра	1–2	0,1 – 1 г 1-10 мкг	0,005 – 0,01 0,1	Основні компоненти об'єктів довкілля
Об'ємний (титрування)	Т-Р-Г	Стандартне лабораторне	200	Добра	0,25– 0,5*	$10^{-2}$ $10^{-5}$ $10^{-5} - 10^{-7}$ моль/дм <sup>3</sup> *	0,01 0,1 0,2–1,0	Основні та напівмікрокомпоненти
Спектрофотометрія видимої області	Т-Г	Колориметр; спектрофотометр	200 800 - 3000	Задовільна	0,5 – 1,0*	$10^{-3} - 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup> *	1–5 5–10 (0,1)*	Напівмікро- та мікрокомпоненти (сліди металів)
Ультрафіолетова спектрофотометрія	Т-Р-Г	УФ-спектрофотометр	3000	Задовільна	0,5 – 1,0*	$10^{-3} - 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup> *	1–5 5–10 (0,1)*	Напівмікро- та мікрокомпоненти для хромофорів та органічних сполук

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Полум'яна емісійна спектроскопія (ПЕС)	Т-Р	Полум'яний фотометр та спектроскоп	800 3000-5000	Добра	0,25– 0,5*	$10^{-5} - 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup> *	0,5 – 3 5 – 10	Мікрокомпоненти для лужних, лужноземельних та деяких d-елементів
Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС)	Т-Р	АА-спектроскоп	4000- 10000	Відмінна	0,25– 0,5*	$10^{-5} - 10^{-3}$ $10^{-7} - 10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup> *	0,5 – 3 5 – 10	Мікрокомпоненти для деяких d-елементів та напівмікрокомпонентів
Газова хроматографія	Р-Г	Газовий хроматограф	3500-5000	Відмінна	0,25– 0,5	Основний компонент 1 – 2 0,1 – 1 0,01 – 0,1 $10^{-3} - 10^{-2}$ $10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup>	0,1 0,2–0,5 0,5–1,0 1–5 5–10 10	Від основних до мікрокомпонентів; органічні та металорганічні сполуки
Вольтамперометрія з відшаруванням аноду	Р	Імпульсний полярограф постійного струму	2500	Добра	0,25– 0,5	$10^{-3} - 10^{-2}$ $10^{-5} - 10^{-3}$ $10^{-7}$ моль/дм <sup>3</sup> *	1 – 2 3 5	Мікрокомпоненти (сліди металів: Ag, Bi, Cd, Fe, In, Pb, Sb, Sn, Zn)



1	2	3	4	5	6	7	8	9
Спектро-флуориметрія	Т-Р	Реєструючий спектрофлуориметр	7000	Добра	0,5 – 1,0	$10^{-7} - 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup>	0,5 - 10	Мікрокомпоненти для органічних та неорганічних домішок
Рентгенофлуоресцентна спектрометрія	Т-Р	РФ-спектрометр	50000	Добра	0,25 – 0,5	$10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм <sup>3</sup>	1 - 2	Напівмікрокомпоненти в ґрунтах
Рідинна хроматографія	Т-Р	Рідинний хроматограф під високим тиском	6000-8000	Добра	0,5– 1,0	$10^{-7} - 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>	2 – 20	Мікрокомпоненти (в основному органічні речовини)
Полярографія	Р	Багатофункціональний полярограф	100000	Добра	0,25 – 0,5	$10^{-3} - 10^{-2}$ $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/дм <sup>3*</sup>	1 – 2 3	Напівмікро- та мікрокомпоненти; органічні речовини

\* З використанням точних (диференціальних) методик

Як і при будь-якому вимірюванні, результати аналітичного визначення параметрів докілья завжди мають деяку погрішність. Оцінка погрішності результату є важливою частиною аналізу, а сама погрішність – його важливою характеристикою. У зв'язку з цим розгляд основних методів аналізу включає їх метрологічні характеристики.

В наш час зростає значення третьої групи фізичних методів (спектроскопічних, термічних тощо), які характеризуються високою чутливістю, селективністю та експресністю, зручністю автоматизації. Вони широко застосовуються в тестових системах для польових визначень (наприклад, електропровідності, кислотності води, ґрунтів, запиленості повітря тощо).

Як і при будь-якому вимірюванні, результати аналітичного визначення параметрів докілья завжди мають деяку погрішність. Оцінка погрішності результату є важливою частиною аналізу, а сама погрішність – його важливою характеристикою. У зв'язку з цим розгляд основних методів аналізу включає їх метрологічні характеристики.

Погрішність вимірювання залежить від багатьох факторів: класу точності приладів, що застосовуються; методики вимірювання; індивідуальних особливостей спостерігача тощо.

Погрішність вимірювання, яка при повторних вимірюваннях залишається постійною або закономірно змінюється, називається **систематичною**.

Знак систематичної погрішності не змінюється від досліду до досліду. Систематична погрішність або тільки занижує, або тільки завищує результат.

Погрішність, яка при повторних вимірюваннях змінюється випадковим чином, називається **випадковою** погрішністю вимірювання. Знак випадкової погрішності в серії вимірювань не залишається постійним і від досліду до досліду змінюється.

Грубі погрішності, що суттєво перевищують очікувані при даних умовах, називаються **промахами**. Вони бувають, як правило, наслідками грубих оперативних погрішностей аналітика (втрата розчину з осадом при фільтруванні, втрата осаду при прожарюванні чи зважуванні тощо).

### **Систематичні погрішності**

Джерела систематичних погрішностей доволі численні. Найбільше значення з них мають погрішності, зумовлені приладами, які застосовуються, реактивами, погрішністю методу та

погрішностями, пов'язаними з індивідуальними особливостями аналітика (чутливість кольорового зору тощо).

Прилади, що використовують в аналітичній практиці, характеризуються певним класом точності, тому часто можна понизити погрішність визначення за рахунок використання приладу більш високого класу точності. Джерелом систематичної погрішності може бути застосування неперевірених різноважок, некаліброваного мірного посуду тощо. Систематичні погрішності, в принципі, можна виміряти та врахувати. Часто систематичні погрішності можна суттєво понизити введенням поправок, які знаходять при калібруванні чи порівнянні одержаних результатів з результатами вимірювання на іншому приладі, що має більш високий клас точності та заздалегідь відому меншу систематичну погрішність. Використання реактиву, що містить визначуваний компонент або заважаючу домішку, також викликає систематичну погрішність. Ретельне попереднє очищення реактиву зменшує її практично до нуля.

Погрішності методів залежать від властивостей системи, яку аналізують (наприклад, від розчинності осаду при осадженні або промиванні, співосадження; нестійкості у часі розчинів, які фотометрують; неповноти протікання реакції тощо). Методичні погрішності часто залишаються непоміченими. Суттєве значення мають також оперативні та особисті погрішності, пов'язані з операціями, що виконуються при аналізі, та залежать, головним чином, від кваліфікації аналітика та його здібностей. Якщо аналітик не може точно розрізнити зміну забарвлення при титруванні з кольоровим індикатором, він завжди буде перетитрувати розчини. Виявлення та усунення систематичних погрішностей базується на критичній оцінці всіх операцій при виконанні аналізу з точки зору можливих перешкод.

Найбільш розповсюдженими практичними прийомами виявлення систематичної погрішності є виконання аналізів незалежним методом, проведення холостого досліду та аналізу стандартних зразків.

### **Випадкові погрішності**

Випадкові погрішності не мають певного знаку та сама назва "випадкові" вказує на відсутність будь-якої закономірності у появі погрішності цього типу. Існування випадкових погрішностей проявляється, наприклад, в тому, що результати паралельних аналізів майже завжди трохи відрізняються один від одного, навіть якщо всі джерела систематичних погрішностей враховані за допомогою відповідних поправок. Як правило, поява випадкових погрішностей

розглядається як випадкова подія, і ці погрішності обробляють на основі теорії ймовірності та математичної статистики.

Основними характеристиками надійності результатів хімічного аналізу будь-якого об'єкту є **правильність** та **точність (відтворюваність)**.

**Правильність аналізу** – ступінь адекватності кількості (концентрації) визначуваного інгредієнта його дійсному вмісту в об'єкті. Критерій правильності – ступінь збігу результатів визначення певного інгредієнта різними незалежними методами.

Наприклад, концентрацію йонів міді у пробі природної води можна визначити методами спектрофотометрії, атомно-абсорбційної спектроскопії та полярографії. Якщо середній результат окремих визначень є статистично достовірним (див. нижче), то аналіз вважають правильним.

Для перевірки правильності результатів аналізу є достатньо багато методик [3]. Найбільш розповсюджений метод полягає у використанні так званих стандартних зразків. Їх готують у сертифікованих лабораторіях за спеціальними методиками. Наприклад, стандартний зразок складу розчину нітрат-йонів ( $0,1 \text{ мг/см}^3$ ) ДСЗУ 022.116-00 має відносну погрішність атестованої характеристики при довірчій ймовірності  $P=95\%$  не більше 1% (тобто масова концентрація нітрат-йонів знаходиться у межах  $0,095\text{-}0,105 \text{ мг/см}^3$ ). Використовуючи стандартні зразки, проводять калібрування приладів та визначення точності аналізу методом стандартної добавки.

**Точність аналізу** характеризує ступінь збіжності паралельних визначень. Жодне аналітичне визначення не можна проводити однократно. Як мінімум, потрібно провести три паралельні вимірювання з подальшою статистичною обробкою результатів.

Таким чином, поняття правильності та точності результатів не тотожні між собою. Умовно охарактеризувати рівень точності та правильності можна за допомогою такої схеми (рис. 1).

Перша мішень характеризується попаданням результатів близько до “яблучка” (правильного результату), проте паралельні вимірювання мають велику розсіюваність (знак відхилення випадковий – то більше, то менше правильного результату, отже основна причина погрішності вимірювання – випадкові погрішності). Результати паралельних визначень другого “стрільця” практично співпадають (потрапляння майже в одну точку), проте далекі від правильного результату, тому такий аналіз характеризується високою

точністю, проте низькою правильністю. Очевидно, причина – в систематичній погрішності.

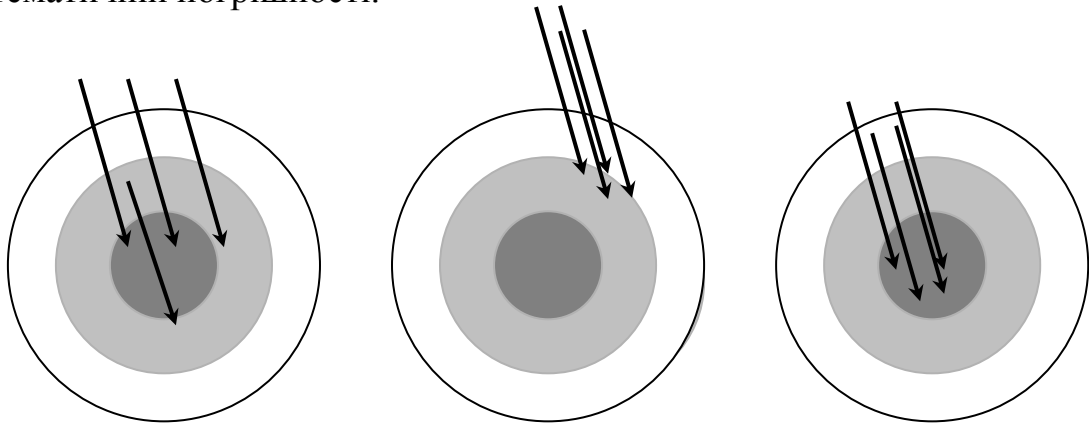


Рис. 1 - Поняття точності та правильності аналізу.

Самий оптимальний варіант – третій, коли аналіз характеризується високою точністю і правильністю.

Незалежно від того, яким методом отримані результати аналізу, їх обробляють статистично. Для цього виконують таку послідовність розрахунків:

- 1) Визначення середнього арифметичного:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (1)$$

де  $n$  - кількість паралельних вимірювань одного показника;

- 2) Розраховують середню квадратичну погрішність (стандартне відхилення, дисперсію):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (2)$$

- 3) Точність (відповідність) результату аналізу характеризують величиною довірчого інтервалу середнього значення, який визначають за формулою:

$$\Delta x = \frac{t(P) \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

де  $t(P)$  – так званий  $t$ -розподіл (критерій Стюдента), його величини для різних значень ( $n$ ) при заданій ймовірності ( $P$ ) наведені в **Додатку 1**.

Результат аналізу в будь-яких одиницях виражають наступним чином:  
 $\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$

Значення  $\Delta\bar{x}$ , як правило, вираховують з  $P=0,95$ . При визначенні певного інгредієнта виконують не більше 3-4 паралельних аналізів, тому що збільшення ( $n$ ) майже не впливає на величину  $t(P)$ , тобто точність аналізу. Ось чому при використанні титриметричних чи вагових методів аналізу потрібно виконувати, як правило, три паралельних вимірювання.

З формули (2) слідує, що результат одиничного вимірювання є статистично недостовірним, тому що при  $n=1$  дисперсія  $S \rightarrow \infty$  і як такий довірчий інтервал  $\Delta\bar{x}$  не може бути визначений.

Важливо визначити статистичну достовірність середнього значення  $\bar{x}$ , тобто переконатися в тому, що при виконанні паралельних аналізів не було допущено випадкової грубої погрішності. При невеликих абсолютних значеннях  $x$  такі погрішності можна визначити за допомогою показника розмаху варіювання  $R$ . Для цього розраховують відношення:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{\max} - x_{\min}} = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (4)$$

де  $x_1$  – значення, що викликає сумнів;

$x_2$  – сусіднє значення;

$R$  – розмах варіювання.

Розраховану величину ( $Q$ ) порівнюють із значенням  $Q(P, n)$ , наведеними в Додатку 2. Якщо  $Q > Q(P, n)$ , то це вказує на наявність грубої погрішності. В такому разі відповідний результат одиничного вимірювання  $x_i$  відкидають і повторюють розрахунки  $\bar{x}$ ,  $S$ ,  $\Delta\bar{x}$ .

**Приклад 1:** При визначенні вмісту  $\text{CaO}$  в ґрунті одержані такі результати: 2,87; 2,89; 2,90; 2,95. Сумнів викликає результат 2,95. Визначити, чи є цей результат грубою погрішністю.

$$\bar{x} = \frac{2,87 + 2,89 + 2,90 + 2,95}{4} = 2,90;$$

$$R = 2,95 - 2,87 = 0,08;$$

$$\text{При } P = 0,95; n = 4 \text{ (за Додатком 2): } Q(P, n) = 0,77;$$

$$Q = \frac{|2,95 - 2,90|}{0,08} = 0,63 < 0,77.$$

$Q < Q(P, n)$  – немає грубої погрішності.

$$S = 3,42 \cdot 10^{-2}.$$

$$\Delta\bar{x} = \frac{3,18 \cdot 3,42 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{4}} = 0,053 \approx 0,05.$$

$$\% (\text{Ca}) = 2,90 \pm 0,05.$$

Якщо після виключення грубих погрішностей залишається менше трьох результатів, то треба провести додаткові визначення.

Статистична обробка результатів аналізу, виконана одним методом, дає змогу виявити тільки випадкову похибку. Якщо ж аналітиком була допущена систематична погрішність, наприклад, при приготуванні робочих розчинів, при калібруванні вимірювальної апаратури, тощо, то виявити її методами математичної обробки не можна. Тоді користуються державними стандартами.

Одноразовий аналіз об'єкту природного середовища, тобто аналіз однієї проби, особливо води або повітря, не може характеризувати з достатньою надійністю хімічний склад, що значно змінюється в часі та просторі. Тому аналізують об'єкт довкілля (проводять моніторинг) через різні проміжки часу в багатьох місцях. На підставі усереднених аналізів оцінюють середній хімічний склад досліджуваного об'єкту в цілому за певний проміжок часу [1].

Очевидно, що розбіжність між результатами середнього аналізу багатьох проб буде значно більшою, ніж між результатами паралельних аналізів одноразово відібраної проби. При проведенні моніторингу розраховують не тільки середній результат  $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ , а також статистично достовірні екстремальні значення вмісту визначуваного компонента  $x_{\max}$  та  $x_{\min}$ . Для таких випадків використовують наступну методику (якщо кількість проб, відібраних та проаналізованих за певний період, складає від 10 до 1000). Суть методики в тому, що відкидають крайні значення  $x$  і розраховують  $\bar{x}$  та  $S$ .

Статистично недостовірними вважають результати, що відхиляються від  $\bar{x}$  на величину, більшу за  $4S$ . Після виключення недостовірних результатів розраховують  $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ , а значення  $x_{\max}$  та  $x_{\min}$  приймають за достовірні екстремальні величини, характерні для даного природного об'єкта. Графічно ці умови можна зобразити так (рис. 2):



Рис. 2 - Умови пошуку достовірних результатів для великого масиву даних

Звичайно таку методику застосовують у випадку, коли точно відомо про відсутність суттєвих одноразових порушень (наприклад, залпових викидів стічних вод, аварійних ситуацій на об'єктах, розташованих поряд, тощо).

**Приклад 2.** У воді озера протягом тижня визначали концентрацію йонів кальцію і за результатами аналізу кожної відібраної проби одержали середні значення: 12,0; 10,1; 8,9; 8,6; 8,3; 8,0; 7,9; 7,8; 7,6 та 6,5 мг/л. Проводимо розрахунок за формулами (1-3), відкинувши крайні значення 12,0 та 6,5:

$$\bar{x} = 8,4; S = 0,81; \Delta\bar{x} = 0,68 \approx 0,7.$$

Оскільки  $x_{\min} = 0,65 > \bar{x} - 4S = 5,2$  і  $x_{\max} = 12,0 > \bar{x} + 4S = 11,6$ , то результат  $x_{\min}$  є статистично достовірним, а  $x_{\max}$  – недостовірним. Статистично достовірним є сусіднє значення  $x_{\max} = 10,1$ .

Таким чином, середня концентрація  $\text{Ca}^{2+}$  та її екстремальні значення за досліджуваний період були такими:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 8,4 \pm 0,7 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{Ca}^{2+})_{\min} = 6,5 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{Ca}^{2+})_{\max} = 10,1 \text{ моль/дм}^3.$$



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2. Правила консервації і пробопідготовки води. Загальні вимоги до якості питної води, органолептичні показники якості води

За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), щорічно в світі внаслідок низької якості води помирає біля 5 млн. людей. Інфекційна захворюваність населення у світовому масштабі, пов'язана з водопостачанням, сягає 500 млн. випадків на рік. Це дає підстави назвати питання водопостачання якісною водою в достатній кількості першочерговою проблемою людства.

В природі вода ніколи не зустрічається у вигляді хімічно чистої сполуки. Маючи властивості універсального розчинника, вона постійно містить велику кількість різних елементів та сполук, склад і співвідношення яких визначаються умовами формування води, складом водоносних горизонтів.

Поняття «якісна питна вода» означає, що при вживанні її людиною на протязі всього життя вона не повинна викликати відхилень здоров'я, тобто бути безпечною та задовольняти фізіологічні потреби організму. Тому у всіх цивілізованих країнах світу є певна нормативна база вимог до якості питної води. Наприклад, в Україні згідно вимог ДСанПіН 2.2.4-171-10. Державних санітарних правил і норм " Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» " (Додаток 4) нормується 81 показник якості води. Їх поділяють на:

1. Епідемічної безпеки, що включають мікробіологічні та паразитологічні показники;
2. Санітарно-хімічні безпечності та якості питної води;
3. Сумарної альфа- та бета-радіоактивності;
4. Радіаційні показники безпечності;
5. Фізіологічної повноцінності мінерального складу.

Для достовірної оцінки якості питної води перш за все необхідно строго виконати процедуру пробовідбору, консервації, транспортування та зберігання проб води [4].

*Загальні правила відбору, консервації, зберігання проб води і послідовність роботи*

Для правильної оцінки якості води у водоймі, характеристики її хімічного стану, ступеня забруднення потрібно виконати дві умови: відібрати деякий мінімум проб води із конкретного водного об'єкту та забезпечити їх репрезентативність.

Під репрезентативністю проб розуміють їх відповідність поставленій задачі як по кількості та об'єму, так і по вибраним точкам

і часу відбору. Будь-яка проба характеризує воду в точці в момент відбору. Проблема відбору проб - складна і багатостороння задача. Тому тут викладені лише загальні моменти відбору, найбільш близькі до виконання власне хімічного аналізу.

Ступінь, відповідно до якої одинична проба може вважатись представницькою для великої водної маси, залежить від наступних факторів:

- Однорідності водної маси, проби якої відбираються;
- Кількості точок відбору;
- Об'єму окремих проб;
- Способу відбору проб.

В залежності від мети аналізу застосовують одноразовий та серійний вибір проб. Місце відбору проб вибирають у відповідності з метою аналізу і на основі дослідження місцевості.

Кількість проб, яку необхідно відібрати, залежить від числа визначуваних компонентів. Для неповного аналізу, в якому визначають тільки декілька компонентів або характеристик води, достатньо відібрати 1 дм<sup>3</sup> води. Для більш детального аналізу потрібно відібрати 2 дм<sup>3</sup>. Для повного аналізу або для визначення компонентів, яких дуже мало у воді, потрібно ще більший об'єм проби (3-10 дм<sup>3</sup>).

Для відбору і зберігання проби використовуються скляні бутлі, виготовлені з прозорого, безкольорового, хімічно стійкого скла.

При відборі проб обов'язковим є заповнення в письмовій формі протоколу відбору. Мета записів – точна фіксація умов відбору. В протоколі треба вказати вид і походження води, точне місце відбору, день і час відбору та отримання проби в стаціонарній лабораторії, а також номери окремих бутлів проб. Запис доповнюють короткими результатами досліджень, проведених на місці, описом використаного способу відбору, способу консервування і всіх важливих обставин, встановлених при відборі проб.

До початку аналізу рекомендовано зберігати проби в холодильнику при температурі 3-5°C і виймати їх тільки перед самим початком роботи.

Транспортування проб здійснюється в спеціальній тарі, яка виключає можливість пошкодження зразків та втрату надписів на них.

Мета консервування проб води - збереження компонентів, визначуваних в воді, та її властивостей в тому стані, в якому вони знаходились в момент взяття проби. В табл. 3 наведений перелік окремих компонентів з вказівкою можливості консервації, способу

відбору і допустимого інтервалу часу між відбором проби і початком аналізу.

Таблиця 3 - Способи консервації проб води для визначення різних компонентів [5]

Компонент	Спосіб консервації
1	2
Кольоровість	Враховується можливість біохімічних процесів, зразу ж після відбору слід внести 2 см <sup>3</sup> СНСl <sub>3</sub> на 1 дм <sup>3</sup> води
Завислі речовини	Проби не консервуються, визначення слід проводити не пізніше чим через 1 добу
Смак	Проби не можна консервувати і відбирати в поліетиленові пляшки, визначення треба проводити не пізніше чим через 2 години
Прозорість	Проби не треба консервувати, визначення проводять одразу на місці відбору проби, в крайньому випадку не пізніше чим через добу
Водневий показник рН	Проби не можна консервувати, визначення проводять одразу на місці
Розчинений кисень	Проби не можна консервувати, їх відбирають в кисневі склянки, призначені для цієї мети, при цьому краще всього використовувати спеціальну насадку
Оксид карбону (IV) (CO <sub>2</sub> )	Проби не можна консервувати, визначення проводять одразу
Азот амонійний (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Визначення проводять одразу ж, проби зберігають при 3-4°С; додають 1 см <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби, визначення проводять протягом 1-2 діб
Азот нітритний (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Не консервують; визначення проводять одразу після відбору проби; пробу охолоджують до 0-3°С або додають 1см <sup>3</sup> Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2-4 см <sup>3</sup> СНСl <sub>3</sub> , або HgCl <sub>2</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби
Азот нітратний (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Визначення проводять в день відбору проби, пробу охолоджують до 3-4°С або додають 2-4 см <sup>3</sup> СНСl <sub>3</sub> або 20-40 см <sup>3</sup> HgCl <sub>2</sub> на 1дм <sup>3</sup> проби
Фосфати	Визначення проводять якомога швидше після відбору проби або додають 2-4 см <sup>3</sup> СНСl <sub>3</sub> на 1дм <sup>3</sup> проби і визначення проводять в той же день. Проби не можна консервувати додаванням кислоти

1	2
Залізо	Загальний вміст: додають 25 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби. Різні форми заліза: додають 25 см <sup>3</sup> розчину ацетату натрію (68 г CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O в 500 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O) і 25 см <sup>3</sup> розчину оцтової кислоти (166,7 см <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH в розрахунку на 100%-ну кислоту в 500 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O) на 1 дм <sup>3</sup> проби
Кремній	Не консервують, визначення проводять одразу після відбору; пробу охолоджують до 0-3°C, визначення проводять протягом декількох діб; 1 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:3) на 1 дм <sup>3</sup> , визначення проводять протягом 1-3 діб
Перманганатна окиснюваність	Не консервують, визначення проводять якомога швидше після відбору проб; 2 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:2) на 100 см <sup>3</sup> проби, які враховуються при аналізі, визначення в консервованій і охолодженій до 0-3°C пробі проводяться протягом доби
Хімічне споживання кисню (ХСК)	Не консервують, виміри проводять швидко після відбору проби, 1-2 см <sup>3</sup> насиченого розчину HgCl <sub>2</sub> на 1 см <sup>3</sup> , визначення проводять протягом 1-2 діб. Пробу охолоджують до 0-3°C, визначення проводять протягом декількох діб
Біохімічне споживання кисню (БСК)	Не можна консервувати. Пробу зберігають при 3-4°C, обробляють не пізніше чим через 24 год.
Кислотність	Проби не можна консервувати
Лужність	Проби не можна консервувати
Кальцій	Проби звичайно не консервують
Магній	Проби звичайно не консервують
Натрій	Проби не консервують
Калій	Проби не можна консервувати
Хлориди	Не консервують
Сульфати	Проби не консервують
Твердість	Проби не консервують
Сухий залишок	Проби води не консервують, аналіз проводиться одразу або не пізніше чим через 1 добу
Феноли	Проби, які містять менше 100 мг/дм <sup>3</sup> фенолів, можна консервувати, додаючи 1 г CuSO <sub>4</sub> і H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> до (рН 4). Аналізують протягом 24 год.; проби, які містять менше 0,05 мг/дм <sup>3</sup> фенолів, треба аналізувати одразу після відбору

1	2
Нафтопродукти (стічні води)	Проби консервують додаванням 2 см <sup>3</sup> концентрованої H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> і 10 см <sup>3</sup> CCl <sub>4</sub> . В такому вигляді пробу можна зберігати в темному місці протягом 15-20 діб
Аміни	Пробу підкисляють до рН=1-2. В такому вигляді пробу можна зберігати 3-5 дні
Фтор	Проби не консервують
Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР)	Проби консервують додаванням 2-4 см <sup>3</sup> хлороформу CHCl <sub>3</sub> на 1 дм <sup>3</sup> досліджуваної води і зберігають при температурі 3-5°C 2-3 доби
Хром	Додають 5 см <sup>3</sup> концентрованої нітратної кислоти (HNO <sub>3</sub> ) на 1 дм <sup>3</sup> проби. Якщо треба окремо визначити Cr(III) і Cr(VI), визначення проводять в той же день
Мідь	Додають 5 см <sup>3</sup> концентрованої HNO <sub>3</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби; додають 5-10 см <sup>3</sup> HCl (1:1) на 1 дм <sup>3</sup> проби
Цинк	Додають 1 см <sup>3</sup> концентрованої H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби (не треба консервувати проби при наявності в них ціанідів)
Манган	Визначення проводять одразу ж після відбору проби, додають 5 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби
Кадмій	Додають 5 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби
Нікель	Додають 5 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби
Кобальт	Проби консервують додаванням 20 см <sup>3</sup> очищеної хлоридної кислоти на 1 дм <sup>3</sup> води
Алюміній	Проби відбирають в бутлі, промиті кислотою, визначення проводять по можливості не пізніше, чим через 2 год., додають 5 см <sup>3</sup> HCl на 1 дм <sup>3</sup> проби
Ртуть	Проби консервують додаванням 1 см <sup>3</sup> концентрованої H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> на 1 дм <sup>3</sup> проби
Фосфорорганічні пестициди	Необхідно провести екстракцію з 1 дм <sup>3</sup> досліджуваної води 50 см <sup>3</sup> хлороформу CHCl <sub>3</sub> протягом 20 хв.
Хлорорганічні пестициди	Необхідно провести екстракцію хлороформом CHCl <sub>3</sub> протягом перших двох днів після відбору проб

Вказівки щодо відбору проб і їх консервації представлені у описанні методів визначення окремих компонентів.

Хімічний аналіз виконують в основному в стаціонарних лабораторіях. Однак внаслідок нестійкості ряду компонентів їх визначення слід проводити безпосередньо у водному об'єкті в свіжевідібраних пробах (аналіз першого дня). При відборі проб і виконанні аналізу першого дня доцільно притримуватися певної послідовності. При відборі проб з поверхні визначають прозорість і кольоровість води, вимірюють температуру, відбирають проби води об'ємом 5 л. Для цієї мети використовують батометр або емальоване відро, попередньо промивши його досліджуваною водою 2-3 рази. Глибина, з якої проводиться відбір проби, не повинна перевищувати 0,2-0,5 м. Визначають рН, вміст оксиду вуглецю (IV) або  $\text{CO}_3^{2-}$  і фіксують розчинений кисень. Проби для визначення нафтопродуктів, пестицидів, СПАР, важких металів та інших компонентів відбирають в окремі склянки. Бутлі для визначення важливих йонів, сполук біогенних елементів консервують відповідно до вказівок, роблять помітку, яким чином законсервована проба і щільно закривають пробками. Визначають запах води. При відборі проб з різних глибин всі визначення здійснюються в тому ж порядку, що й при відборі проб з поверхні.

Для роботи в стаціонарних лабораторіях можна рекомендувати такі форми запису: журнал для запису концентрації нормативних робочих розчинів, робочі журнали для об'ємних, вагових і колориметричних визначень.

В табл. 4 наведений перелік основних показників якості води та нормативні документи, згідно яких проводиться аналіз.

Таблиця 4 - Перелік основних методик виконання вимірів (МВВ) концентрацій забруднюючих речовин в поверхневих водах [5]

№ з/п	Показник	Найменування методик виконання вимірювання (МВВ)	Література
1	2	3	4
1.	Азот амонійний ( $\text{NH}_4^+$ )	Методичні вказівки з визначення йонів амонію (фотометричний метод з реактивом Несслера)	РД 118.02.3-90
2.	Азот нітритний ( $\text{NO}_2^-$ )	Методичні вказівки з визначення азоту нітритів в природних водах (фотометричний метод з реактивом Грісса)	РД 52.24.32-86
3.	Азот нітратний ( $\text{NO}_3^-$ )	Методичні вказівки з визначення нітратів (фотометричний метод з саліциловою кислотою)	РД 52.02.2-90
		Методичні вказівки з визначення в природних водах фотометричним методом з реактивом Грісса (відновлення нітратів металічним кадмієм)	РД 52.24.31-86
		Методичні вказівки з визначення нітратів в природних водах потенціометричним методом	РД 52.24.16-85
4.	Аміносполуки	Методичні вказівки з визначення аніліну і н-нітроаніліну в водах	РД 52.24.88-89

1	2	3	4
5.	Алюміній	Визначення алюмінію в питній і поверхневих водах фотометричним методом з застосуванням еріохромціаніну Р і 8-оксіхіноліну	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
		Фотометричне визначення алюмінію з алюміноном	Унифицированные методы анализа вод. Под общ. ред. Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1973. – 376 с.
6.	Біохімічне споживання кисню (БСК)	Методичні вказівки з визначення біохімічного споживання кисню (БСК) в поверхневих і нормативно-очищених стічних водах	РД 52.24.74-88
		Методичні вказівки з визначення біохімічного споживання кисню (БСК) після n днів (БСК <sub>n</sub> )	РД 118.02.2-85
7.	Завислі речовини	Методичні вказівки з визначення завислих речовин в стічних водах	РД 118.02.7-88
8.	Смак	Визначення смаку органолептичним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.



1	2	3	4
9.	Оксид вуглецю (IV) (CO <sub>2</sub> )	Визначення оксиду вуглецю методом прямого титрування з лугом	Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеиздат. – 1977.
10.	Твердість	Методичні вказівки з визначення твердості води трилонометричним методом з трилоном Б	РД 52.24.47-87
11.	Залізо (Fe)	Методичні вказівки з визначення заліза (загального) в поверхневих водах фотометричним методом з ортофенантроліном	РД 52.24.3-83
12.	Запах	Визначення запаху органолептичним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
13.	Кадмій (Cd)	Методичні вказівки по виконанню вимірювання масової концентрації (W, %) кадмію в пробах природних водах фотометричним методом	РД 52.24.90-89
14.	Калій (K)	Визначення калію полум'яно-фотометричним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.

1	2	3	4
15.	Кальцій (Ca)	Методичні вказівки з виконання вимірювання масової концентрації кальцію в природних водах титриметричним методом з трилоном Б	РД 52.24.55-88
16.	Кислотність	Визначення кислотності титриметричним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
17.	Кремній (Si)	Методичні вказівки з визначення кремнію в поверхневих водах фотометричним методом з молібдатом амонію	РД 52.24.5-83
18.	Кобальт (Co)	Визначення кобальту в природних водах фотометричним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
19.	Магній (Mg)	Визначення магнію комплексонометричним і розрахунковим методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
20.	Натрій + калій (Na + K)	Методичні вказівки з визначення йонів натрію і калію в природних водах методом полум'яної фотометрії	РД 52.24.43-87

1	2	3	4
21.	Натрій (Na)	Визначення натрію полум'яно-фотометричним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
22.	Мідь (Cu)	Фотометричні методи визначення вмісту міді в поверхневих водах	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
		Методичні вказівки з екстракційно-фотометричного методу визначення міді з диетилдітіокарбаматом свинцю	РД 118.02.5-90
		Методичні вказівки з атомно-адсорбційного визначення важких металів (кадмій, свинець, цинк, срібло, мідь, марганець, хром, кобальт, нікель) і берилію в природних і очищених стічних водах	РД 52.24.28-89
23.	Манган (Mn)	Визначення мангану фотометричним методом після окислення персульфатом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.

1	2	3	4
24.	Нікель (Ni)	Визначення нікелю з диметилгліоксимом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
25.	Нафтопродукти	Визначення нафтопродуктів в стічних водах методом ІЧ-спектроскопії	ОСТ 38.01378-85
26.	Нітропохідні	Визначення бензолу і тринітротолуолу	Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И. Химический анализ промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 178 с.
		Методика фотометричного визначення	РД 118.02.35-88
27.	рН (водневий показник)	Визначення рН електрометричним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
28.	Окиснюваність	Методичні вказівки з визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в природних поверхневих і очищених стічних водах	РД 52.24.75-88

1	2	3	4
29.	Перманганатна окиснюваність (ПО)	Визначення перманганатної окиснюваності методом Кубеля	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
30.	Пестициди (хлорорганічні)	Методичні вказівки з визначення складу галогенорганічних пестицидів і їх метаболітів в поверхневих водах	РД 52.24.66-88
31.	Прозорість	Визначення прозорості за допомогою шрифту, диска Секкі	РД 52.24.66-88
32.	Розчинений кисень	Методичні вказівки з визначення розчиненого кисню (йодометричне визначення по Вінклеру)	РД 52.24.73-88
33.	Ртуть (Hg)	Безполум'яне атомно-абсорбційне визначення ртуті	РД 52.24.30-86
		Фотометричне визначення ртуті з дитизоном	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
34.	Свинець (Pb)	Визначення свинцю фотометричним методом з дитизоном і диетилдитіокарбаматом натрію	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.

1	2	3	4
35.	Сухий залишок	Методичні вказівки з визначення сухого залишку (розчинних речовин) в стічних водах	РД 118.02.8-88
36.	Сульфати (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Визначення сульфатів ваговим (гравіметричним) методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
		Методичні вказівки з визначення сульфатів титриметричним методом з солями барію	РД 52.24.58-88
37.	Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР)	Методичні вказівки по екстракційно-фотометричному визначенню сумарного вмісту аміачних синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР) в природних водах	РД 52.24.17-86
38.	Температура води	Визначення температури води за допомогою термометра	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
39.	Триазинові гербіциди	Методичні вказівки з визначення триазинових гербіцидів в поверхневих водах	РД 52.24.63-88
40.	Важкі метали	Методичні вказівки по атомно-абсорбційному визначенню важких металів (Cd, Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Co, Ni, Ag) і берилію в природних і очищених стічних водах	РД 52.24.63-88

1	2	3	4
41.	Феноли	Методичні вказівки з визначення масової концентрації фенолу в природних поверхневих водах фотометричним методом (відгонка фенолів з паром)	РД 52.24.34-86
42.	Фосфор мінеральний (фосфати)	Методичні вказівки з визначення фосфатів в стічних водах	РД 118.02.9-88
43.	Фосфор (загальний)	Методичні вказівки з визначення загального фосфору в природних і очищених стічних водах шляхом персульфатного окислення	РД 52.24.39-87
44.	Фосфорорганічні інсектициди	Методичні вказівки з визначення вмісту фосфорорганічних інсектицидів в поверхневих водах	РД 52.24.65-88
45.	Фториди (F <sup>-</sup> )	Методичні вказівки по потенціометричному визначенню іонів F <sup>-</sup> в поверхневих водах	РД 52.24.6-83
		Визначення фторидів з лантан-алізаринкомплексом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
46.	Хлориди (Cl <sup>-</sup> )	Методичні вказівки з визначення іону Cl <sup>-</sup> в природних водах аргентометричним методом	РД 52.24.58-88
		Методичні вказівки з визначення іону Cl <sup>-</sup> – в природних водах меркуриметричним методом	РД 52.24.54-88

1	2	3	4
47.	Хром (Cr)	Методичні вказівки з виконання вимірювань масової концентрації іонів хрому в пробах природних поверхневих вод методом інверсійної вольтамперометрії	РД 52.24.82-88
		Методичні вказівки по атомно-абсорбційному визначенню важких металів	РД 52.24.28-86
49.	Цинк (Zn)	Визначення цинку фотометричним методом з дитизоном	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
		Методичні вказівки з виконання вимірювань масової концентрації іонів цинку $Zn^{2+}$ в пробах природних поверхневих водах малої мінералізації методом інверсійної вольтамперометрії	РД 52.24.22-85
50.	Сумарна $\beta$ -активність	Визначення сумарної $\beta$ -активності на бета-радіометрі РКБ4-1М	Інструкція і методичні вказівки по оцінці радіаційної обстановки на забруднених територіях (затверджений Головою Міжвідомчої комісії з радіологічного контролю 17.03.89).



1	2	3	4
	Сумарна $\beta$ -активність	Визначення гамма-електрометричним методом	Методичні рекомендації з санітарного контролю за вмістом радіоактивних речовин в об'єктах навколишнього середовища. Під ред. А.М. Марєя, А.С. Зисової. - Мінздрав СРСР, 1980.
51.	Цезій-137 ( $\text{Cs}^{137}$ )	Визначення цезію ( $\text{Cs}^{137}$ ) радіохімічним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.
52.	Стронцій-90 ( $\text{Sr}^{90}$ )	Визначення стронцію ( $\text{Sr}^{90}$ ) радіохімічним методом	Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа воды. – М.: СЭВ, 1987.

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3. Визначення фізичних властивостей та інтегральних показників хімічного складу води

*Температура.* Вимірювання температури води та повітря є обов'язковою складовою аналізу. Цей фактор впливає на розчинність ряду речовин та газів, а також на швидкість процесів окислення органічних та неорганічних речовин.

Температуру води вимірюють завжди одночасно з відбором проби ртутним термометром з ціною поділки 0,1 – 0,5°C.

При можливості температуру поверхневих або стічних вод вимірюють, занурюючи термометр у воду (пряме сонячне світло необхідно затінити). Якщо безпосереднє вимірювання у водоймі виконати неможливо, температуру вимірюють у ємкості безпосередньо зразу ж після відбору проби. Температура ємкості (об'ємом не менше 1 дм<sup>3</sup>) перед відбором проби повинна бути приведена до температури води зануренням у досліджувану воду. При вимірюванні температури проба не повинна знаходитися під впливом яких-небудь джерел тепла або дії прямого сонячного світла. При відборі проби з крану та інших подібних випадках температуру вимірюють у струмені.

Як правило, температуру фіксують після встановлення на незмінному рівні ртутного стовпчика термометра, зануреного в досліджувану воду.

Якщо температура проб та навколишнього середовища значно відрізняються (наприклад, вода із джерела, із глибини водосховищ, деякі стічні води), не чекають встановлення стовпчика ртуті на незмінному рівні. При цьому можливі два випадки: записують вищий показник температури при вимірюваннях, коли температура води вища за температуру навколишнього середовища, або найнижче значення термометра при вимірюваннях, коли температура води нижча температури навколишнього середовища.

Для вимірювання температури води водоймища на різних глибинах можна застосовувати спеціальні термометри.

Температуру повітря вимірюють сухим термометром у тіні, вдалині від джерел тепла і на висоті як мінімум 1 м від поверхні землі протягом часу, необхідного для встановлення ртутного стовпчика на постійному рівні.

Температуру повітря і води вказують в градусах Цельсія із заокругленням до 0,1 чи 0,5°C залежно від типу використаного термометра.

*Густина.* Густина води залежить від концентрації розчинених в ній речовин та завислих речовин, а також від температури. Тому для порівняння даних величину густини відносять до певної температури, зокрема, для природних вод вона становить 20°C.

Густину води визначають при змішуванні вод з різними концентраціями розчинених речовин. Зміна густини впливає на розвиток гідробіонтів або на протікання у водному розчині різних фізико-хімічних процесів (масопереносу, перемішування тощо). Густина визначають гравіметрично за допомогою пікнометра і виражають у г/см<sup>3</sup> при температурі 20,0±0,5°C.

*Методика визначення.* Висушений пікнометр зважують на аналітичних терезах, наповнюють його пробєю води і доводять її температуру в термостаті до 20°C. Пікнометр заповнюють таким чином, щоб у ньому не залишилось пухирців повітря. Поверхню пікнометра протирають насухо. При цьому температура води у пікнометрі не повинна змінюватися. Після цього пікнометр з пробєю води зважують.

Густину обчислюють за формулою:

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

де  $m_1$  – маса пікнометра з пробєю води, г;

$m_2$  – маса висушеного пікнометра, г;

$V$  – об'єм пікнометра, см<sup>3</sup>.

*Прозорість.* Прозорість води залежить від її кольоровості та каламутності. Мірою прозорості є висота водяного стовпа, крізь який ще можна спостерігати зафарбовану у білий колір дощечку певного розміру або прочитати друкарський шрифт визначеного типу (з висотою букв 3,5 мм). Візуальний метод дає лише орієнтовні результати.

Вимірювання прозорості з допомогою дощечки проводиться у поверхневих водах на місці відбору проби, а за допомогою шрифту – під час дослідження поверхневих вод у лабораторних умовах. Результати виражають у сантиметрах, відзначаючи при цьому спосіб вимірювання.

*Електропровідність.* Електропровідність – це чисельне вираження здатності водного розчину проводити електричний струм. Електрична провідність природної води залежить, в основному, від вмісту в ній розчинних солей (ступеня мінералізації) та температури. Завдяки цій залежності за величиною електропровідності води можна з певним ступенем погрішності оцінити загальну мінералізацію води. Такий принцип вимірювання використовується, зокрема, в достатньо

розповсюджених приладах оперативного вимірювання загального вмісту солей (так званих TDS-метрах).

Природні води є в основному змішаними розчинами сильних електролітів. Мінеральну частину складають йони:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Вони в основному й зумовлюють електропровідність природних вод. Присутність інших йонів (наприклад,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) майже не впливає на електропровідність, якщо вони присутні у воді в малих концентраціях.

Погрішності, які виникають при оцінці сумарного вмісту солей (мінералізації) води за величиною питомої електропровідності, пов'язані з неоднаковою питомою електропровідністю розчинів різних солей, а також збільшенням їх електропровідності з підвищенням температури.

Нормовані величини мінералізації приблизно відповідають питомій електропровідності 2 мСм/см ( $1000 \text{ мг/дм}^3$ ) та 3 мСм/см ( $1500 \text{ мг/дм}^3$ ) у випадку як хлоридної (у перерахунку на  $\text{NaCl}$ ), так і карбонатної (в перерахунку на  $\text{CaCO}_3$ ) мінералізації.

Показник питомої електропровідності є приблизним показником сумарної концентрації електролітів, головним чином неорганічних, і використовується у програмах спостережень за станом водного середовища для оцінки мінералізації вод. Питома електропровідність – зручний сумарний індикаторний показник антропогенного впливу.

*Ступінь насиченості киснем.* Розчинений кисень знаходиться у природній воді у вигляді молекул  $\text{O}_2$ . На його вміст у воді впливають дві групи протилежно спрямованих факторів – одні збільшують концентрацію кисню, інші – знижують.

*Кольоровість* називають показник якості води, що характеризує інтенсивність забарвлення води. Кольоровість визначається шляхом порівняння забарвлення випробуваної води з еталонами і виражається в градусах платиново-кобальтової шкали. Кольоровість природних вод може коливатися від одиниць до тисяч градусів. Розрізняють "справжній колір", зумовлений тільки розчиненими речовинами, і "вдаваний колір", викликаний присутністю у воді колоїдних і завислих частинок.

Кольоровість природних вод обумовлена в цілому присутністю забарвлених органічних речовин (головним чином сполук гумінових та фульвокислот) і сполук тривалентного заліза та деяких інших металів (у вигляді природних домішок чи продуктів корозії). Стічні води деяких підприємств також можуть створювати досить інтенсивне забарвлення води (зокрема, за рахунок наявності йонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  та  $\text{Mn}^{7+}$  і т.д.).

Кількість речовин, що впливають на показник кольоровості, залежить від геологічних умов, водоносних горизонтів, характеру ґрунтів тощо. Так, найбільшу кольоровість мають поверхневі води рік і озер, що живляться водами зон торф'яних боліт і заболочених лісів, найменшу - у Лісостеповій та Степовій зонах. Взимку вміст органічних речовин у природних водах мінімальний, у той час як навесні в період повноводдя і паводків, а також влітку в період масового розвитку водоростей (цвітіння) води - він підвищується. Підземні води, як правило, мають меншу кольоровість, ніж поверхневі. Кольоровість буває підвищеною у водах річок та озер, розташованих в лісовій місцевості та біля боліт, де поверхневий стік приносить з прилеглої території великі кількості гумінових речовин.

Таким чином, висока кольоровість є тривожною ознакою, що свідчить про забрудненість води. При цьому дуже важливо з'ясувати причину кольоровості, тому що методи видалення, наприклад, заліза й органічних сполук відрізняються. Наявність же органічних сполук не тільки погіршує органолептичні властивості води, призводить до виникнення сторонніх запахів, але й викликає різке зниження концентрації розчиненого у воді кисню, що може бути недопустимим для застосування ряду процесів водоочищення (зокрема, біологічних методів). Відомо, що деякі, в принципі нешкідливі органічні сполуки, вступаючи в хімічні реакції (наприклад, із хлором), здатні утворювати дуже шкідливі і небезпечні для здоров'я людини сполуки.

Кольоровість визначають у профільтованій або не фільтрованій пробі води. Пробу води не консервують і проводять визначення її кольоровості не пізніше, як через дві години після відбору.

*Візуальне визначення.* Пробу води наливають у скляний циліндр з рівним плоским дном. Висота стовпа води повинна дорівнювати 10 см. Розглядають воду у циліндрі зверху на білому фоні при розсіяному денному світлі. Результат визначення описують словесно з вказівкою відтінку та інтенсивності забарвлення (слабке чи інтенсивне).

*Метод порівняння зі штучним стандартом.* Застосовується для аналізу слабко - та сильно забарвлених прозорих вод. Визначенню заважає каламутність. У цьому випадку воду фільтрують через скляний фільтр № 4 або центрифугують.

Метод базується на порівнянні кольору води, яку аналізують, зі стандартним забарвленням, яке створює в розчині хлорплатинат (IV) калію  $K_2[PtCl_6]$  та хлорид кобальту  $CoCl_2$ . При відсутності сполук платини використовують імітаційну шкалу. Мінімальна визначувана величина кольоровості –  $10^\circ$ .

В циліндри Несслера послідовно вводять 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0; 7,0 мл стандартного розчину, в 1 л якого міститься 0,0875 г  $K_2Cr_2O_7$ , 2 г  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  та 1 мл концентрованої  $H_2SO_4$  (імітаційна шкала). Всі реактиви кваліфікації ч.д.а. Об'єм розчинів доводять сірчаною кислотою (1:999) до 50 мл. Колір одержаних стандартних розчинів відповідає кольору розчинів з концентрацією 5-70 мг Pt в 1 дм<sup>3</sup>, тобто кольоровості 5-70 град.

50 мл проби води наливають у такий же циліндр Несслера і порівнюють колір води зі стандартними розчинами, розглядаючи їх зверху. Якщо інтенсивність кольору проби виходить за межі шкали, то пробу розбавляють дистильованою водою, відмірюють знову 50 мл і проводять визначення, враховуючи кратність розведення.

*Запах.* Запах зумовлений присутністю летких пахучих речовин, що потрапляють у воду природним шляхом чи зі стічними водами. Він може бути штучного та природного походження.

У природних водах, що містять виключно неорганічні речовини, запах можуть зумовлювати тільки сірководень  $H_2S$ , присутній в деяких забруднених водах водоймищ. Запах питної води, яку одержують шляхом обробки поверхневих вод, зумовлений властивостями вихідної сирової води та технологічними процесами її знезараження. Наприклад, хлорована вода, в якій присутні феноли, набуває неприємного запаху хлорфенолів, наприклад 2,4-дихлорфенол відчувається органолептично при концентраціях, що перевищують 0,002 мг/дм<sup>3</sup>.

На запах підземних і поверхневих вод впливає присутність органічних речовин.

Забруднення стічними водами можна виявити не тільки за появою запаху окремих інгредієнтів, але й за запахом продуктів розкладу їх компонентів (сірководень, індол, скатол тощо). Деякі водні організми викликають специфічні запахи, що нагадують, наприклад, запах огірків (*Synura*), пеларгоній (*Asteroinella*), настурцій (*Aphanizomenon*), фіалок (*Mallomanas*), риби (*Uroglenopsis*, *Dinobryon*), свинарника (*Anabaena*) тощо. Також характерний запах воді надають деякі види плісняви та актиноміцети.

Запах стічних вод населених пунктів, що являє собою суміш запаху фекалій із запахами розкладу жирів, білків, мила тощо, є достатньо характерним. Він залежить від продуктів розкладу побутово-господарчих стічних вод і від того, які процеси переважають у воді – окисні чи відновні. Подібний запах мають стічні води підприємств харчової промисловості. Стічні води від термічної переробки вугілля мають запах фенолів, смоли, сірководню. Стічні

води підприємств хімічної промисловості мають характерний запах, що залежить від виду виробництва, наприклад, запах органічних сполук (сірководню, складних чи простих ефірів, спиртів, органічних розчинників, азотовмісних сполук, меркаптанів, аміаку, ацетилену тощо).

Запах виявляють і визначають органолептично. У всіх випадках встановлюють його характер. Запах виражається абстрактним числом, пропорційним його інтенсивності і визначається у питних водах органолептично, в інших – шляхом розбавлення досліджуваної проби до досягнення порогу відчутності запаху (порогове випробовування) або ж розрахунковим шляхом. Запах шламу чи донних відкладів оцінюють за його характером без вказівки його інтенсивності.

Результати визначень виражають описово, наводячи характер переважаючого чи типового запаху, а у випадку оцінки інтенсивності запаху – відповідним числом (бал чи сила запаху), вказуючи температуру проби.

*Органолептичне визначення.* Характер запаху питної води визначають за температури проби 20 та 60°C. Запах записують словесно, наприклад - землистий, фекальний, гнилісний, трав'янистий, пліснявий, тухлий, торф'яний, запах хімічних речовин (хлорфенольний, фенольний, смоли, сірководневий, хлорний, йодний, хлороформний, нафталіновий, аміачний) або рослин (огірковий, запах троянд, пеларгоній, настурцій) тощо. Приклад опису запахів природного походження наведений в табл. 6.

Таблиця 6 - Приклади словесного опису запаху води

Характер запаху	Приклади запахів відповідного ряду
Ароматичний	Огірковий, квітковий
Болотний	Запах донних відкладів
Гнилісний	Фекальний, запах гною
Деревний	Мокрої тирси, деревної кори
Землистий	Прілий, свіжозораної землі
Пліснявий	Затхлий
Сірководневий	Тухлих яєць
Трав'янистий	Сіна, скошеної трави
Невизначений	-

Інтенсивність запаху питної води визначають за температури проби 20 і 60°C органолептично. Словесний опис запаху і визначення його інтенсивності залежить від досвідченості та індивідуальних особливостей дослідника. Для виключення суб'єктивної помилки доцільно визначати запах декількома особами незалежно.

Заважаючий вплив здійснює сірководень та “вільний хлор”, якщо вони самі не є об’єктами визначення. Сірководень видаляють декількома краплями 10%-ного ацетату кадмію, а “вільний хлор” – декількома краплями 10%-ного тіосульфату натрію.

*Методика визначення.* В колбу Ерленмеєра відміряють 250 см<sup>3</sup> проби за 20°C. Колбу закривають пробкою і вміст її декілька разів ретельно збовтують. Потім колбу відкривають і зразу ж органолептично визначають характер запаху. В другу колбу поміщають 250 см<sup>3</sup> проби і закривають отвір годинниковим скельцем. Колбу підігривають на водяній бані до 60°C, перемішують вміст струшуванням, відкривають отвір і зразу ж визначають запах. Інтенсивність запаху проби за температури 20 і 60°C оцінюють за шестирозрядною (п’ятибальною) шкалою (табл. 7). Результат виражають римською цифрою, характер запаху описують словесно.

Таблиця 7- Визначення інтенсивності запаху питної води

Інтенсивність запаху в балах	Характер запаху	Поява запаху
0	Ніякого запаху	Відсутність відчутного запаху
I	Дуже слабкий	Запах, що не помічається споживачем, але виявляється спеціалістом
II	Слабкий	Запах відчувається споживачем тільки тоді, коли звернути його увагу
III	Помітний	Запах легко виявляється, він може бути причиною того, що вода неприємна для пиття
IV	Виразний	Запах привертає увагу, він може змусити утриматися від пиття
V	Дуже сильний	Запах настільки сильний, що робить воду непридатною для споживання

*Смак.* Смак води визначається розчиненими в ній речовинами органічного і неорганічного походження і розрізняється за характером й інтенсивністю. Підземні води, що містять тільки неорганічні розчинені речовини, мають специфічний смак, викликаний наявністю заліза, мангану, магнію, натрію, калію, хлоридів та карбонатів. Органолептично визначають смак тільки питних вод, описуючи його словесно. Розрізняють чотири основні смаки: підсолений, кислий, солодкий, гіркий. Всі інші види смакових відчуттів називають присмаками (лужний, металічний, в’язучий тощо). Результат визначення залежить від смакового сприйняття та досвіду дослідника, який не повинен мати дефектів смакового відчуття. Порушення



смакового відчуття може бути викликане палінням, вживанням гострої їжі, алкоголю, перевтомою, хворобою. Щоб забезпечити об'єктивність визначення, потрібно кільком дослідникам провести аналіз незалежно. Для визначення використовують проби, бактеріологічно незабруднені і такі, що не містять токсичних речовин. Смак визначають за температури проби в момент її відбору, а саме за 18-20°C та при 60°C. В рот набирають 10-15 см<sup>3</sup> води, декілька секунд тримають, не проковтуючи, а потім випльовують. Інтенсивність смаку й присмаку оцінюють за п'ятибальною шкалою, згідно вимог табл. 8.

Таблиця 8 - Шкала оцінки смаку і присмаку води

Інтенсивність смаку й присмаку	Характер виявлення смаку й присмаку	Оцінка інтенсивності, бали
Немає	Смаку і присмаку не відчувається	0
Дуже слабка	Смак і присмак не відчувається споживачем, але виявляється при лабораторних дослідженнях	1
Слабка	Смак і присмак помічають споживачі, якщо звернути на нього увагу	2
Помітна	Смак і присмак легко помічають, вода неприємна для пиття	3
Сильна	Смак і присмак звертають на себе увагу і змушують утриматися від пиття	4
Дуже сильна	Смак і присмак настільки сильні, що роблять воду непридатною для пиття	5

*Каламутність.* Каламутність води викликана присутністю дрібнодисперсних та колоїдних речовин органічного і неорганічного походження. Завислі речовини попадають у воду в результаті змиву твердих частинок (глини, піску, мулу) з верхнього шару ґрунту дощами або талими водами під час сезонних паводків, а також у результаті розмиву річок. Найменша каламутність поверхневих вод у водоймах спостерігається взимку, найбільша - весною в період паводку та влітку, в період дощів та розвитку мікроорганізмів і водоростей.

Також підвищення каламутності води може бути викликане вилугованням деяких карбонатів, гідроксидів алюмінію, заліза, появою фітопланктону, а також окисленням сполук заліза і мангану киснем повітря.

Завислі речовини мають різний гранулометричний склад, який характеризується гідравлічною крупністю, виражається як швидкість осадження частинок за температури 10°C в нерухомій воді (табл. 9).

Таблиця 9 - Характеристика завислих речовин у природній воді

Завислі речовини	Розмір, мм	Гідравлічна крупність, мм/с	Час осадження частинок на глибині 1 м
Колоїдні частинки	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	4 роки
Тонка глина	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4} - 17 \cdot 10^{-5}$	0,5 місяця
Глина	$27 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2 дні
Мул	$5 \cdot 10^{-2} - 37 \cdot 10^{-3}$	1,7-0,5	10-30 хв.
Пісок			
Дрібний	0,1	7	1,5 хв.
Середній	0,5	50	20 с.
Крупний	1,0	100	10 с.

Каламутність не лише погіршує зовнішній вигляд води. Головним негативним наслідком високої каламутності є те, що вона захищає мікроорганізми при ультрафіолетовому знезаражуванні і стимулює ріст бактерій. Тому у всіх випадках, коли проводиться дезінфекція води, каламутність повинна бути мінімальною для забезпечення високої ефективності цієї процедури.

Каламутність води визначають фотометрично шляхом порівняння проб досліджуваної води зі стандартними суспензіями. Результат вимірів виражають у мг/дм<sup>3</sup> при використанні основної стандартної суспензії каоліну або у одиницях каламутності ОМ/дм<sup>3</sup> відносно стандартної шкали за формазином. Остання у міжнародній практиці позначається FTU (Formazine Turbidity Unit). 1FTU = 1 ОМ/дм<sup>3</sup> згідно до стандарту ISO 7027 (Water quality - Determination of turbidity). Відповідно до цього стандарту, одиницею виміру каламутності є FNU (Formazine Nephelometric Unit). Агентство по Охороні Навколишнього Середовища США (USEPA) і Всесвітня Організація Охорони здоров'я (ВООЗ) використовують одиницю виміру каламутності NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

Співвідношення між основними одиницями виміру каламутності наступне: 1 FTU=1 FNU=1 NTU. ВООЗ за показниками впливу на здоров'я каламутність не нормує, однак з погляду зовнішнього вигляду рекомендує, щоб вона не перевищувала 5 NTU, а для води, що знезаражують, - не вище 1 NTU.

Вимірювання каламутності природних та стічних вод можна проводити як фотометрично, так і з використанням автоматизованих

приладів - турбитиметрів (каламутномерів) для вимірювання показника як в лабораторних, так і в польових умовах. На рис. 3 та 4 представлені лабораторний та польовий варіанти такого обладнання.



Рис. 4 - Лабораторний турбитиметр



Рис. 5 - Турбитиметр для вимірювання каламутності в польових умовах

Фотометричне визначення потребує лабораторних умов виконання аналізу та значно більше часових затрат.

**Методика визначення.** У кювету відповідної товщини поглинального шару рідини переносять добре збовтану пробу досліджуваної води і вимірюють оптичну густина на фотоелектроколориметрі з червоним світлофільтром. Якщо вода має кольоровість, то необхідно врахувати оптичну густина при умовах вимірювання центрифугованої проби води. Каламутність проби води, що аналізується, оцінюється за градувальним графіком і виражається у  $\text{мг SiO}_2/\text{дм}^3$ .

Для побудови градувального графіку в кювету з тією ж товщиною поглинального шару послідовно наливають стандартні розчини суспензії, які містять  $\text{SiO}_2$  з концентрацією 1, 2, 4, 6, 8, 10  $\text{мг/л}$ , вимірюють їх оптичну густина. Графік будують в координатах “оптична густина – концентрація,  $\text{мг SiO}_2/\text{дм}^3$ ”.

Приготування стандартної суспензії здійснюється наступним чином - трепел (аморфний  $\text{SiO}_2$ ), у складі якого немає заліза, прожарюють, промивають дистильованою водою, висушують і знову прожарюють. Склад такого трепелу приймають за 100%  $\text{SiO}_2$ . Далі його розтирають у агатовій ступці, зважують 1,25 г, переносять у мірний циліндр і доливають 250 мл дистильованої води. Суміш добре збовтують і залишають на 24 год., після чого відбирають зверху 230 мл суспензії. Для встановлення концентрації суспензії піпеткою відміряють 25 мл і переносять в чашку, маса якої відома, випарюють насухо, висушують при  $105^\circ\text{C}$  і зважують. За різницею відповідних мас розраховують кількість  $\text{SiO}_2$  в  $\text{мг/мл}$ .

**Нефелометричне визначення** полягає у вимірюванні інтенсивності ефекту Тіндаля у пробі природної води. Каламутність

визначають за градувальним графіком, побудованим з використанням суспензії  $\text{SiO}_2$ , як описано вище.

**Окисно-відновний потенціал ( $E_h$ )** характеризує ступінь хімічної активності елементів чи їх сполук у зворотних хімічних процесах, пов'язаних зі зміною заряду йонів у розчинах. Величину окисно-відновного (редокс) потенціалу виражають у вольтах (мілівольтах).

В природній воді показник  $E_h$  коливається від  $-400$  до  $+700$  мВ і визначається сукупністю всіх окисних та відновних процесів, та в умовах рівноваги характеризує середовище одразу відносно всіх елементів, що мають змінну валентність.

Вивчення редокс-потенціалу дозволяє виявити природні середовища, в яких можливе існування хімічних елементів зі змінною валентністю у певній формі, а також визначити умови, за яких можлива міграція сполук металів.

Розрізняють декілька типів геохімічних ситуацій у природних водах:

- **окислювальний** – що характеризується значеннями  $E_h$   $+(100-150)$  мВ, присутністю вільного розчиненого кисню, а також ряду елементів у вищому ступені окислення ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ );
- **перехідний окисно-відновний** – що визначається величинами  $E_h$   $+(100-0)$  мВ, нестійким геохімічним режимом та змінним вмістом сірководню та кисню. В таких умовах відбувається як слабе окислення, так і слабе відновлення цілого ряду металів;
- **відновний** – характеризується від'ємними величинами значеннями  $E_h$ . В підземних водах присутні йони металів з нижчими ступенями окислення ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ), а також сірководень.

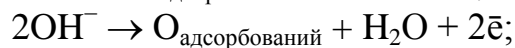
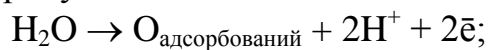
Так як величина  $E_h$  природних вод залежить значною мірою від їх газового складу, тому його визначення потрібно проводити на місці відбору проб. Щоб позбутися впливу кисню повітря, застосовують проточні комірки, ізольовані від повітря. Особливо це стосується вод з низьким значенням  $E_h$ . На рис. 5 представлений автоматизований прилад для визначення ОВП в автоматичному режимі.



Рис. 6 - . Автоматизований комплекс для визначення величини ОВП природних вод в динамічному режимі

Для вимірювання окисно-відновного потенціалу у якості індикаторного електроду використовують платиновий, допоміжний – хлорсрібний або каломельний.

Платиновий електрод при зануренні у розчин (середовище), який містить зворотні окислювально-відновні системи, набуває потенціалу. Швидкість встановлення потенціалу залежить від ряду факторів, головним з яких є окисно-відновна ємність середовища. Це поняття аналогічне буферній ємності та визначається концентраціями у розчині окислених і відновлених форм елементів із змінними ступенями окислення. Процес встановлення потенціалу полягає в тому, що індикаторний платиновий електрод набуває певного заряду за рахунок окисників чи відновників розчину. Залежно від  $E_h$  середовища електрод заряджається позитивно чи негативно, тобто приймає позитивний чи негативний потенціал. При цьому відбувається адсорбція певної кількості атомарного кисню або водню, які утворюються на електроді при електрохімічному розряді води або йонів гідроксиду й водню. При позитивному заряді електроду:



при негативному:



Таким чином, має місце залежність між потенціалом електрода та адсорбцією на ньому атомарних частинок Н та О.

Величина  $E_h$  зв'язана з активностями йонних форм елементів зі змінним ступенем окислення у розчині рівнянням Нернста:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}, \quad (2)$$

де  $E^\circ$  – стандартний електродний потенціал, В;

$a_{\text{ок}}$  та  $a_{\text{відн}}$  – активності окисленої та відновленої форм відповідно, г-йон/дм<sup>3</sup>.

Окисно-відновний потенціал розчину пов'язаний з його рН, оскільки в складних окислювально-відновних системах з оксоіонами в електродній рівновазі приймають участь йони гідрогену. Тому вимірювання  $E_h$  повинно супроводжуватися додатковим вимірюванням рН.

При вимірюванні  $E_h$  води з великою окисно-відновною ємністю, тобто якщо в ній міститься велика кількість окисників та відновників, потенціал платиного електроду встановлюється швидко. Однак при зменшенні ємності потенціали різних індикаторних електродів встановлюються неоднаково. Це пояснюється тим, що кожний електрод має свою власну ємність, зумовлену як ємністю окисно-відновної системи, так і ємністю приелектродного шару. Тому для одержання надійних результатів необхідно, щоб окисно-відновна ємність електрода була значно меншою від ємності розчину. Цій вимозі відповідають тонкошарові платинові електроди.

На електродну функцію шкідливо впливає велика кількість завислих речовин, детергентів та нафтопродуктів. Вимірюванню  $E_h$  заважають також і йони  $Mn^{2+}$  при концентрації понад 0,02 мг/дм<sup>3</sup>, оскільки на поверхні платиного електрода виділяється осад  $MnO(OH)_2$ . Тому електрод треба регулярно полірувати пастою з  $Al_2O_3$ . При визначенні потенціалу вод з великим вмістом кисню після вимірювання електрод потрібно промити в розчині сульфату натрію для десорбції кисню. Для очищення електродів використовують також органічні розчинники (етанол, ефір тощо) і розчини HCl та NaOH.

**Методика визначення.** Вимірювання окисно-відновного потенціалу проводять, користуючись рН-метром (шкала mV) з платиновим індикаторним електродом. Проточну комірку наповнюють пробою води безпосередньо з водного джерела і пропускають через неї воду протягом 5 хв. Після цього потік води припиняють і вимірюють потенціал. Через 10-20 хв. проводять повторне вимірювання (двічі). Вони повинні відрізнятись не більше ніж на 3-5 мВ. Якщо різниця складає 5 мВ і більше, то заміри потенціалу продовжують з інтервалом 10 хв. до встановлення його постійного значення.

**Перевірка платинових електродів.** Проточну комірку наповнюють стандартним розчином для перевірки платинових

електродів і поміщають у термостат при 25°C. Як стандартні використовують такі розчини:  $K_3[Fe(CN)_6]$  з 0,003 моль/дм<sup>3</sup>;  $K_4[Fe(CN)_6]$  з 0,003 моль/дм<sup>3</sup>; KCl з 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Для цього суміш 3,75 г хлориду калію, 0,494 г  $K_3[Fe(CN)_6]$  та 0,634 г  $K_4[Fe(CN)_6]$  розчиняють у дистильованій воді, переносять у мірну колбу об'ємом 500 см<sup>3</sup> і доводять до мітки. Через 15 хв. виймають комірку з термостату і вимірюють потенціал. Електроди, придатні для вимірювання E<sub>h</sub>, дають стабільні показники відносно хлорсрібного електроду порівняння у межах 233±5 мВ.

**Загальна мінералізація.** Сумарний вміст всіх мінеральних речовин у воді, який виражають в мг/дм<sup>3</sup> (до 1000 мг/дм<sup>3</sup>) або ‰ (проміле або тисячна частка при мінералізації вище 1000 мг/дм<sup>3</sup>).

Мінералізація природних вод, що визначає їх питому електропровідність, змінюється у широких межах. Більшість річок має мінералізацію від декількох десятків міліграмів в літрі до декількох сотень. Питома електропровідність таких вод змінюється від 30 мкСм/см до 1500 мкСм/см.

Мінералізація підземних вод та солоних озер змінюється в інтервалі від 40-50 мг/дм<sup>3</sup> до 650 г/кг (густина у цьому випадку значно відрізняється від одиниці). Питома електропровідність атмосферних осадів (з мінералізацією від 3 до 60 мг/дм<sup>3</sup>) складає від 20 до 120 мкСм/см.

Багато виробництв, сільське господарство, підприємства питного водопостачання ставлять певні вимоги до якості води, зокрема, до її мінералізації, так як води, що містять велику кількість солей, негативно впливають на рослинні та тваринні організми, технологію виробництва та якість продукції, викликають утворення накипу та стінках котлів, корозію, засолення ґрунтів.

В табл. 10 наведена класифікація природних водних ресурсів з точки зору показника загальної мінералізації, яким керуються різні користувачі води.

У відповідності з вимогами до якості питної води (Додаток 3, 4), загальна мінералізація не повинна перевищувати 1000 мг/дм<sup>3</sup>. За погодженням з органами санітарно-епідеміологічного нагляду для централізованого водопостачання, де використовується вода без попередньої обробки (наприклад, із артезіанських свердловин), допускається збільшення мінералізації до 1500 мг/дм<sup>3</sup>.

**Часто поняття загальної мінералізації ототожнюють з величиною сухого залишку, хоча, строго кажучи, це різні поняття. Величина сухого залишку характеризує загальний вміст розчинених у**

воді речовин нелетких мінеральних і частково органічних сполук, які не розкладаються при 105°C.

Таблиця 10 - Класифікація природних вод за ступенем мінералізації

Категорія вод	Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>
Ультрапрісні	< 200
Прісні	200-500
Вода з відносно підвищеною мінералізацією	500-1000
Солонуваті	1000-3000
Солоні	3000-10000
Води підвищеної солоності	10000-35000
Ропи	> 35000

**Методика визначення.** Засоби вимірювання, допоміжні пристосування, реактиви та матеріали:

- Шафа сушильна з терморегулятором;
- Баня водяна;
- Колби мірні 250 та 500 см<sup>3</sup>; піпетки без поділок на 2 см<sup>3</sup>, чашка фарфорова випарювальна 500-100 см<sup>3</sup>;
- Ексикатори;
- Карбонат натрію безводний кваліфікації х.ч.;
- Вода дистильована.

**Визначення сухого залишку без додавання соди (проводиться в день відбору проби)**

250-300 см<sup>3</sup> профільтрованої води випарюють в попередньо висушеній до постійної маси фарфоровій чашці. Випарювання проводять на водяній бані з дистильованою водою. Потім чашку з сухим залишком поміщують в термостат при 110°C і сушать до постійної маси.

Відмічено, що даний метод дає дещо завищені результати внаслідок гідролізу та гігроскопічності хлоридів магнію та кальцію та утрудненої втрати кристалізаційної води сульфатами кальцію та магнію. Ці недоліки усуваються додаванням до води, яка випарюється, хімічно чистого карбонату натрію. При цьому хлориди, сульфати кальцію та магнію переходять у безводні карбонати, а з натрієвих солей лише сульфат натрію має кристалізаційну воду, але вона повністю видаляється висушуванням сухого залишку при 150-180°C.

**Визначення сухого залишку з додаванням соди**

250-300 см<sup>3</sup> профільтрованої води випарюють в попередньо висушеній до постійної маси фарфоровій чашці при 150°C. Після того, як в чашку додана остання порція води, вносять піпеткою 25 см<sup>3</sup> 1%-



ного розчину карбонату натрію з таким розрахунком, щоб маса доданої соди приблизно вдвічі перевищувала масу сухого залишку, який передбачається. Для звичайних прісних вод достатньо додати 250 мг безводної солі ( $25 \text{ см}^3$  1%-ного розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Паличку обмивають дистильованою водою, збираючи воду у чашку з осадом. Випарений з содою сухий залишок висушують до постійної маси при  $150^\circ\text{C}$ . Чашку з сухим залишком поміщають у холодний термостат та потім піднімають температуру до  $150^\circ\text{C}$ . Різниця у масі між чашкою з сухим залишком та початковою масою чашки і соди ( $1 \text{ см}^3$  розчину соди містить 10 мг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) дає значення сухого залишку у взятому об'ємі води.

Різниця між результатами паралельних вимірювань не повинна перевищувати  $10 \text{ мг/дм}^3$ , якщо величина сухого залишку не перевищує  $500 \text{ мг/дм}^3$ , при більш високих концентраціях різниця не повинна перевищувати 2 % (відн.).

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4. Визначення загальної твердості води, вмісту кальцію та магнію

**Твердість води.** Твердістю води називають властивість, яка зумовлена наявністю в ній розчинних солей кальцію та магнію.

**Хімія твердості.** Поняття твердості води прийнято пов'язувати з катіонами  $\text{Ca}^{2+}$  і меншою мірою з йонами  $\text{Mg}^{2+}$ , але всі двовалентні йони тією чи іншою мірою впливають на твердість. Вони взаємодіють з аніонами, утворюючи сполуки (солі твердості), здатні випадати у осад. В табл. 11 наведено основні катіони металів, що зумовлюють твердість, та головні аніони, з якими вони асоціюються.

Таблиця 11 - Характеристика основних йонів твердості

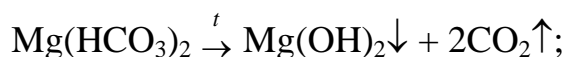
Катіони	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$
Аніони	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SiO}_3^{2-}$

На практиці наявність сполук стронцію, заліза та мангану мало впливає на твердість, тому ними, як правило, нехтують. Сполуки алюмінію ( $\text{Al}^{3+}$ ) та заліза (в основному у вигляді  $\text{Fe}^{3+}$ ) також впливають на твердість, але при тих рівнях рН, що спостерігаються у природних водах, їх розчинність і, відповідно, “внесок” у твердість дуже малий. Аналогічно не враховується і незначний вплив сполук барію.

**Види твердості води.** Розрізняють такі види твердості води:

- **загальна твердість** – визначається сумарною концентрацією йонів кальцію і магнію. Вона є сумою карбонатної (тимчасової) і некарбонатної (постійної) твердості;

- **карбонатна (тимчасова) твердість** – зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів та карбонатів (при  $\text{pH} > 8,3$ ) кальцію і магнію. Даний тип твердості майже повністю усувається кип'ятінням води і тому називається також тимчасовою твердістю. При нагріванні води гідрокарбонати розкладаються з утворенням вугільної кислоти та випаданням в осад у вигляді карбонату кальцію і гідроксиду магнію:



- **некарбонатна (постійна) твердість** – зумовлена присутністю кальцієвих та магнієвих солей сильних кислот (сульфатів, нітратів, хлоридів), яка при кип'ятінні не усувається.

**Одиниці вимірювання твердості води.** Вимірюється твердість води в Україні, згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10, в ммоль/дм<sup>3</sup>. Крім того, за кордоном широко використовуються такі одиниці твердості, як німецький градус (d°, dH), французький градус (f°), англійський градус (°A), американський градус, ppm CaCO<sub>3</sub>. Наприклад, 1 ммоль/дм<sup>3</sup> = 2,804 dH. Співвідношення між різними одиницями твердості представлено в табл. 12.

Таблиця 12 - Одиниці вимірювання твердості води та співвідношення між ними

Одиниці твердості	ммоль/дм <sup>3</sup>	Градуси твердості			
		Німецький градус (d°, dH)	Французький градус, f°	Англійський градус, °A	Американський градус, ppm
1 ммоль/дм <sup>3</sup>	1	2,804	5,005	3,511	50,045
1 dH	0,3566	1	1,785	1,252	17,847
1 f°	0,1998	0,560	1	0,702	10,000
1 °A	0,2848	0,789	1,426	1	14,255
1 ppm	0,0200	0,056	0,100	0,070	1

**Примітка:**

- Один німецький градус відповідає 10 мг/дм<sup>3</sup> CaO або 17,86 мг/дм<sup>3</sup> CaCO<sub>3</sub> у воді;
- Один французький градус відповідає 10 мг/дм<sup>3</sup> CaCO<sub>3</sub> у воді;
- Один англійський градус відповідає 10 мг CaCO<sub>3</sub> в 0,7 л води (1 гран в 1 англійському галоні);
- Один американський градус відповідає 1 мг/дм<sup>3</sup> CaCO<sub>3</sub> у воді.

**Походження твердості води.** Йони Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup>, а також інших лужноземельних металів, які зумовлюють твердість, присутні у всіх мінералізованих водах. Їх джерелом є природні відклади вапняків, гіпсу та доломітів. Йони кальцію та магнію надходять у воду в результаті взаємодії розчиненого CO<sub>2</sub> з мінералами та за інших процесів розчинення і хімічного вивітрювання гірських порід. Джерелом надходження цих йонів можуть бути також мікробіологічні процеси, що протікають на площах водозбору, в донних відкладах, а також стічні води різноманітних виробництв.

Існує велика кількість типів класифікації води за ступенем її твердості. Нижче у табл. 13 наведені чотири приклади класифікації [6-9].

Таблиця 13 - Приклади класифікації природних вод за ступенем твердості

Твердість води в ммоль/дм <sup>3</sup>	[6]	[7]	[8]	[9]	
0 – 1,5	М'яка (0 – 4)	Дуже м'яка (0 – 1,5)	М'яка (0 – 1,6)	Дуже м'яка (0 – 1,5)	
1,5 – 1,6		М'яка (1,5 – 3,0)	Середньої твердості (1,6 – 2,4)	Помірно тверда (1,5 – 3,0)	
1,6 – 2,4					
2,4 – 3,0		Середньої твердості (4 – 8)	Помірно тверда (3 – 6)	Достатньо тверда (2,4 – 3,6)	Тверда (3,0 – 6,0)
3,0 – 3,6					
3,6 – 4,0					
4,0 – 6,0	Тверда (6 – 9)	Дуже тверда (> 6)	Дуже тверда (> 6)		
6,0 – 8,0					
8,0 – 9,0	Тверда (8 – 12)	Дуже тверда (> 12)	Дуже тверда (> 6)		
9,0 – 12,0					
Вище 12,0	Дуже тверда (> 12)				

Табл. 13 наглядно ілюструє значно більш “жорсткий” підхід до проблеми твердості у розвинутих країнах.

Звичайно в маломінералізованих водах переважає (до 70-80%) твердість, зумовлена наявністю йонів кальцію (хоча в окремих випадках магнієва твердість може сягати 50-60%). Із збільшенням ступеня мінералізації вміст йонів Ca<sup>2+</sup> різко падає і рідко перевищує 1 г/л. Вміст же йонів Mg<sup>2+</sup> у високомінералізованих водах може досягати декількох грамів на літр, а в ропі солоних озер – і десятків грамів на один літр води.

В цілому твердість поверхневих вод, як правило, менше твердості підземних вод. При цьому у воді криниць переважає складова постійної твердості, а у воді водогону – складова тимчасової твердості. Твердість поверхневих вод помітно коливається зі зміною сезонів (сезонний цикл), досягаючи найбільшого значення в кінці зими та найменшого у період повноводдя, коли вона значно

розбавляється м'якою дощовою і талою водою. Морська та океанська вода мають дуже високу твердість (десятки і сотні ммоль/дм<sup>3</sup>).

**Вплив твердості на якість води.** З точки зору застосування води для питних потреб, її придатність за ступенем твердості може суттєво змінюватися у залежності від місцевих умов. Поріг смаку для йону кальцію знаходиться в діапазоні 2-6 ммоль/дм<sup>3</sup>, в залежності від відповідного аніону, а поріг смакового сприйняття для йону магнію ще нижчий. Висока твердість погіршує органолептичні властивості води, надаючи їй гіркуватий смак та справляючи негативний вплив на органи травлення людини.

Якщо в гігієнічних процедурах використовують тверду воду, катіони твердості зв'язуються з компонентами миючих засобів, утворюючи осад нерозчинних солей на поверхні шкіри, ізолюючи її і погіршуючи газообмін організму. В такому випадку потрібно витрачати кошти на лосьйони, пом'якшуючі та зволожуючі креми тощо. Потрібно відмітити, що виробники якісної продукції гігієни та пральних засобів у масовому порядку вводять до їх складу пом'якшуючі агенти, зокрема, динатрієву чи тетранатрієву сіль ЕДТА (dicodium EDTA чи tetracodium EDTA), поліфосфати.

Разом з тим потрібно згадати про іншу сторону цього явища. М'яка вода з твердістю нижчою 2 ммоль/дм<sup>3</sup> має низьку буферну ємність (лужність) і може, залежно від рівня рН та ряду інших факторів, здійснювати підвищений корозійний вплив на водогінні труби. Тому, у ряді випадків (особливо у теплотехніці) інколи доводиться проводити спеціальну обробку води з метою досягнення оптимального співвідношення між твердістю води та її корозійною активністю.

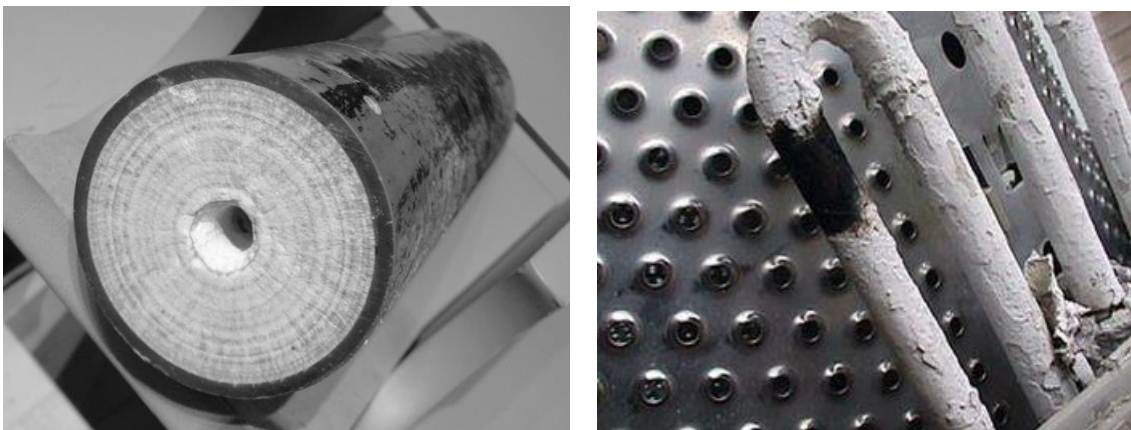
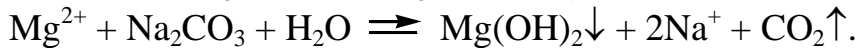
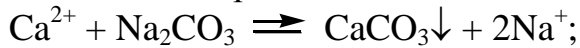


Рис. 6 - Утворення накипу на внутрішній поверхні термоводяних систем при користуванні твердою водою

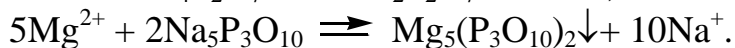
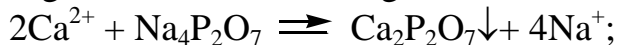
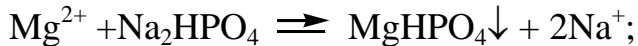
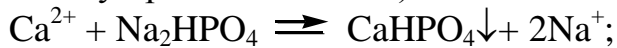
**Методи пом'якшення води.** Їх ділять на **реагентні** та **безреагентні**. До перших відносять застосування хімічних сполук для обробки води, що зв'язують йони  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  у нерозчинні солі чи стійкі комплексні йони. Наприклад:

- **содовий** метод – додають кальциновану соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  чи харчову соду  $\text{NaHCO}_3$ . При цьому утворюються нерозчинні карбонат кальцію та гідроксид магнію:



Після відстоювання осаду, очищену воду зливають декантацією чи фільтрують;

- **фосфатний** метод - додають фосфати чи поліфосфати (пірофосфати, триполіфосфати) натрію (наприклад, вводять їх до складу пральних засобів):



Безреагентні методи включають:

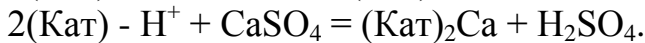
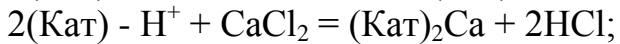
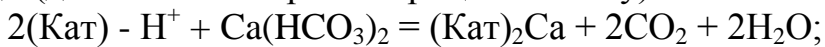
- **термічну обробку** (кип'ятіння), що практично повністю усуває тимчасову твердість;
- **йонний обмін** із застосуванням катіонообмінних смол.
- **електродіаліз**;
- **зворотний осмос**.

#### **Іонообмінний спосіб пом'якшення**

Даний спосіб пом'якшення води полягає у використанні високоефективних синтетичних іонообмінних смол, які являють собою нерозчинні у воді гранули полімерної смоли розміром 0,5-2 мм, що мають здатність поглинати з розчину йони (катіони чи аніони залежно від типу смоли) і віддавати в розчин еквівалентну кількість своїх йонів. Вони складаються із трьохмірної просторової сітки (матриці), що містить йоногенні групи. У воді активні групи йонітів дисоціюють на нерухомі, пов'язані з матрицею йони і рухомі протийони.

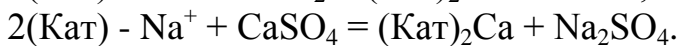
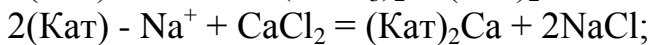
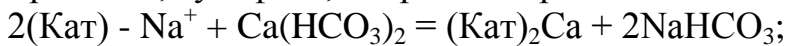
В залежності від знаку заряду протийону йоніти підрозділяють на катіоніти, аніоніти та амфоліти. В катіонітах обмінним йоном являється катіон, в аніонітах – аніон, в амфолітах – йони обох знаків зарядів. Катіоніти застосовують в основному для видалення катіонів твердості, йонів заліза та мангану, а аніоніти видаляють із води кислоти і кислотні залишки. Для пом'якшення води використовують

H<sup>+</sup>- та Na<sup>+</sup>-катионіти, в яких катіони натрію чи водню обмінюються на катіони кальцію та магнію. При H-катионіті відбуваються наступні реакції (де Кат - полімерна матриця катионіту):



Аналогічно протікають реакції з катионом магнію. В результаті H-катионування солі карбонатної твердості видаляються із розчину. При цьому виділяється вільний вуглекислий газ, а замість катионів загальної твердості утворюються відповідні аніони кислот і підвищується кислотність пом'якшеної води.

При пом'якшенні Na-катионітом в воді будуть накопичуватись гідрокарбонати, сульфати, хлориди натрію.



Внаслідок утворення гідрокарбонату натрію та його гідролізу підвищується лужність води.

Йоніти, які використовуються в харчовій промисловості, окрім відсутності токсичності, повинні мати високу хімічну і термічну стійкість, механічну міцність, високу обмінну ємність, швидке встановлення сорбційної рівноваги, здатність до достатньо повної регенерації. Йонообмінний спосіб доречно використовувати при вмісті солей у воді до 1,5 г/дм<sup>3</sup>, а при концентрації 1,5 – 10 г/дм<sup>3</sup> економічно вигідний електродіалізний спосіб.

#### ***Зворотньоосмотичний метод очищення води***

Ще більш глибоке очищення здійснюється методом, де використовуються напівпроникні тонкоплівкові чи ацетатцелюлозні мембрани (так званий зворотний осмос) (рис. 7).

Процес зворотного осмосу — це продавлювання води під високим тиском через такі мембрани з метою видалення з води розчинених речовин, в тому числі органічних, колоїдних часток і бактерій. Зворотний осмос здатний усунути 95-98% загальної кількості розчинених речовин і 99% всіх бактерій і вірусів.

Процес зворотного осмосу є протилежним природному процесу проникнення через напівпроникну мембрану води в сольовий розчин, що називається осмосом. У принципі такі системи дозволяють затримувати всі частки, крім молекул води, і одержувати на виході воду, близьку по складу до дистильованої. Мембрани влаштовані так, що вода фільтрується через них на молекулярному рівні. Знесолена

частина води проходить через мембрану, концентрований залишок (з підвищеним вмістом солей) скидається в каналізацію.

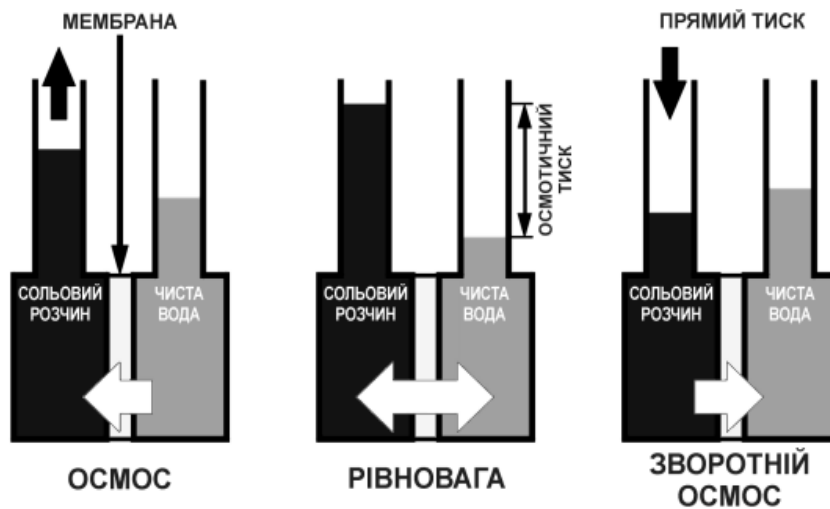


Рис. 7 - Принцип методу зворотного осмосу

**Осмос** - самовільний перехід молекул води з розчину з більш низькою концентрацією солі в розчин з більш високою концентрацією.

**Рівновага.** Осмотичний тиск – тиск, при якому припиняється рух молекул води в одну сторону. При досягненні такого тиску система врівноважується і рух молекул води відбувається з однаковою швидкістю в різних напрямках.

**Зворотний осмос** - штучно створений за допомогою насосу тиск, що перевищує осмотичний і змушує молекули води рухатися через мембрану з розчину з високою концентрацією солі в розчин з більш низькою концентрацією солі.

В залежності від потреб виробництва, якості води, підбираються мембрани з певним розміром пор.

#### **Визначення загальної твердості**

В основі експериментального визначення загальної твердості води за методом комплексометрії лежить її титрування розчином трилону Б в присутності еріохрому чорного Т в аміачному буферному середовищі (рН=10).

*Реактиви:*

1. Трилон Б (0,05 н. розчин);
2. Аміачний буферний розчин (рН = 10);
3. Індикатор - еріохром чорний Т чи хромоген (твердий, розтертий з NaCl);
4. 10%-ний розчин NaOH;
5. Індикатор - мурексид (твердий, розтертий з NaCl).

*Порядок роботи:*



В конічну колбу для титрування (об'ємом 250-300 мл) вносять 50-100 мл добре перемішаної досліджуваної води залежно від величини очікуваної твердості. Додають 5 мл буферного розчину і трохи індикатору хромогену до появи прозорого винно-червоного забарвлення. Титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину з винно-червоного до чисто синього без бузкового відтінку. Титрування повторити тричі. Результати представити в таблиці:

**Таблиця - Визначення загальної твердості води**

№ титрування	N трилону Б, г-екв/дм <sup>3</sup>	V трилону Б на титрування, мл	Загальна твердість води, ммоль/дм <sup>3</sup>
1			
2			
3			

Розрахунок результату проводять за формулою:

$$T (\text{загальна}) = \frac{N (\text{трилону Б}) \cdot V (\text{трилону Б}) \cdot 1000}{V (\text{проби води})}, \text{ ммоль/дм}^3.$$

**Визначення вмісту кальцію:**

В конічну колбу для титрування (об'ємом 250-300 см<sup>3</sup>) вносять 50-100 см<sup>3</sup> добре перемішаної досліджуваної води. Додають 2-3 см<sup>3</sup> 10%-ного розчину NaOH і трохи індикатору мурексиду появи рожевого забарвлення. Титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину з рожевого до фіолетового. Титрування повторити тричі. Результати представити в таблиці:

**Таблиця - Визначення вмісту кальцію**

№ титрування	N трилону Б, г-екв/дм <sup>3</sup>	V трилону Б на титрування, мл	Вміст кальцію, мг/дм <sup>3</sup>
1			
2			
3			

Розрахунок результату проводять за формулою:

$$B (\text{Ca}) = \frac{V (\text{трилону Б}) \cdot N (\text{трилону Б}) \cdot 1000}{V (\text{проби води})}, \text{ ммоль/дм}^3;$$

$$B' (\text{Ca}) = B (\text{Ca}) \cdot E (\text{Ca}) = B (\text{Ca}) \cdot \frac{40,08}{2}; \text{ мг/дм}^3.$$

Вміст магнію розраховують наступним чином:

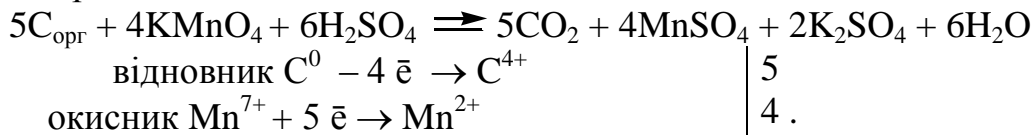
$$B (\text{Mg}) = T (\text{загальна}) - B (\text{Ca}), \text{ ммоль/дм}^3;$$

$$B' (\text{Mg}) = B (\text{Mg}) \cdot E (\text{Mg}) = B (\text{Mg}) \cdot \frac{24,31}{2}; \text{ мг/дм}^3.$$

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.

### Хімічне споживання кисню (ХСК)

Теоретичне значення хімічного споживання кисню (ХСК) рівне кількості кисню (або іншого окисника у розрахунку на кисень) у мг/дм<sup>3</sup>, яка необхідна для повного окислення органічних речовин, що містяться у пробі води. Такі елементи, як С, Н, S, Р та інші (крім азоту), присутні в органічній речовині, окислюються до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, а азот у кислому середовищі утворює йони NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Наприклад:



Методи, які використовуються для визначення ХСК, дають результати, близькі до теоретичного значення, однак можливі відхилення в той чи інший бік. Так, наприклад, витрати кисню при спалюванні висушеної проби в струмені кисню у зв'язку з утворенням NO вищі за теоретичне значення ХСК. Якщо окислення органічної речовини у воді відбулося неповністю, то результат буде нижчий за ХСК<sub>теор.</sub> Крім того, при визначенні ХСК разом з органічними сполуками окислюються також інші сполуки (наприклад, неорганічні відновники). Їх вміст визначають спеціальними методами (аналізом індивідуальних показників) та віднімають від знайденого значення ХСК.

На практиці ХСК як теоретичну величину заміняють поняттям окиснюваності.

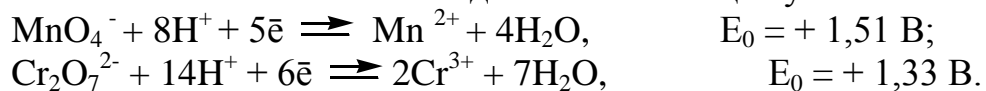
**Окиснюваність** – це величина, що характеризує вміст у воді органічних та мінеральних речовин, що окислюються (за певних умов) одним із сильних хімічних окисників. Виражається цей параметр в мг кисню, який використовується для окислення речовин, що містяться в 1 дм<sup>3</sup> або в 100 дм<sup>3</sup> води.

Окиснюваність є дуже зручним комплексним параметром, що дозволяє оцінити загальну забрудненість води органічними речовинами. Їх склад формується під впливом внутрішньо-водоймищних біохімічних процесів, за рахунок надходження поверхневих та підземних вод, атмосферних опадів, промислових та побутових стічних вод.

Органічні речовини, що містяться у воді, різноманітні за своєю природою та хімічними властивостями, в тому числі за стійкістю до впливу різних окисників. В залежності від ступеня забруднення вода містить речовини, що окислюються сильними окисниками (перманганатом, дихроматом тощо). В залежності від окисника, який

застосовують, розрізняють окиснюваність дихроматну, перманганатну, йодатну, церієву. Найбільш високий ступінь окислення досягається біхроматним та йодатним методами. В практиці водоочистки для природних малозабруднених вод визначають перманганатну окиснюваність, а в більш забруднених водах – як правило, дихроматну окиснюваність. У водоймищах та водотоках, що зазнають великого впливу господарської діяльності людини, біхроматна окиснюваність використовується у якості контрольного параметру вмісту органічної речовини та якості очищення стічних вод від органічних забруднень.

Всі ці методи визначення величини окиснюваності умовні, тому необхідно точно дотримуватися ходу визначення. Результати, одержані різними методами, можуть відрізнятися для однієї і тієї ж проби внаслідок різного ступеня окиснюваності, яка залежить від властивостей окисника, його концентрації, температури, рН тощо. Більш повне окислення досягається дихроматом калію. Це пояснюється величиною окисно-відновного потенціалу систем:



Хоча стандартний електродний потенціал системи перманганату калію у кислому середовищі вищий, ніж дихромату, проте на величину реального потенціалу більший вплив справляє рН середовища, що визначається рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисник}]^k \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{відновник}]^l}, \quad (3)$$

де:

$E_0$  – стандартний електродний потенціал системи окисник/відновник;

$n$  - кількість електронів, прийнятих окисником;

$[\text{окисник}]$ ,  $[\text{відновник}]$  – концентрації окисника та відновника в системі, моль/дм<sup>3</sup>;

$[\text{H}^+]$  – концентрація йонів гідрогену у розчині, г-йон/дм<sup>3</sup>;

$k, l, m$  – стехіометричні коефіцієнти.

Величина  $m$  для системи перманганату рівна 8, тоді як для системи дихромату - 14. Отже, за однакової концентрації окисника та відновника концентрація йонів водню в останньому випадку значно більше впливає на редокс-потенціал системи. Тому, застосовуючи більш концентровану кислоту, можна збільшити окисно-відновний потенціал системи.

Можна визначати загальну окиснюваність (величину, яка пропорційна всім органічним та мінеральним речовинам, що окислюються у ході аналізу) та “окиснюваність з поправкою” (величину, яка пропорційна концентрації тільки органічних речовин).

Слід також враховувати, що в поверхневих водах органічні речовини знаходяться в розчиненому, завислому та колоїдному станах. Останній зазвичай окремо не враховують при виконанні масових аналізів, тому розрізняють ще окиснюваність фільтрованих (розчинна органічна речовина) та нефільтрованих (загальний вміст органічних речовин) проб.

Величини окиснюваності природних вод змінюються в межах від часток міліграму до десятків міліграмів у літрі залежно від загальної біологічної продуктивності водойм, ступеня забруднення органічними речовинами і сполуками біогенних елементів – азоту, фосфору, калію; а також впливу органічних речовин природного походження, які надходять з боліт, торф’яників тощо.

Поверхневі води мають вищу окиснюваність, ніж підземні (десяті та соті частки міліграму на 1 дм<sup>3</sup>). Виключення – води нафтових родовищ та ґрунтові води, які живляться за рахунок боліт. Гірські ріки та озера характеризуються окислюваністю 1-2 мг О/дм<sup>3</sup>; рівнинні ріки – 5-12, ріки з болотним живленням – десятки мг О/дм<sup>3</sup>.

Окиснюваність незабруднених поверхневих вод проявляє достатньо чітку фізико-географічну зональність (табл. 14).

Таблиця 14 - Фізико-географічна зональність природних вод [6]

Категорія окиснюваності	Величина, мг О/дм <sup>3</sup>	Зона
Дуже низька	0 - 2	Високогір’я
Низька	2 - 5	Гірські райони
Середня	5 - 10	Зони широколистяних лісів, степу, напівпустелі та пустелі, тундра
Підвищена	15 - 20	Північна та південна тайга

Окиснюваність закономірно змінюється залежно від сезону. Характер цих змін визначається, з однієї сторони, гідрологічним режимом та надходженням органічних речовин з водозабором, який від нього залежить, а з іншої – гідробіологічним режимом – коливанням інтенсивності процесів життєдіяльності гідробіонтів.

Вода вважається придатною для господарсько-питних цілей, якщо ХСК нижче 5 мг О/дм<sup>3</sup>. У відповідності до вимог до складу та властивостей води водойм поблизу пунктів питного водокористування

величина ХСК не повинна перевищувати 15 мг О/дм<sup>3</sup>; в зонах рекреації у водних об'єктах допускається величина до 30 мг О/дм<sup>3</sup>.

В програмах моніторингу ХСК використовується як показник, за допомогою якого можна зафіксувати надходження побутових та промислових стічних вод (в тому числі ступеня їх очищення), а також поверхневого стоку. В табл. 15 наведена характеристика ступеня забрудненості водойм залежно від показника ХСК.

Таблиця 15 - Величини ХСК у водоймах з різним ступенем забруднення [6]

Ступінь забрудненості (клас водойми)	ХСК, мг О/дм <sup>3</sup>
Дуже чисті	1
Чисті	2
Помірно забруднені	3
Забруднені	4
Брудні	5–15
Дуже брудні	>15

Для розрахунку концентрації органічного вуглецю, що міститься в розчинених органічних речовинах, показник ХСК в мг О/дм<sup>3</sup> множиться на 0,375 (коефіцієнт, рівний відношенню кількості еквівалентів вуглецю до кількості еквівалентів кисню).

**Перманганатна окиснюваність (метод Кубеля).** Метод базується на окисленні речовин, присутніх в пробі води, розчином перманганату калію в сірчаноокислому середовищі при кип'ятінні.

Без розбавлення можна визначати окиснюваність до 10 мг О/дм<sup>3</sup>. Найбільше допустиме розбавлення проб – десятикратне. Це означає, що метод можна використовувати тільки для проб, окиснюваність яких нижче 100 мг кисню в 1 дм<sup>3</sup>.

**Заважаючий вплив.** При визначенні окиснюваності за умов приблизного уявлення про вміст в пробі органічних речовин, які можуть окислюватися, необхідно встановити заважаючі впливи неорганічних сполук, що окислюються при визначенні. До таких сполук відносяться хлориди, сульфіді, нітрити, залізо (II).

Залізо (II), сірководень, сульфіді та нітрити слід визначати окремо, і результат, перерахований на окиснюваність (мг О/дм<sup>3</sup>), відняти від знайденої величини окиснюваності проби:

1 мг H<sub>2</sub>S = 0,47 мг О; 1 мг NO<sub>2</sub><sup>-</sup> = 0,35 мг О; 1 мг Fe<sup>2+</sup> = 14 мг О.

#### **Методика визначення**

*Обладнання та посуд:*

- Колби плоскодонні для кип'ятіння об'ємом від 250 до 300 см<sup>3</sup> (якщо використовують нові – їх потрібно прокип'ятити з гарячим розчином перманганату);

- Скляні кульки або обпалена пемза (фарфорові уламки);
- Бюретка на 50 см<sup>3</sup>;
- Піпетки на 20 та 10 см<sup>3</sup>.

**Реактиви:**

- Сульфатна кислота (розбавлений розчин) (1:4);
- Щавлева кислота 0,0500 г-екв/дм<sup>3</sup>;
- Перманганат калію, приблизно 0,05 г-екв/дм<sup>3</sup>.

Встановлюють концентрацію робочого розчину KMnO<sub>4</sub> за стандартним розчином щавлевої кислоти. Для цього в колбу відбирають піпеткою аліквоту (20 см<sup>3</sup>) розчину щавлевої кислоти, додають 10 мл сульфатної кислоти (1:4), нагрівають колбу на газовому пальнику до температури 70°C (доки на внутрішній поверхні колби не з'явиться плівка пари), титрують гарячий розчин (можна додати до 100 мл дистильованої води) до появи рожевого забарвлення від однієї зайвої краплі перманганату калію. Перші краплі перманганату калію можуть знебарвлюватися повільно. Результати титрування занести в таблицю.

**Таблиця** - Встановлення концентрації робочого розчину перманганату калію

№ титрування	N щавлевої кислоти, г-екв/дм <sup>3</sup>	Об'єм щавлевої кислоти, мл	Об'єм перманганату калію на титрування, мл	N перманганату калію, г-екв/дм <sup>3</sup>
1				
2				
3				

**Хід визначення окиснюваності води:**

В колбу для титрування поміщають декілька шматочків фарфору або пемзи та 100 см<sup>3</sup> проби води (відібраної мірним циліндром) або інший об'єм в залежності від величини очікуваної окиснюваності. Додають дозатором або з мірного циліндру 10 мл сульфатної кислоти (1:4) та піпеткою 20 мл розчину перманганату калію. Суміш нагрівають так, щоб вона закипіла, і кип'ятять 10 хв. на газовому пальнику (строго фіксувати тривалість процесу секундоміром). До гарячого розчину додають піпеткою 20 мл розчину щавлевої кислоти. Знебарвлену суміш титрують гарячою (якщо охолола, підігріти) розчином перманганату калію до появи рожевого

забарвлення від однієї зайвої краплі перманганату калію. Забарвлення не повинно зникати на протязі 1 хв. Результати титрування заносять в таблицю.

**Таблиця - Визначення окиснюваності води**

№ титрування	N щавлевої кислоти, г-екв/дм <sup>3</sup>	Об'єм щавлевої кислоти, мл	Об'єм перманганату калію на титрування, мл	Окиснюваність води, мг О/дм <sup>3</sup>
1				
2				
3				

Розрахунок результату проводять за формулою (4):

$$\text{Окиснюваність} = \frac{(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4 \text{ заг}} - V_{\text{щ.к.}} \cdot N_{\text{щ.к.}}) \cdot E(\text{O}) \cdot 1000}{V_{\text{проби води}}} \quad (4),$$

де  $V_{\text{KMnO}_4 \text{ заг}}$  - загальний об'єм перманганату калію, використаний при визначенні (початково додані 20 см<sup>3</sup> + об'єм, використаний на титрування надлишку щавлевої кислоти), см<sup>3</sup>;

$E(\text{O})$  – еквівалентна маса кисню, рівна 1/2 атомної маси кисню, тобто 8 г/г-екв;

$V_{\text{проби води}}$  – об'єм води, взятий для проведення аналізу, см<sup>3</sup>.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6. Визначення вмісту нітратів у питній воді

Присутність нітратних йонів у природних водах пов'язана з:

- Внутрішньоводоймищними процесами нітрифікації амонійних йонів у присутності кисню під дією нітрифікуючих молекул;
- Атмосферними опадами, які поглинають оксиди азоту, що утворюються при атмосферних електричних розрядах (концентрація нітратів сягає 0,9-1,0 мг/дм<sup>3</sup>);
- Скидом промислових та побутових стічних вод, особливо після стадії біологічної очистки, коли концентрація нітратів може сягати 50 мг/л;
- Стоком із сільськогосподарських угідь та зі стічними водами зрошуваних полів, на яких застосовуються азотні добрива. Так, з одного гектару зрошуваних земель виноситься за сезон у водні системи 8-10 кг азоту.

Головними процесами, спрямованими на зниження концентрації нітратів, є споживання їх фітопланктоном та денітрифікуючими бактеріями, які при недостатчі кисню використовують кисень нітратів для окислення органічної речовини.

В поверхневих водах нітрати знаходяться у розчиненій формі. Концентрація нітратів відчутно змінюється за сезонами: мінімальна у вегетаційний період, вона збільшується восени і досягає максимуму взимку, коли при мінімальному споживанні азоту відбувається розклад органічних речовин та перехід азоту із органічних форм у мінеральні. Амплітуда сезонних коливань може бути одним з показників евтрофікації водного об'єкту.

В незабруднених поверхневих водах концентрація нітрат-йонів не перевищує величини порядку десятків мікрограмів в 1 дм<sup>3</sup> (в перерахунку на азот). З посиленням евтрофікації абсолютна концентрація нітратного азоту та його частка в сумарній концентрації мінеральних форм азоту зростає, сягаючи  $n \cdot 10^{-1}$  мг/дм<sup>3</sup>.

В незабруднених підземних водах вміст нітратних йонів звичайно виражається сотими, десятими частками міліграму і рідше одиницями міліграмів у 1 дм<sup>3</sup>. Підземні водоносні горизонти більшою мірою забруднюються нітратами, так як в них відсутній споживач нітратів – біота.

Вміст нітратів нормується також в овочевій та плодово-ягідній продукції сільського господарства (табл. 17). Накопичення нітратів



спостерігається в таких об'єктах, як правило при застосуванні високих доз аміачної селітри  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Таблиця 17 - Величини гранично допустимих концентрацій нітратів для овочів та фруктів [6]

Культура	ГДК, мг/кг	Культура	ГДК, мг/кг
Листкові овочі	2000	Картопля	250
Перець солодкий	200	Капуста рання	900
Кабачки	400	Морква	250
Дині	90	Помідори	150
Кавуни	60	Огірки	150
Виноград столовий	60	Буряк столовий	1400
Яблука	60	Цибуля ріпчаста	80
Груші	60	Цибуля перо	600

При тривалому вживанні питної води та харчових продуктів, що містять значні кількості нітратів (від 25 до 100 мг/дм<sup>3</sup> за азотом), різко зростає концентрація метгемоглобіну у крові. Дуже тяжко протікає метгемоглобінаемія у немовлят (передусім у тих, яких годують штучними молочними сумішами, приготованими на воді з підвищеними – порядку 200 мг/дм<sup>3</sup> – вмістом нітратів) та у людей, які страждають серцево-судинними захворюваннями. Особливо небезпечні у цьому випадку ґрунтові води та криниці, що живляться ними, так як у відкритих водоймах нітрати частково вживаються водними організмами як біогенні сполуки.

Присутність нітрату амонію в концентраціях порядку 2 мг/л не викликає порушення біохімічних процесів у водоймі; підпорогова концентрація цієї речовини, яка не впливає на санітарний режим водойми, - 10 мг/л. Шкідливі концентрації сполук азоту (в першу чергу, амонію) для різноманітних видів риби складають величини порядку сотні міліграмів в 1 л води.

Щодо дії на людину розрізняють первинну токсичність власне нітрат-йону; вторинну, пов'язану з утворенням нітрит-іонів, та третинну, зумовлену утворенням із нітритів та нітрозамінів. Смертельна доза нітратів для людини складає 8-15 г; допустиме добове споживання за рекомендаціями ФАО/ВООЗ – 5 мг/кг маси тіла.

У питній воді ГДК вмісту нітратів (Додаток 4) рівний 50 мг/дм<sup>3</sup> (за  $\text{NO}_3^-$ ). Також величина ГДК вмісту нітратів стандартів більшості європейських країн та США.

Для визначення нітратів у поверхневих водах рекомендуються методи:

- Фотометричний метод із саліциловою кислотою;

- Фотометричний метод із реактивом Грісса (відновлення до нітритів металічним кадмієм);
- Фотометричне визначення з хромотроповою кислотою;
- Потенціометричне визначення з використанням нітрат-селективного електроду.

### **Фотометричний метод визначення нітратів із саліциловою кислотою (саліцилатом натрію)**

Метод визначення базується на взаємодії нітрат-йонів із саліцилатом натрію в сірчаноокислому середовищі, з утворенням суміші 3-нітросаліцилової і 5-нітросалицилової кислот, солі яких у лужному середовищі забарвлені в жовтий колір. Світлопоглинання вимірюють при  $\lambda = 440$  нм. Використовують кювети з товщиною шару 1 см.

Таблиця 18 - Сторонні фактори, що можуть впливати на визначення і способи їх усунення

№	Фактори впливу	Усунення
1.	Завислі речовини і кольоровість	а) До 100 см <sup>3</sup> проби додати 0,5 г активованого вугілля, перемішати і фільтрувати через щільний фільтр “синя стрічка”, фільтр промити дистильованою водою або: б) До 100 см <sup>3</sup> проби додати 2 см <sup>3</sup> суспензії гідроксиду алюмінію, перемішати і фільтрувати через фільтр середньої щільності “біла стрічка”, відкинувши 5-10 см <sup>3</sup> фільтрату.
2.	Хлориди, більше 200 мг/дм <sup>3</sup>	Розбавлення проби
3.	Залізо, більше 5 мг/дм <sup>3</sup>	а) див. 1б; б) осадити розбавленим розчином аміаку (1:10) до лужної реакції і кип’ятити до зникнення аміачного запаху. Гідроксид заліза, який виділився, відфільтрувати, осад на фільтрі промити дистильованою водою і об’єм фільтрату довести до попереднього значення.
4.	Нітрити, більше 2 мг/дм <sup>3</sup>	До 20 см <sup>3</sup> проби додати 0,05 г сульфату амонію і випарити насухо на водяній бані.

Відбір проб і попередня обробка проводиться згідно з вимогами [4]. Об’єм проби – не менше 100 см<sup>3</sup>. Аналіз проводять у день відбору проби. Якщо визначення вмісту в день відбору не проводиться, пробу консервують додаванням концентрованої сульфатної кислоти (на 1

дм<sup>3</sup> проби – 1 мл кислоти). Консервована проба може зберігатися не більше 2 діб.

*Засоби вимірювання, реактиви та матеріали:*

- Фотоколориметр або спектрофотометр, що дозволять вимірювати світлопоглинання при  $\lambda = 440$  нм;
- Кювети кварцові з товщиною шару 1 см.
- Ваги лабораторні загального призначення та аналітичні;
- Електрична сушильна шафа загального лабораторного призначення;
- Баня водяна;
- Чашки випарювальні фарфорові;
- Колби мірні скляні, об'ємом 50, 100, 1000 см<sup>3</sup>;
- Піпетки об'ємом 1, 2, 5, 10 см<sup>3</sup>;
- Фільтри знезолені.

*Реактиви:*

- Стандартний зразок з атестованим вмістом нітрат-іонів 1 мг/см<sup>3</sup> ОСО-004 або аналогічний;
- Нітрат калію;
- Квасці алюмокалієві;
- Активоване вугілля БАУ-Е;
- Аміак водний концентрований;
- Сульфат амонію;
- Спирт етиловий;
- Кислота саліцилова чи саліцилат натрію;
- Сульфатна кислота концентрована;
- Гідроксид натрію;
- Тартрат калію-натрію (сегнетова сіль);
- Вода дистильована.

Усі реактиви повинні бути кваліфікації х.ч. або ч.д.а. і не містити домішок нітрат-йонів.

*Підготовка до вимірювань*

Спектрофотометр чи фотоколориметр, що пройшов державну повірку і дозволяє вимірювати оптичну густину при 440 нм, готують до роботи, як вказано у паспорті.

*Приготування розчинів*

**Стандартний розчин нітрату калію.** Основний розчин готують: 1,631 г нітрату калію (просушеного при 105°C до постійної маси), переносять у мірну колбу на 1 дм<sup>3</sup>, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, потім доводять до мітки. Або 10 см<sup>3</sup> атестованого зразку переносять в мірну колбу на 100 см<sup>3</sup> і доводять до

мітки дистильованою водою. 1 см<sup>3</sup> розчину містить 0,1 мг нітрат-йонів.

**Розчин гідроксиду калію і сегнетової солі.** 400 г КОН розчиняють в невеликій кількості дистильованої води, після охолодження доводять об'єм розчину до 1 дм<sup>3</sup>. 60 г сегнетової солі розчиняють у дистильованій воді, переносять розчин у мірну колбу на 1 дм<sup>3</sup>, доводять об'єм дистильованою водою до риски.

**Розчин саліцилової кислоти (о-оксибензойної) чи саліцилату натрію.** 1 г саліцилової кислоти розчиняють в 100 см<sup>3</sup> етилового спирту або 0,5 г саліцилату натрію розчиняють в мірній колбі на 100 см<sup>3</sup> у дистильованій воді, доводять до мітки.

**Суспензія гідроксиду алюмінію.** 125 г алюмоамонійних чи алюмокалієвих квасців розчиняють в 1 дм<sup>3</sup> дистильованої води, розчин нагрівають до 60°C, поступово додають 55 см<sup>3</sup> концентрованого розчину аміаку, перемішують. Відстоюють 1 год., осад відділяють і промивають великою кількістю дистильованої води до повного відділення вільного аміаку (проба з реактивом Несслера).

#### *Побудова градуувального графіку*

Готують серію розчинів, що містять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/мл нітрат-йонів. До 10 мл аліквотної частини розчину з вказаними концентраціями додають 7-8 крапель сегнетової солі, 1 мл 0,5%-ного розчину саліцилату натрію, випарюють на водяній бані у фарфоровій чашці насухо, охолоджують. Сухий залишок зволожують 1 мл концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, розтирають сухою скляною паличкою, залишають для розчинення на 10 хв. Додають 5-10 см<sup>3</sup> дистильованої води, кількісно переносять розчин у колбу на 50 см<sup>3</sup>, додають 7 мл розчину гідроксиду натрію, залишають на 10 хв. Забарвлення не повинно змінитися. Фотометрують по відношенню до холостої проби у кюветі на 1 см при довжині хвилі 440 нм.

#### *Виконання вимірювань*

Пробу об'ємом 100 см<sup>3</sup> обробляють (при необхідності) як вказано вище. Для аналізу тоді використовують фільтрат. Його об'єм може складати 0,5 – 10 см<sup>3</sup> залежно від концентрації нітратів у воді. Підготувавши розчин, як описано вище, проводять вимірювання оптичної густини як мінімум тричі. Кювету кожного разу тричі ополіскують досліджуваним розчином.

#### *Розрахунок результатів*

Вміст нітратів розраховують за формулою:

$$X = \frac{C \text{ за графіком} \cdot 10}{V_{\text{проби}}}, \text{ мг/дм}^3;$$

де  $V_{\text{проби}}$  – об'єм проби води на аналіз, см<sup>3</sup>.

## АНІОН $\text{NO}_3^-$

### Об'єкти аналізу

Практично всі нітрати добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрат-іон, не виникає. Якщо до їх складу входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сульфатною кислотою для зміщення рівноваги гідролізу.

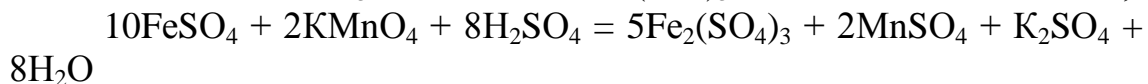
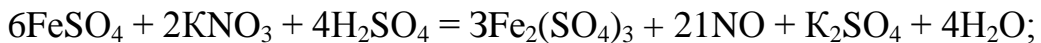
Методи визначення кількісного вмісту  $\text{NO}_3^-$

Найпростішим хімічним методом є об'ємний перманганатометричний [1]. Широко використовують також фотометричні методи [19].

### **Перманганатометричний метод**

#### *Принцип методу*

Метод ґрунтується на відновленні нітрат-іонів розчином  $\text{FeSO}_4$  у кислому середовищі за присутності молібдату амонію як каталізатора реакції з наступним титруванням надлишку  $\text{FeSO}_4$  розчином  $\text{KMnO}_4$ :



**Застосуванню методу заважають** домішки окисників та відновників у складі досліджуваних проб.

#### *Обладнання та реактиви*

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір середньої щільності;
- Поглинач скляний з силікагелем;
- Мірні колби на 1000 і 500 мл;
- Лійка;
- Конічна колба;
- Газовідвідна трубка;
- Електроплитка;
- Бюретка;
- Піпетка;
- Сульфатна кислота (96 %-й розчин і розбавлена 1:1);
- Гідрокарбонат натрію;
- Хлорид натрію;
- Розчин молібдату амонію (30 г тетрагідрату молібдату амонію розчиняють у 500 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при 50 °С, охолоджують, переносять у мірну колбу на 1000 мл і доливають водою до риски);

- 0,1 N розчин  $\text{KMnO}_4$ ;
- Дистильована вода;
- 0,2 N розчин  $\text{FeSO}_4$  (55,6 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  вносять у мірну колбу на 1000 мл, додають 8 г  $\text{NaCl}$ , 100 мл розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) і 500 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Після розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до риски і перемішують);
- Газоподібний  $\text{CO}_2$ , попередньо очищений у поглиначі із силікагелем (замість  $\text{CO}_2$  можна використовувати суміш солей: 300 г  $\text{NaHCO}_3$  вміщують у фарфорову чашку, добавляють при перемішуванні 80 мл  $\text{H}_2\text{O}$  і 10 мл 96 %-го розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , після розчинення суміш випарюють, а залишок висушують при  $100^\circ\text{C}$ , щоб маса не спеклася).

#### *Порядок роботи*

Наважку досліджуваної речовини масою 0,3-0,5 г зважити з точністю не менше 0,001 г, перенести у мірну колбу на 100 мл, додати 50-70 мл  $\text{H}_2\text{O}$  і перемішати до повного розчинення проби, а потім довести об'єм розчину водою до риски. Якщо розчин містить механічні або нерозчинні домішки, профільтрувати його через сухий фільтр.

Відібрати піпеткою 20 мл розчину у конічну колбу для титрування на 500 мл, додати 20 мл 0,2 N розчину, 5 мл розчину молібдату амонію і 10 мл розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Потім крізь суміш у колбі протягом 10 хв. пропустити  $\text{CO}_2$  або замість нього внести у колбу порціями 10 г нейтралізуючої суміші карбонатів, кожен раз закриваючи колбу пробкою з газовідвідною трубкою. Якщо використовували  $\text{CO}_2$ , то через 10 хв. його пропускання потрібно внести в колбу 1 г  $\text{NaHCO}_3$ . В обох випадках в кінці цієї операції в колбу долити 40 мл розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

Після припинення виділення газу розчин нагріти до кипіння і кип'ятити протягом 3 хв. до появи жовто-оранжевого забарвлення.

Газовідвідну трубку промити дистильованою водою, вміст колби розвести водою до 2/3 її об'єму і відтитрувати 0,1 N розчином  $\text{KMnO}_4$  до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 10 с.

Одночасно провести контрольний дослід за тих самих умов і з такою самою кількістю реактивів, але без аналізованої проби.

Масову частку азоту обчислюють за формулою:

$$\% \text{N} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,004669 \cdot V_3 \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де  $V$  - об'єм проби розчину, взятого для аналізу, мл;

$V_1$  - об'єм розчину  $\text{KMnO}_4$ , витраченого на титрування досліджуваного розчину проби, мл;

$V_2$  - об'єм розчину  $\text{KMnO}_4$ , витраченого на титрування проби у контрольному досліді, мл;

$V_3$  - об'єм мірної колби, мл;

0,0004669 - маса азоту, що відповідає 1 мл точно 0,1 N розчину  $\text{KMnO}_4$ , г;

$m$  - маса наважки, г;

100 - коефіцієнт перерахунку на відсотки.

Розбіжність між двома паралельними визначеннями не повинна перевищувати 0,2% при  $P = 0,95$ .

## АНІОН $\text{NO}_2^-$

### Об'єкти аналізу

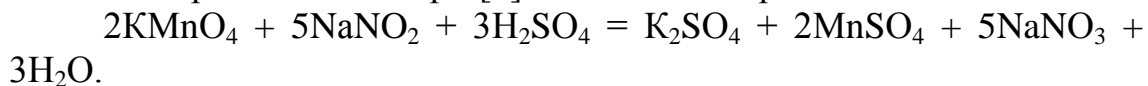
Практично всі нітрити добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрит-іон, не виникає. Якщо до їх складу входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сульфатною кислотою для пригнічення гідролізу.

### 3.7.2 Методи визначення кількісного вмісту $\text{NO}_2^-$

#### **Перманганатометричний метод [1]**

##### *Принцип методу*

Нітрити можна визначати прямим і зворотним титруванням методом перманганатометрії [1] відповідно до реакції:



Пряме титрування підкислених розчинів нітритів не дає вірних результатів, тому що підкисленні розчини нітритів легко розкладаються з утворенням оксидів азоту.

Зворотний порядок титрування дає можливість уникнути втрат нітриту. До підкисленого розчину перманганату (в надлишку) додають розчин нітриту, який одразу окислюється до нітрату, при цьому оксиди азоту не утворюються. Надлишок перманганату відтитровують, використовуючи методи перманганатометрії або йодометрії.

Існує колориметричний метод визначення нітритів [19]. Він достатньо розповсюджений і полягає в утворенні червоного азобарвника при дії на нітрити сульфанілової кислоти і  $\alpha$ -нафтиламіна (реактива Грісса). Цим методом можна визначати нітрити в дуже малих концентраціях, але точність його невисока.

## ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДИ У ОБ'ЄКТІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Перед тим, як приступати до реалізації цього етапу кількісного аналізу, необхідно з'ясувати, при якій температурі об'єкт аналізу втрачає воду повністю. Це важливо, так як для ряду сполук-гідратів видалення води відбувається ступінчасто. Деякі речовини (наприклад, карбонат та гідрокарбонат амонію) при нагріванні повністю розкладаються, тому, очевидно, встановлення вмісту води в них за втрати маси при нагріванні неможливе.

Визначити температуру прокалювання об'єкту аналізу потрібно за даними довідника [2] чи аналогічної літератури.

*Порядок роботи* [20]:

Чистий та сухий бюкс, попередньо прожарений до постійної маси, із закритою кришкою зважити на аналітичних терезах. Наважку зразку 1-1,5 г перенести в бюкс і повторно зважити. Бюкс з наважкою зразку помістити в сушильну шафу чи муфельну піч залежно від необхідної температури прокалювання на 1-2 год., після чого протягом 20 хв. охолодити в ексикаторі та зважити на аналітичних терезах. Повторно помістити бюкс в шафу чи муфель ще на 1 год., охолодити в ексикаторі і повторно зважити. Якщо різниця останнього зважування у порівнянні з попереднім не більше 0,0002 г, то вода вважається видаленою повністю.

Вміст кристалізаційної води розраховують за формулою:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100\%}{m_1 - m_{\text{бюксу}}},$$

де  $m_1$  - маса бюксу зі зразком до прокалювання, г;

$m_2$  - маса бюксу зі зразком після прокалювання, г;

$m_{\text{бюксу}}$  - маса порожнього бюксу, г.



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7. Визначення вмісту заліза (загального) у питній воді

Головними джерелами сполук заліза в поверхневих водах є процеси вивітрювання гірських порід, які супроводжуються їх механічним руйнуванням та розчиненням. В процесі взаємодії з розчиненими в природних водах мінеральними і органічними речовинами утворюється складний комплекс сполук заліза, що знаходиться у воді в розчиненому, колоїдному та завислому станах. Значні кількості заліза надходять з підземним стоком та стічними водами підприємств металургійної, металообробної, текстильної, лакофарбової промисловості та з сільськогосподарськими стоками.

В процесі взаємодії з мінеральними та органічними речовинами, що містяться в природних водах, утворюється складний комплекс сполук заліза, що знаходяться у воді в колоїдному, розчиненому та завислому стані. Фазові рівноваги сполук заліза залежать від хімічного складу води, рН, ОВП і деякою мірою від температури.

При визначенні зваженої форми сполук заліза виділяють частинки розміром більше 0,45 мкм. Вона представлена в основному залізовмісними мінералами, змішаним оксидом-гідроксидом заліза та сполуками заліза, сорбованими на зависях. Істинно розчинену та колоїдну форми звичайно розглядають разом. Розчинене залізо представлено сполуками, що знаходяться в йонній формі, у вигляді гідросокомплексів та комплексів з розчиненими неорганічними та органічними речовинами природних вод. В йонній формі мігрує в основному  $\text{Fe}^{2+}$ , а  $\text{Fe}^{3+}$  у відсутності комплексоутворювачів не може в значних кількостях знаходитися в розчиненому стані.

Залізо виявляють у водах з низьким значенням окисно-відновного потенціалу Eh.

В результаті хімічного і біохімічного (за участю залізобактерій) окислення  $\text{Fe}^{2+}$  переходить в  $\text{Fe}^{3+}$ , яке в процесі гідролізу випадає в осад у вигляді змішаних оксидів-гідроксидів, наприклад,  $\text{FeO(OH)}$ . Для  $\text{Fe}^{3+}$  характерна схильність до утворення гідросокомплексів типу  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$  та інших, які співіснують у воді в різних концентраціях залежно від рН та ОВП, в цілому визначаючи стан системи  $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}^-$ . Основною формою знаходження Fe(III) в поверхневих водах є комплексні сполуки з розчиненими неорганічними та органічними сполуками, головним чином гумусовими речовинами. При рН 8,0 основною формою є  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Колоїдна форма сполук заліза найменш досліджена, вона

представлена, напевно, частинками  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  та комплексними сполуками заліза з органічними лігандами.

Вміст заліза у поверхневих водах суші складає десяті частки міліграмів в літрі, поблизу боліт – одиниці міліграмів в літрі. Підвищений вміст заліза спостерігається у болотних водах, де воно знаходиться у вигляді комплексних сполук з гуміновими речовинами. Найвищі концентрації заліза спостерігаються у водах з низьким значенням рН (до декількох десятків та сотень міліграмів в літрі).

Залізо – біологічно активний елемент, тому певною мірою впливає на інтенсивність розвитку фітопланктону та якісний склад мікрофлори у водоймі.

Концентрація заліза значно змінюється протягом року. Звичайно у водоймах з високою біологічною продуктивністю в період літньої та зимової стагнації вміст заліза помітно зростає у придонних шарах води. Весняно-осіннє перемішування водних мас (гомотермія) супроводжується окисленням  $\text{Fe}(\text{II})$  в  $\text{Fe}(\text{III})$  з утворенням осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Вміст заліза у воді вище  $1\text{-}2 \text{ мг/дм}^3$  значно погіршує органолептичні властивості води. Вода набуває неприємного в'язучого присмаку, на стінках посуду з'являється бурий осад. Особливо слід відмітити проблеми при використанні автоматичних пральних машин, якщо у водогінній воді міститься багато заліза.

ГДК вмісту загального заліза складає  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  (лімітуючий показник шкідливості – органолептичний).

Найбільш доступні та ефективні методи видалення заліза із води:

1. *Окислення з подальшим осадженням та фільтрацією*: один з найбільш відомих методів; окислення проводять хлором, киснем повітря або аерацією, перманганатом калію тощо. Для окислення киснем потрібні резервуари великих об'ємів для забезпечення тривалого контакту. Найбільш широко застосовується хлорування, під час якого відбувається не тільки достатньо швидке окислення, але й знезараження. Найбільш перспективним є застосування у якості окисника озону. Процес осадження частинок окисленого заліза досить тривалий, тому для прискорення укрупнення колоїдів використовують також коагулянти. Недоліки цього методу полягають у недостатній ефективності, якщо залізо присутнє у воді у вигляді сполук з органічними лігандами; практично завжди підвищений вміст заліза супроводжується підвищеними концентраціями мангану, для видалення якого вказаний метод непридатний; тривалість процесу осадження при відсутності коагулянту. На базі цього методу

неможливо сконструювати установки чи фільтри невеликої потужності, наприклад, для побутових цілей.

2. *Каталітичне окислення з наступною фільтрацією*: реакція окислення заліза відбувається на поверхні спеціальної фільтруючої “засипки”, в основі якої  $MnO_2$  – мінерал піролюзит (торгові марки Birm, Greensand, Filox тощо). Принцип методу полягає в тому, що в присутності сполук мангану окислення заліза киснем повітря значно прискорюється, а колоїдні частки ефективно сорбуються матеріалом “засипки”. Недоліками цього методу є неможливість окислення сполук двовалентного заліза та неефективність при вмісті заліза у вихідній воді більше  $10 \text{ мг/дм}^3$ ;

3. *Йонний обмін*: традиційне застосування цього методу – для пом'якшення води з допомогою природних чи синтетичних іонообмінних матеріалів. Цей метод також дозволяє видалити і йони мангану, і йони заліза, зв'язані з органічними лігандами. До недоліків цього методу слід віднести те, що економічно доцільно використання його тільки для пом'якшення води. Роботу та регенерацію іонообмінних смол дуже утруднює тривалентне залізо та органічні речовини. Незважаючи на недоліки, цей метод розглядається зараз як самий перспективний для видалення як заліза, так і мангану із питної та технологічної води;

4. *Мембранний метод (метод мембранних фільтрів)*: використовується для видалення мікроорганізмів, знесолення та як допоміжний – для видалення заліза. Недоліки методу – висока вартість, фільтри швидко “забиваються” завислими речовинами;

5. *Дистиляція*: давній та надійний метод глибокої очистки води. Проте у населення така вода не користується попитом, так як має незвичні органолептичні властивості – повністю відсутні смак та запах. Недоліки цього методу полягають у високій енергоємності та низькій продуктивності.

Істинно розчинену та колоїдну форми заліза визначають одночасно. Розчинене залізо міститься в йонній формі та у вигляді гідроксокомплексів і комплексів з неорганічними та органічними комплексоутворюючими речовинами природних вод. Полімерні та зв'язані з органічними сполуками форми заліза перед аналізом переводять у йонний стан кип'ятінням проби з кислотою.

Йонні форми заліза на рівні ГДК визначають фотометрично з тіоціанатом, сульфосаліциловою кислотою та 1,10-фенантроліном. Залежно від мети дослідження визначають окремо розчинені форми двовалентного та тривалентного заліза або загальний вміст розчиненого заліза та того, що входить до складу завислих частинок.

Методи визначення цих форм відрізняються тільки додатковими операціями їх переведення в ступінь окислення +2 та пробопідготовкою. Проби для визначення загального вмісту заліза не консервуються. Для визначення форм заліза в різних ступенях окислення проби попередньо обробляють або консервують додаванням 25 см<sup>3</sup> розчину ацетату натрію (68 г CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O у 500 см<sup>3</sup> води) і 25 см<sup>3</sup> розчину оцтової кислоти (166,7 см<sup>3</sup> льодяної CH<sub>3</sub>COOH у 500 см<sup>3</sup> води) на 1 см<sup>3</sup> проби.

Результати визначення загального вмісту заліза виражають у мг Fe/дм<sup>3</sup>, а при аналізі йонних форм - у ммоль/см<sup>3</sup> Fe<sup>2+</sup> або Fe<sup>3+</sup> відповідно.

### Фотометричне визначення вмісту заліза (II) з 1,10-фенантроліном

Йони заліза з 1,10-фенантроліном утворюють при рН 2-9 інтенсивно забарвлену у червоно-оранжевий колір комплексну сполуку, придатну для їх фотометричного визначення (рис. 9). Йони заліза (III) з цим реактивом утворюють сполуку, яка не заважає фотометричній реакції з іонами заліза(II).

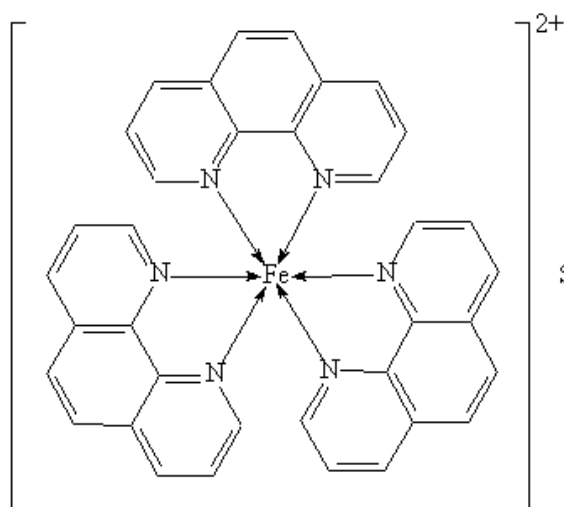


Рис. 9 – Комплексна сполука Fe(II) з 1,10-фенантроліном, забарвлена у водному розчині у червоний колір

Межа визначення становить 0,13-0,15 мг/дм<sup>3</sup>. Інтенсивність забарвлення практично не залежить від рН.

При аналізі води на загальний вміст йонів заліза(II, III) спочатку визначають за допомогою фенантроліну вміст заліза(II). Потім в окремій пробі гідроксиламіном відновлюють йони тривалентного заліза до двовалентного і проводять фотометричне визначення сумарного вмісту. Вміст заліза(III) розраховують за різницею.

1,10-фенантролін (ортофенантролін, фенантролін) утворює з іонами Fe<sup>2+</sup> забарвлену комплексну сполуку. Це найбільш поширений реагент для фотометричного визначення йонів заліза, який при рН 2-9 у присутності комплексону III, як маскувального агента, є практично

специфічним реагентом на залізо(II). Комплексна сполука стійка у водних розчинах протягом кількох місяців. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 510 нм дорівнює 1100. Чутливість визначення заліза становить 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.

*Визначення розчиненого заліза(II).* Відібрану пробу води швидко фільтрують через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм, додають 2 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти на 100 см<sup>3</sup> води і переносять у склянку з притертою пробкою так, щоб під пробкою не залишилося пухирців повітря. Пробу необхідно аналізувати не пізніше як через 2 доби. До 40 см<sup>3</sup> або меншого об'єму проби, яка містить не більше 0,15 мг Fe(II), додають 1 см<sup>3</sup> 0,28%-го водного розчину 1,10-фенантроліну і по краплях концентрований розчин аміаку до рН 3-4 (контроль за допомогою універсального індикаторного паперу). Суміш переносять у мірну колбу на 50 см<sup>3</sup>, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при 510 нм в кюветі з товщиною шару 1 см відносно холостої проби (яку готують, додаючи до дистильованої води всі вказані вище реагенти). За градууювальним графіком знаходять вміст заліза.

Для побудови цього графіку у мірні колби на 50 см<sup>3</sup> наливають 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 см<sup>3</sup> стандартного розчину солі заліза (II) концентрацією 0,01 мг Fe/см<sup>3</sup> і роблять, як описано вище. В цих розчинах вміст заліза відповідно дорівнює 0; 0,010; 0,035; 0,050; 0,075; 0,10; 0,15 мг.

Концентрацію заліза (II), мг/дм<sup>3</sup> (C<sub>x</sub>) обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

де а – кількість заліза (II), знайдена за градууювальним графіком, мг;

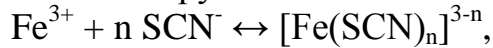
v – об'єм проби, см<sup>3</sup>.

*Визначення загального вмісту заліза(II) і (III) та заліза(III).*

До 50 мл або меншого об'єму проби води додають 1 мл розбавленої хлоридної кислоти (1:9), кип'ятять для переведення в розчин усіх сполук заліза і випарюють до об'єму приблизно 40 см<sup>3</sup>. Якщо проба каламутна, її фільтрують і охолоджують до кімнатної температури. Приливають 1 см<sup>3</sup> 10%-ного розчину гідроксиламіну, дистильовану воду до 50 см<sup>3</sup> і далі діють так, як описано вище. Таким чином знаходять загальний вміст Fe(II, III). Вміст заліза(III) розраховують як різницю між загальним вмістом і концентрацією заліза(II).

## Фотометричне визначення вмісту загального заліза з тіоціанатом

Усі форми заліза у нефільтрованій пробі води розчиняють і окисленням переводять в  $\text{Fe}^{3+}$ . У цій формі залізо у кислому середовищі реагує з тіоціанат-йонами з утворенням комплексів червоного кольору:



де  $n = 1-6$ .

Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації заліза(III) в інтервалі концентрацій  $0,05-4,0 \text{ мг/дм}^3$ . Тіоціанатні комплекси заліза (III) нестійкі і тому інтенсивність їх забарвлення залежить від концентрації йонів  $\text{SCN}^-$ . Через те при побудові градууювального графіка та визначенні заліза треба точно дотримуватися однакової концентрації тіоціанат-йонів. Чутливість методу становить  $0,05 \text{ мг Fe/дм}^3$ .

Визначенню заважають ряд катіонів металів (міді, вісмуту, кобальту), однак їх концентрація у водах природного походження незначна і не заважає визначенню у більшості випадків.

Органічні речовини та стійкі комплекси заліза розкладають випарюванням проби води з нітратною та сірчаною кислотами. Для цього  $50 \text{ см}^3$  проби води випарюють з  $1 \text{ мл}$  концентрованої сульфатної і  $1 \text{ мл}$  концентрованої нітратної кислот до появи густих білих парів (у випарювальній чашці). Пробу переносять у мірну колбу на  $50 \text{ см}^3$ , доводять до мітки дистильованою водою і аналізують, як вказано нижче.

*Методика визначення.* У колбу на  $200 \text{ см}^3$  переносять  $50 \text{ см}^3$  добре перемішаної проби води (з мірної колби). Додають  $2,5 \text{ см}^3$  розбавленої сульфатної кислоти (1:2),  $2,5 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ М}$  розчину перманганату калію і кип'ятять суміш протягом 3-5 хв., поки не випарується біля  $5 \text{ см}^3$  рідини. Гарячий розчин знебарвлюють щавлевою кислотою і обережно приливають розчин перманганату калію до повторної появи рожевого забарвлення. Якщо окислений розчин каламутний, його фільтрують після охолодження і об'єм доводять до  $50 \text{ см}^3$ . Потім приливають  $2,5 \text{ см}^3$  хлоридної кислоти (1:1) і перемішують, додають  $5 \text{ см}^3$  20%-ного розчину тіоціанату амонію чи калію, знову перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину при  $500 \text{ нм}$ . Вводять поправку на оптичну густину холостої проби, яку готують таким же чином, але з дистильованою водою, і за градууювальним графіком знаходять вміст заліза.

Для побудови градууювального графіка у ряд колб для кип'ятіння вносять  $0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 \text{ см}^3$

стандартного розчину солі заліза(III) з концентрацією 0,005 мг Fe/см<sup>3</sup> і доводять об'єм до 50 см<sup>3</sup> дистильованою водою. Далі роблять так, як описано вище. Віднімають оптичну густину холостого розчину і будують градувальний графік.

Концентрацію заліза, мг/дм<sup>3</sup> (C<sub>x</sub>) обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{a \cdot 50}{v},$$

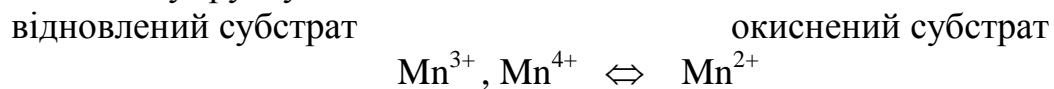
де а – кількість заліза, знайдена за градувальним графіком, мг/дм<sup>3</sup>;

v – об'єм проби, см<sup>3</sup>.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8. Визначення вмісту мангану

*Біогеохімічний цикл мангану.* В літосфері манган один з найпоширеніших мікроелементів. Він типовий компонент основних порід, його вміст у гірських породах змінюється в межах 350-2000 мг/кг. Вміст мангану в земній корі близько 0,1% за масою. Він входить у вигляді багатьох йонів до складу великої кількості мінералів, переважно оксидного типу. В природі манган зустрічається у вигляді одного стабільного ізотопу  $^{55}_{25}\text{Mn}$ . У вільному стані в природі манган не зустрічається, але входить до складу мінералів - піролюзиту, брауніту, марганцевого блиску. В Україні Нікопольське родовище марганцевої руди із вмістом до 55%  $\text{MnO}_2$  вважається одним із найбільших в світі.

У ґрунтах вміст мангану коливається в межах 20-200 мг/кг. В основному він присутній в мінеральній частині ґрунту та ґрунтовому розчині у вигляді простих і комплексних іонів, а також оксидів різного складу. Значення сполук мангану надзвичайно велике, тому що вони впливають на рівновагу системи в координатах Eh-pH, тобто приймають участь у регулюванні окислювально-відновного потенціалу ґрунту за схемою:



Підтвердженням цієї схеми може бути факт існування природних мінералів, що містять  $\text{Mn}^{3+}$  (брауніт).

*Роль елемента в житті рослин та тварин, проблеми що викликають при його нестачі і надлишку.* Фізіологічну дію мангану в живих організмах пов'язують із поглинанням рослинами його катіонних форм, переважно  $\text{Mn}^{2+}$ , здатністю змінювати ступені окислення і завдяки цьому приймати участь в окислювально-відновних процесах. Манган входить до складу ферментних систем, що обумовлюють окислювально-відновні процеси внутрішньоклітинного обміну речовин.

Встановлено, що в рослинах в залежності від ступеня окислення манган, з одного боку, сприяє виділенню кисню, приймаючи участь у відновлювальних реакціях фотосинтезу, а з другого - активно приймає участь в окисненні карбонових кислот, і як наслідок, у процесі дихання рослин.

Здатність мангану регулювати окислювально-відновні процеси залежать від умов живлення рослин. Наприклад, при живленні нітратним азотом манган виявляє відновлювальні властивості, а при аміачному – поводить себе як окисник. При цьому відзначається



зменшення кількості розчинних форм азоту в рослинах і підсилення синтезу білкових речовин.

При збалансованому живленні рослин манган сприяє більш інтенсивному обміну фосфору РНК та ДНК, а також фосфору, який входить до складу фосфоліпідів, і загального фосфору нуклеїнових кислот. Відмічено позитивний вплив мангану на синтез і вміст цукрів в листі, корінні, стеблах рослин. Під дією сполук мангану у листі бавовнику, наприклад, відбувається зменшується концентрація цукрів, а в листі пшениці навпаки, їх вміст підвищується.

Манган є біостимулятором не тільки рослин, а й тварин. Він асоційований з ферментами, гормонами та вітамінами (В, Е) і завдяки цьому активно впливає на різні функції організму - жировий, білковий, вуглеводневий обміни, синтез аскорбінової кислоти, обмін вітамінів, запобігає розвитку авітамінозу. Манган виявляє специфічний вплив на процеси розмноження та клітинне дихання і подібно інсуліну знижує рівень вмісту глюкози в крові.

*Клінічна біохімія за нестачі мангану.* В організмі ссавців мангану міститься в середньому 0,00005% загальної маси. Він підсилює процеси росту, кровотворення, біосинтез нуклеїнових кислот, білків, холестерину, антитіл. Елемент є складовою частиною деяких металоензимів, активатором глікокінези, фотосинтезу, а також стимулює дію гормонів, активує ряд реакцій гліколізу та циклу трикарбонових кислот.

Недостатність мангану спричинює захворювання, яке характеризується порушенням відтворної функції, порушення функціонування кісток і суглобів. Здебільшого хворіє молодняк птиці - курчата, гусенята. Захворювання птиці, що розвивається при нестачі мангану має назву пероз (від лат. *Pegosis* – скалічення). Воно характеризується потовиділенням і спотворенням трубчатих кісток, опухленням п'яткових суглобів, розслабленням зв'язок і сухожилля, зміщенням Ахіллового сухожилля з кісткових виростків.

### **Фотометричне визначення мангану (II)**

Перш за все необхідно побудувати градувальний графік по еталонам, які можуть бути твердими і рідкими зразками, або стандартні розчини. Оскільки розчини деяких речовин дуже нестійкі, з часом, тоді їх готують безпосередньо перед застосуванням.

Для побудови градувального графіка достатньо трьох еталонів різної концентрації, але інколи, у випадку більш точного отримання результату кількість еталонів збільшують до п'яти.

Аналітичний сигнал для кожного еталону і проби вимірюють не менше трьох разів і будують градувальний графік за середнім

значенням. Результати визначення елемента за графіком отримують в одиницях, які відкладені по осі абсцис градуовального графіка. Вміст елемента в отриманому зразку знаходять відповідно до розрахункової формули.

Аквакомплекси мангану не поглинають у видимий частині спектру, тому манган(II) окислюють до перманганат-йону періодатом калію.

Перманганат-йон поглинає при 525-530 нм. Визначенню заважає хлорид-йон.

*Реагенти.* Стандартні розчини мангану, твердий періодат калію, концентрована фосфатна кислота, 3N сульфатна кислота.

*Визначення.* Для побудови градуовального графіка у п'ять конічних колб об'ємом 100 см<sup>3</sup> вводять по 30 см<sup>3</sup> води, стандартний розчин мангану (0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7 мг). Додають 6 см<sup>3</sup> сульфатної кислоти, 2 мл фосфатної кислоти і 0,3 г періодату калію. Підігрівують розчин до кипіння і витримують 5 хв., охолоджують, переносять в мірні колби об'ємом 50 см<sup>3</sup> і розмішують з водою до вказаної мітки. Вимірюють оптичну густину на фотоелектроколориметрі при 520 нм.

Для визначення мангану 30 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину, що містить 0,05-0,7 мг мангану(II) і не містить хлоридів, поміщають у конічну колбу і проводять всі операції як описано при побудові градуовального графіку.

### **Титриметричні методи визначення мангану(II)**

Визначення мангану проводять двома методами:

1. Відбирають аліквоту 10-20 см<sup>3</sup>, створюють у ній концентрацію нітратної кислоти 10-15%, нагрівають розчин на піщаній бані і вносять 0,5 г NaBiO<sub>3</sub>, кип'ятять (для окислення мангану(II) у (VII)). Потім розчин, забарвлений у рожевий колір, охолоджують до 17-20°C, фільтрують через паперовий фільтр, промиваючи осад бісмутату розведеною нітратною кислотою (2-3%). Титрують 0,25 N розчином солі Мора до зникнення рожевого забарвлення.

Вміст мангану розраховують за формулою:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,1 \cdot E(\text{Mn}) \cdot V_c \cdot N_c \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_a \cdot g},$$

де E(Mn) – еквівалентна маса мангану, 11 г/г-екв;

V<sub>c</sub> – об'єм солі Мора, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;

N<sub>c</sub> – нормальність солі Мора, г-екв/дм<sup>3</sup>;

V<sub>колби</sub> – об'єм колби, см<sup>3</sup>;

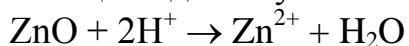
V<sub>a</sub> – об'єм аліквоти, см<sup>3</sup>;

g – наважка, г;

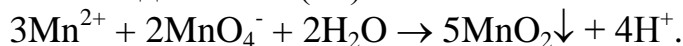
0,1 – поправочний коефіцієнт.

## 2. Метод прямого титрування

Метод прямого титрування застосовують у випадку, коли досліджувана сполука розчиняється у розведеній хлоридній кислоті. Відбирають аліквоту 10-20 см<sup>3</sup>, додають надлишок ZnO (1-2 г) для нейтралізації надлишку йонів H<sup>+</sup>:



Потім до аліквоти приливають 100 см<sup>3</sup> дистильованої H<sub>2</sub>O і кип'ятять розчин на газовому пальнику. Титрують гарячий розчин стандартним 0,1 N розчином KMnO<sub>4</sub> до появи слабо-рожевого забарвлення та випадання осаду MnO<sub>2</sub>. При цьому йони манган(II) окислюються до манган(IV):



Вміст мангану розраховують за формулою:

$$\% \text{Mn} = \frac{0,6 \cdot E(\text{Mn}) \cdot V_{\text{K}} \cdot N_{\text{K}} \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{a}} \cdot g},$$

де E<sub>K</sub>(Mn) – еквівалентна маса мангану, 27,5 г/г-екв;

V<sub>K</sub> – об'єм KMnO<sub>4</sub>, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;

N<sub>K</sub> – нормальність KMnO<sub>4</sub>, г-екв/дм<sup>3</sup>;

V<sub>K</sub> – об'єм колби, см<sup>3</sup>;

V<sub>a</sub> – об'єм аліквоти, см<sup>3</sup>;

g – наважка, г;

0,6 – поправочний коефіцієнт.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9. Застосування хімічних методів аналізу в охороні навколишнього середовища. Аналіз повітря

Основним джерелом забруднення повітряного басейну міст є шкідливі компоненти, які містяться в продуктах згорання. До них відносяться: сажа, тверді частинки палива, механічні домішки, оксиди сірки, азоту, свинцю, оксид вуглецю, продукти неповного згорання палива. В більшості виробничих сучасних процесів технологічні цикли не забезпечують очистки викидів. За даними М.А.Стириковича, в світі за рік викиди твердих речовин складають 100,  $\text{SO}_2$  – 150,  $\text{CO}$  – 300, оксидів азоту – 50 млн. т. При спалюванні твердого та рідкого палива утворюються ароматичні канцерогенні вуглеводні, один з яких – 3,4-бензпірен ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ), присутній в ґрунті, повітрі та воді (допустима межа концентрації  $0,00015 \text{ мг/дм}^3$ ).

*Основні викиди в атмосферу виробництв хімічної промисловості:*

- Нітратної кислоти –  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ;
- Хлоридної кислоти –  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ;
- Сульфатної кислоти, яку отримують нітрозним способом, –  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (пил); контактним способом –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (пил);
- Фосфору та фосфатної кислоти –  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ;
- Оцтової кислоти –  $\text{CH}_3\text{COH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- Складних добрив –  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , пил добрив;
- Хлориду кальцію –  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  (пил);
- Рідкого хлору –  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}$ ;
- Метанолу –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ;
- Капролактаму –  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ;
- Ацетилену –  $\text{C}_2\text{H}_2$ , сажа;
- Штучних волокон –  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  тощо.

Для зменшення забруднення повітряного басейну потрібно створити умови для повного згорання палива, що досягається спалюванням при високій температурі. В цьому випадку збільшується вміст оксидів азоту, які більш токсичні, чим  $\text{CO}$ . При цьому шукають нові технології спалювання. В одній з них, запропонованій А.К.Внуковим, використовують для зменшення утворення оксидів азоту камеру безполум'яного згорання з пальниками повного попереднього змішування. Газоповітряну суміш спалюють в шарі подрібнених вогнетривких речовин, в якому знаходяться теплосприйнятливі поверхні, які знижують температуру в камері.

Зменшити забруднення повітряного басейну можна і шляхом направлення забрудненого повітря або продуктів неповного згорання в камери котлів або печей. Заміна повітря, яке подається в камери згорання, забрудненим повітрям дозволяє крім всього знизити витрати палива на ~10%.

*Аналіз газових сумішей проводять різними методами:*

*Органолептичний метод* базується на визначенні домішок за забарвленням і запахом людиною і дає лише приблизне уявлення про склад суміші. Запахи мають сірководень, хлор, аміак, діоксид сірки, оксиди фосфору, вуглеводні і більшість органічних речовин. Забарвлені гази – фтор, хлор, діоксид азоту.

Якісний аналіз можна проводити за допомогою фільтрувального паперу, просякненого відповідним реактивом. Папір змінює свій колір в присутності деяких газів (табл. 19).

Таблиця 19 – Індикація газів за допомогою індикаторного паперу

Папір	Гази	Колір
Червоний лакмус	NH <sub>3</sub>	Синіє
Червоний лакмус	NO, HCl, H <sub>2</sub> S, SiF <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> , CO,	Не змінюється
Синій лакмус	NH <sub>3</sub>	Не змінюється
Синій лакмус	HCl, H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> , SiF <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	Червоніє
Червоний і синій лакмус	-	Знебарвлюється
Йодокрохмальний	NO, NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	Синіє
Насичена розчином ацетату свинцю	H <sub>2</sub> S	Чорніє

*Індикація за допомогою рідких і пористих поглиначів.* Повітря пропускають через ємкості з спеціальною рідиною або через пористі поглиначі (пемза, алюмогель, силікагель), оброблені реактивами. Зміна забарвлення або помутніння розчинів вказує на домішки в повітрі. При загальному аналізі газових сумішей визначають якісний і кількісний склад.

*Гравіметричний метод* аналізу базується на виділенні складової частини газу в вигляді осаду проведенням хімічних реакцій. Осад промивають, фільтрують, висушують (або прожарюють), зважують. Збільшення маси розчину після пропускання через нього газу дозволяє також стверджувати про наявність домішок.

Визначити складову частину суміші газів можна *титруванням* спеціальними реактивами з використанням реакцій нейтралізації,

окислення-відновлення, осадження, комплексоутворення.

Для точного визначення концентрації будь-якого компонента в газовій суміші важливо правильно відібрати пробу для аналізу. Якщо визначається складова частина повітря – газ або пар, то його пропускають через поглинаючі речовини, в результаті чого частинки збільшуються і адсорбуються. Тверді домішки і пил затримуються твердими поглинаючими середовищами (фільтри АФА та інші). Більші об'єми газів відбирають каліброваними газометрами. Наразі виробляють прилади для автоматичного відбору проб. Нижче наведені гранично допустимі концентрації (ГДК) для різноманітних речовин в повітрі робочої зони (ГОСТ 12.1.005-88) (табл. 20).

Таблиця 20 – ГДК газів і парів у атмосфері робочої зони

Речовини	ГДК, мг/м <sup>3</sup>
Ацетон	200
Бензин – розчинник (в перерахунку на С)	300
Бензин паливний (в перерахунку на С)	100
Ртуть металева	0,01
Свинець і його неорганічні сполуки	0,01
Кислота сульфатна	1,0
Оксид вуглецю	20
Їдкі луги-розчини (в перерахунку на NaOH)	0,5
Пил з вмістом діоксиду кремнію більше 70%	1,0
Формальдегід (аерозолі)	0,5
Фенол (в парах)	0,3

При дослідженні атмосферного повітря найбільш достовірні дані отримують, якщо відбір проб нетривалий. Тривалість відбору проб для більшості шкідливих речовин встановлена у 20-30 хв. Відомо, що концентрація шкідливої речовини в такому випадку буде середньою і в 3 рази нижче дійсної, чим при відборі проб протягом 2-5 хв. Існують конкретні рекомендації для відбору проби повітря з врахуванням відстані до джерела забруднення повітря. Наприклад, при дослідженні атмосферного повітря на відстані 3 км від джерела, пробу відбирають 4-5 хв. рідинним поглиначем Ріхтера 7-Р (рис. 10) зі швидкістю аспірації 20 дм<sup>3</sup>/хв., а на відстані до 10 км – 2-3 хв. поглиначем Ріхтера 10-Р зі швидкістю 50 дм<sup>3</sup>/хв.

Проба повинна містити таку кількість досліджуваної сполуки в повітрі, щоб вона була достатня для визначення обраним методом. Занадто велика порція повітря призводить до усереднення результатів аналізу, а при недостатньому об'ємі знижується точність аналізу.

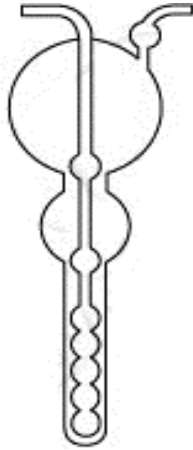


Рис. 10 – Швидкісний поглинач Ріхтера

Необхідний об'єм повітря для визначення в ньому токсичних речовин розраховують за формулою:

$$V = \frac{a \cdot V_0}{C_0 \cdot V_1},$$

де  $V_0$  – об'єм повітря при  $0^\circ \text{C}$  і нормальному атмосферному тиску,  $\text{м}^3$ ;

$a$  – чутливість визначення речовини в об'ємі проби, що аналізується (що відповідає вмісту речовини в першій пробі стандартної шкали),  $\text{мкг}$ ;

$V$  – загальний об'єм проби,  $\text{см}^3$ ;

$V_1$  – об'єм проби, взятої на аналіз,  $\text{см}^3$ ;

$C_0$  –  $\frac{1}{2}$  ГДК речовини, яку визначають,  $\text{мг}/\text{м}^3$ .

Об'єм повітря в пробі залежить від умов виробництва і задач аналізу, його проводять до нормальних умов, у відповідності з законом Бойля-Маріота і Гей-Люссака:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 272 \cdot p}{(273 + t) \cdot 760},$$

де  $V_t$  – об'єм досліджуваного повітря,  $\text{дм}^3$ ;

$p$  – барометричний тиск під час відбору проби,  $\text{Па}$ ;

$t$  – температура повітря під час відбору проби,  $^\circ\text{C}$ .

#### **Визначення аерозолію лугів**

У повітрі робочих зон луги знаходяться у вигляді аерозолів. Луги відносяться до високо небезпечних речовин подразнюючого типу (II клас безпеки), мають виражену припікальну дію на шкіру та очі.

ГДК концентрація їдких лугів у повітрі робочої зони –  $0,5 \text{ мг}/\text{м}^3$  (у перерахунку на їдкий луг).

*Прилади, апаратура, посуд*

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Аспіраційне пристосування.

Фільтротримачі.

Колби мірні, об'ємом  $100$  і  $200 \text{ см}^3$ .

Піпетки, об'ємом  $1$ ,  $2$ ,  $5$  та  $10 \text{ см}^3$ .

Пробірки, об'ємом  $10 \text{ см}^3$ .

Стакани скляні, об'ємом  $40 \text{ см}^3$ .

Циліндри, об'ємом 10 см<sup>3</sup>.

*Реактиви, розчини, матеріали*

1. *Натрій гідроксид NaOH*, кваліфікація х.ч., 0,1 N та 0,01 N розчини. Для приготування 0,1 N розчину використовують фіксанал у поліетиленовій ампулі або готують із 50%-ного розчину гідроксиду натрію після осадження карбонату натрію. Титр одержаного розчину встановлюють за 0,1 N HCl. Розчин стійкий протягом 2 місяців при зберіганні у поліетиленовому посуді. Відповідним розбавленням готують 0,01 N розчин. Розчин застосовують свіжоприготованим.

2. *Стандартний розчин NaOH* концентрацією 20 мкг/см<sup>3</sup> готують із 0,01 N розчину шляхом розбавлення його дистильованою водою, вільної від CO<sub>2</sub>. В мірну колбу об'ємом 200 см<sup>3</sup> вносять 10 см<sup>3</sup> 0,01 N розчину NaOH та доводять до мітки дистильованою водою. Стандартний розчин застосовують свіжоприготованим.

3. *Кислота хлоридна HCl*, х.ч., 0,1 N розчин.

4. *Вода дистильована*, що не містить CO<sub>2</sub>.

5. *Бромтимоловий синій*.

6. *Бромфеноловий синій*.

7. *Змішаний індикатор* - приготування: в колбу на 100 см<sup>3</sup> вносять 15,0 г бром тимолового синього та 15,0 г бром фенолового синього в 96%-ному етиловому спирті. Індикатор придатний до використання через добу.

8. *Спирт етиловий*, х.ч..

9. *Фільтри АФА-ВП-10*.

*Відбір проб повітря*

Повітря зі швидкістю 5 дм<sup>3</sup>/хв. аспірують через подвоєний фільтр АФА-ВП-10. Для вимірювання ½ ГДК достатньо відібрати 20 дм<sup>3</sup> повітря.

*Підготовка до вимірювання*

Для побудови градууювального графіку готують шкалу стандартів відповідно до табл. 21.

Таблиця 21 – Шкала градууювальних розчинів

Номер стандарту	1	2	3	4	5	6	7
Об'єм стандартного розчину лугу (см <sup>3</sup> ), який містить 20 мкг/см <sup>3</sup>	0	0,1	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
Об'єм дистильованої води, см <sup>3</sup>	5,0	4,90	4,75	4,50	4,25	4,00	3,75
Вміст NaOH в градууювальному розчині, мкг	0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0



У всі пробірки з градуювальники розчинами вносять по 0,2 см<sup>3</sup> індикатору, перемішують і через 5 хв. вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 595-600 нм в кюветі 10 мм по відношенню до розчину порівняння, що не містить лугу (стандарт № 1 в табл. 21).

Будують градуювальний графік в координатах: вміст NaOH (в мкг) – оптична густина. Перевірку градуювального графіку проводять 1 раз в 2 місяці та при використанні нової партії реактивів.

#### *Проведення вимірювань*

Фільтр з відібраною пробєю помішують у скляний стакан об'ємом 50 см<sup>3</sup>, додають 2 краплі етилового спирту для змочування фільтру та двічі обробляють порціями по 5 см<sup>3</sup> гарячою (70-80°C) дистильованою водою, що не містить CO<sub>2</sub>. Розчини проби при необхідності фільтрують через знезолений фільтр у пробірку. Після охолодження доводять об'єм до 10 см<sup>3</sup> та відбирають аліквоту фільтрату об'ємом 1 або 5 см<sup>3</sup>. Загальний об'єм розчину, який аналізують, доводять до 5 см<sup>3</sup> дистильованою водою та додають 0,2 см<sup>3</sup> індикатору. Оптичну густину розчину, який аналізують, вимірюють аналогічно до градуювальник розчинів по відношенню до контролю, який готують одночасно та аналогічно до проби.

Кількісне визначення вмісту гідроксиду натрію проводять за попередньо побудованому градуювальному графіку.

#### *Розрахунок концентрації*

Концентрацію лужних аерозолів ( у перерахунку на NaOH) у повітрі (С) в мг/м<sup>3</sup> розраховують за формулою:

$$C = \frac{a \cdot V}{b \cdot V_{20}}$$

де: а – вміст речовини у об'ємі розчину проби, яку аналізують, знайдене за градуювальник графіком, мкг;

в – загальний об'єм розчину проби, см<sup>3</sup>;

б – об'єм розчину проби, взятий для аналізу, см<sup>3</sup>;

V – об'єм повітря, відібраний для аналізу та приведений до стандартних умов, дм<sup>3</sup>.

При виявленні лугу в 2-й порції фільтрату вміст лугу у пробі додають.

**ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10. Якісний аналіз поверхнево-активних речовин, природних та штучних барвників**

1. Катіонно-активні ПАР (КПАР) визначають за появою небесно-блакитного забарвлення з бромфеноловим синім в нейтральному середовищі проби (рН=7). Четвертинні амонійні солі дають зеленкувате забарвлення.

2. Якщо до розчину аніонно-активних ПАР (АПАР) додати розчин катіонно-активного ПАР (КПАР) (наприклад, 1% розчин четвертинної амонійної солі), то проба помутніє.

3. Негативні результати перших двох тестів свідчать про можливу присутність неіоногенних ПАР (НПАР). Цікавий метод ідентифікації ПАР запропонований Котландом і Даммерсом. Метод базується на узагальненні результатів реакції ПАР, який аналізують, на 6 реагентів:

1. Нітрат церію;
2. Хлорид алюмінію в хлороформі;
3. Бромну воду;
4. Перманганат калію;
5. Спиртовий розчин гідроксиду калію;
6. Суміш оцтового ангідриду і сульфатної кислоти.

Результати тестових досліджень представлено в табл. 22.

Таблиця 22 – Тестові дослідження ідентифікації ПАР

Тип ПАР	Структурна формула	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7	8
Стеарат натрію (мила)	$\text{RCOONa}$	-	-	+	-	+	-
Талат натрію (рідкі мила)	$\text{RCOONa}$	-	+(b)	+	+	+	+
Сульфати парафінів	$\text{RCH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	-	+(a)	-	-	-	-
Сульфати олефінів	$\text{RCH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	-	+(a)	+	+	-	-
Алкиларилсульфонати	$\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	-	+	-	-	+	-
Ефіри ненасичених жирних кислот β-сульфоетанолу	$\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	+	+(a)	+	+	+	-

Сульфоексиди алкілфенолів	$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nSO_4Na$	+	+	+	-	+	-
Тауринаміди жирних кислот	$RCONHCH_2CH_2SO_3Na$	+	(a)	+	+	+	
Оксиетилізовані насичені спирти	$RO(CH_2CH_2O)_nH$	+	-	-	-	-	
1	2	3	4	5	6	7	8
Оксиетилізовані ненасичені спирти	$RO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	-	
Оксиетилізовані алкіл феноли	$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	-	-	
Оксиетилізовані меркаптани	$RS(CH_2CH_2O)_nH$	+	-	+	+	(c)	-
Оксиетилізовані жирні кислоти	$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	+	-
Оксиетилізовані ненасичені жирні кислоти	$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	+	-
Оксиетилізовані талати	$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	+	+
Кополімери оксиду етилену і пропілену	$[(CH_3CHCH_2O)_x(CH_2CH_2O)_y]_nCH_3$	+	-	+	+	-	-
Сорбітанмонолаурати	$RCOO(sorbitan)$	+	-	-	+	+	-
Поліоксидетилен сорбітанмонолаурати	$RCOO(sorbitan)[(OCH_2CH_2O)_nH]_x$	+	(b)	+	+	+	-
Алкілоламіни жирних кислот	$RCONHCH_2CH_2OH$	+	-	+	+	+	-

(a) - зелене забарвлення, (b)- рожеве забарвлення, (c) - для нейтралізованих осадів органічних сполук сірки.

#### *Відкриття кров'яних плям*

Плямю на досліджуваній поверхні протерти шматочком вати, яка змочена фізіологічним розчином. Після цього на вату нанести 2 краплі розчину гідроген пероксиду (3%) та 2 краплі бензидину (0,05% розчин в 10% оцтовій кислоті). Якщо на досліджуваній поверхні була кров, то через деякий час (до 1 хв.) вата забарвлюється в синій колір.

Визначенню заважають солі Fe(II), окисники, які також дають синє забарвлення.

#### *Відкриття анілінових барвників у вині*

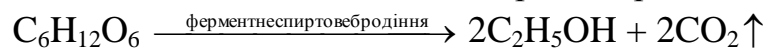
Приготувати 2 смужки фільтрувального паперу шириною 5-6 см. Одну смужку змочити желатиною (для цього опустити в 20% розчин желатини, потім висушити). Занурити обидві смужки паперу в досліджуване вино на половину довжини. Через 3 хв. смужки виймають і швидко промивають в холодній воді (5 с). В присутності анілінових барвників обидві смужки забарвляться в яскраві кольори. Для порівняння треба відмітити, що чисті білі і старі червоні вина майже не дають забарвлення. Молоді червоні вина дають характерне синьо-фіалкове забарвлення.

#### *Методи виявлення фальсифікації алкогольних напоїв*

За словами голови правління Українського алкогольного конгресу О. Авдеева, біля 90% вина, яке продається в Україні, фальсифіковано. Він пояснив, що біля 60% виноробних заводів потребує реконструкції та модернізації, а у виробництво впроваджуються нові порошкові технології. За останні кілька років площі виноградників України значно зменшились – від 400 тис. га (на 1.01.2001) до 87 тис. га, реально площа яка знаходиться у промисловому плодоносінні, не перевищує 50 тис. га.

#### *Хімічний склад алкогольних продуктів*

Алкогольні напої містять не менше 9% етилового спирту C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Їх отримують шляхом повного чи «перерваного», збродження цукровмісної сировини або розбавлення спирту водою. Окремі групи цих напоїв одержують з використанням смакових чи ароматичних добавок або екстрактів з рослинної сировини. В Росії та Україні спирт вищого ступеня очищення виробляють із зерна або картоплі. Спирт класу "Екстра" і "Люкс" - тільки з кондиційного зерна. Сировина подрібнюється і розварюється, в одержану масу додають дріжджі, після чого починається процес бродіння:



Одержану суміш поміщають у ректифікаційну колону, де після багатократного випаровування і конденсації одержують очищений від домішок спирт. Виробити абсолютний, 100%-ний спирт практично неможливо, в ньому завжди присутня певна кількість домішок. Одержаний спирт розбавляють водою, очищають активованим вугіллям і додають інгредієнти згідно рецептури даного сорту горілки: лимонну кислоту, оцтову кислоту, цукор, мед, маточне молочко, сухе молоко тощо. Важливу роль у виробництві горілки відіграє вода. Для того, щоб її пом'якшити та очистити, воду пропускають через складну

систему фільтрів: піщаних, катіонообмінних, установки мембранного типу. Основна відмінність технології водопідготовки для виробництва горілки в країнах СНД та Україні, полягає в тому, що для досягнення низької твердості води (видалення солей твердості) її практично ніколи не кип'ячать та дистилюють, як це прийнято в інших країнах (США, Фінляндії, Німеччині та ін.). Завдяки цьому зберігається природний смак та присмак води, що надає горілці специфічних властивостей та певної індивідуальності. Класична рецептура горілки не дозволяє використовувати будь-які ароматизатори, стабілізатори тощо. Напої, до складу яких входять вказані інгредієнти, потрібно називати особливими горілками, настоянками, наливками тощо.

Суттєво впливає на пом'якшення різкого смаку і запаху, що властиве етиловому спирту-ректифікату, очистка водно-спиртової суміші. Для цього горілку фільтрують через відмитий зернистий кварцовий пісок, відстоюють для виділення мінеральних осадів, фільтрують через активоване вугілля і перед розливом пропускають через піщаний фільтр. Швидкість фільтрації, особливо через активоване вугілля, має велике значення для якості горілки. При контакті горілки з активованим вугіллям частково адсорбуються сивушні масла (25-40% загальної кількості в горілці), оцтовий альдегід  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (10-17%) і частково етиловий спирт. Проходить також часткове окислення етилового спирту киснем, який міститься в порах вугілля, до органічних кислот з наступним утворенням складних ефірів, ацеталів. При цьому міцність горілки знижується на 0,1-0,2% (об'ємн.), покращується її смак та аромат. Чим повільніше фільтрується горілка і чим довше вона взаємодіє з вугіллям, тим вища якість готового продукту. Класифікація алкоголю та лікєро-горілчаних виробів за вмістом домішок наведена в табл. 23.

Таблиця 23 - Вміст домішок у горілчаних напоях різного походження

Класифікація	Альдегіди	Сивушні масла	Метиловий спирт	Складні ефіри
	Концентрація (мг/дм <sup>3</sup> )			
Горілки вищої якості *	1	3	100	18
Горілки середньої якості *	4	8	300	30
Самогон	500	1500-1700	1000	700
Віскі: шотландське,	100-500	2000-5000	500-700	500-2500

ірландське, англійське				
Джин	50-400	1500-3000	500-700	500-2500
Шнапс	700-1000	2000-3000	1000-1200	1000-3000
Коньяк *** Коньяк *****	100-500	1500-5000	150	500-2500

\* Значення (за Межгосударственный стандарт ГОСТ 5363-93). Водка. Правила приемки и методы анализа. Введен с 01.01.97.

Залежно від сировини, яка використовується, всі алкогольні напої ділять на наступні групи:

- Спирт етиловий харчовий;
- Горілка;
- Лікери та наливки;
- Вина - виноградні та плодово-ягідні;
- Коньяки;
- Ром, віскі, бренді, джин тощо.

#### *Методи фальсифікації*

Для вказаних груп алкогольних напоїв існують загальні та специфічні способи фальсифікації (табл. 24).

Таблиця 24 - Методи і засоби фальсифікації алкогольної продукції, методи їх виявлення

Найменування	Методи і способи
1	2
Загальні засоби і методи	
Алкогольні напої	Технічний спирт: повна чи часткова заміна. Вода: розбавлення, повна заміна
Специфічні засоби і методи	
Лікери та наливки	Застосування специфічних барвників та синтетичних ароматизаторів
Вина	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Розбавлення більш дешевим вином. В результаті змінюється інтенсивність кольору, насиченість букету, знижується міцність. Такі вина намагаються виправити, додаючи штучні барвники, цукор, спирт.</li> <li>• Галізація додавання води та спирту у кислі вина для виправлення смаку.</li> <li>• Петиотизація – настоювання і бродіння цукристого сиропу на вижимках винограду. Букет та колір ідентичний натуральному вину.</li> <li>• Шеелізація - додавання гліцерину для зниження кислотності, гіркоти, для посилення</li> </ul>

	<p>солодкості та для зупинки процесу бродіння.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Шапталізація – сусло обробляють лугом з наступним додаванням цукру до або після бродіння.</li> <li>• Внесення консервантів для збільшення строків зберігання.</li> <li>• Підфарбовування вина за допомогою барвників. Для цього використовують природні (ягоди та сік бузини, чорниці, водний буряковий настій тощо) та синтетичні (анілінова, нафталінова, антраценова фарби, індигокармін, фуксин).</li> <li>• Підробка букета з допомогою внесення складних ефірів або сухих квітів винограду.</li> <li>• Порушення технологічних процесів (за сортові вина видають купажні).</li> </ul> <p>Штучні (порошкові) вина, виготовлені без виноградного соку шляхом змішування води, дріжджів, цукру, виннокислого калію, винної чи лимонної кислоти, таніну, гліцерину, етилового спирту та енантового ефіру. Даний продукт видається за виноградне вино.</p>
Коньяки	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Заміна напою з невеликим строком витримування. Заміна спиртовим настоєм чаю. Підфарбовування коньячного спирту настоєм чаю. Заміна спиртової настойки на рослинній сировині з підвищеним вмістом дубильних речовин (дубова стружка, шкаралупа грецьких горіхів тощо).</li> </ul>

Шкоду для здоров'я в основному наносить фальсифікація шляхом часткової чи повної заміни харчового етилового спирту технічним, що містить багато сивушних масел, оцтового альдегіду, метилового спирту, фурфуролу тощо.

#### *Методи виявлення фальсифікацій*

Наявність технічного етилового спирту можна виявити органолептичним, фізичним та хімічним методами.

Органолептичним методом визначають смак та запах алкогольних напоїв. Наявність сторонніх сивушних присмаків та запахів може свідчити про те, що напій небезпечний. Невеликі, але небезпечні кількості домішок цим методом непрофесіоналу виявити важко.

Найбільш достовірні – фізичні та хімічні методи. В спеціалізованих лабораторіях найдостовірніші дані одержують за допомогою рідинних та газово-рідинних хроматографів.

Найпростіші якісні визначення:

- *розбавлення водою або повна заміна водою прозорих напоїв* – визначається органолептично лише при значній заміні натурального напою водою, для чого потрібно відкривати тару. Виключення складають лише ігристі та шипучі світлі вина, фальсифікація яких шляхом заміни водою легко виявляється при перемішуванні вмісту в закритій пляшці. При цьому вина зразу ж виділяються пухирці газу та утворюється піна.

При незначному розбавленні (менше 30% маси продукту) використовують фізичний метод – з допомогою денсиметра або спиртометра. В табл. 25 наведені дані про густину водних розчинів етилового спирту.

Однак зниження вмісту спирту не завжди є результатом фальсифікування, це може бути наслідком випаровування спирту з негерметичної тари, що не впливає на безпеку продукту. Для лікерів та наливок найбільш часті випадки технологічної фальсифікації, коли натуральну сировину (плоди, трави, корінці, ароматні цукри тощо) замінюють синтетичними ароматизаторами, підсолоджувачами, барвниками, гліцерином тощо (дозволені до використання барвники та консерванти наведено в Додатку 5).

Багато із цих замінників відносяться до харчових добавок і не мають потенційної небезпеки, якщо не перевищуються допустимі норми. Однак відсутність даної інформації або дезінформація (наприклад, зображення на етикетках натуральних плодів) змушує віднести такі напої до фальсифікованих.

Таблиця 25 - Густина водних розчинів етилового спирту

Густина, г/см <sup>3</sup>	Вміст спирту, %		Густина, г/см <sup>3</sup>	Вміст спирту, %	
	За масою	За об'єм.		За масою	За об'єм.
0,9858	8,1	10	0,9481	35,2	42
0,9792	13,0	16	0,9448	37,0	44
0,9752	16,3	20	0,9413	38,8	46
0,9712	19,6	24	0,9339	42,5	50
0,9669	23,0	28	0,9259	46,3	54
0,9647	24,7	30	0,9131	52,2	60
0,9623	26,4	32	0,9040	56,2	64
0,9571	29,9	36	0,8945	60,3	68
0,9542	31,6	38	0,8846	64,6	72
0,9512	33,4	40	0,8743	69,0	76



*Методи виявлення синтетичних барвників:*

1. Базується на зміні рН середовища шляхом додавання будь-якого лужного реагенту (лугу, аміаку тощо) в об'ємі, що перевищує об'єм напою. При зміні рН натуральні барвники червоного, синього, фіолетового кольорів (антоціани) змінюють забарвлення: червоний – на брудно-синій; синій та фіолетовий – на червоний та бурий.

Забарвлення синтетичних барвників в лужному середовищі не змінюється.

Напої жовтого, оранжевого та зеленого кольорів після додавання лугу слід прокип'ятити. Натуральні барвники (каротин, каротиноїди, хлорофіл) знебарвлюються, зелений стає буро- або темно-зеленим.

Синтетичні ароматизатори, якщо вони приготовані на масляній основі, можна виявити при розтиранні кількох крапель напою між пальцями. При цьому у кінці розтирання, коли випаровуються спирт та вода, виникає відчуття маслянистості.

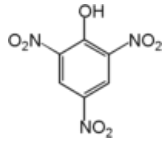
Цей метод непридатний у випадку, коли ароматизатори приготовлені на спиртовій основі.

2. Для виявлення синтетичного барвника наливають вино у невелику колбу, закривають колбу пробкою, повністю занурюють колбу у більшу ємкість із водою, виймають пробку. Якщо вміст колби не змішується з водою – вино натуральне. Якщо у воду починають перетікати забарвлені струмочки та опускаються на дно колби – вино фальсифіковане. Чим швидше змішуються рідини, тим більше у вині домішок.

3. Якщо гліцерин налити у натуральне вино (у відношенні 1:5 по масі), він опускається на дно колби і залишається безбарвним. Якщо вино забарвлене синтетичними барвниками, то гліцерин забарвлюється у фіолетовий, червоний або світло-жовтий колір.

*Метод виявлення фальсифікації пива:*

Щоб переконатися, що гіркота у пиві натурального, а не синтетичного походження, достатньо додати до пива небагато оцтової кислоти. При цьому у рідині зразу випадає осад. Це осаджується компонент хмелю, який надає пиву гіркоти. Далі додають  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до повного осадження, дають суміші відстоятися. Потім пробують невелику кількість фільтрату. Якщо він втратив гіркий смак – то домішок в ньому не було. Якщо гіркота залишилася – вона штучного походження, наприклад, за рахунок додавання пікринової кислоти



(2,4,6-тринітрофенолу) — токсичної сполуки жовтого кольору або гірких настоїв трав – полину.

Для того, щоб виявити навіть невеликі кількості пікринової кислоти, достатньо провести таку пробу: прокип'ятити у пиві шматок чистої білої вовняної чи бавовняної тканини на протязі 10 хв., а потім тканину добре промити у холодній воді. Якщо залишається жовте забарвлення тканини, таке пиво краще не вживати.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища – К. Либідь, 1996. – 304 с.
2. Donald L. Sparks. Environmental Soil Chemistry. – New York: Academic Press, 2003. – 300 pp.
3. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
4. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» : ДСанПіН 2.2.4-171-10. – [Чинний від 2010-05-12]. – К.: Міністерство охорони здоров'я України, 2010. – [Режим доступу]: – <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10/>.
5. Руководство по методам исследования качества вод. Т.1. Гидрохимия. Радиология. – К.: УНИИВЭП, 1995. – 202 с.
6. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы// Т.В.Гусева, Я.П.Молчанова, Е.А.Заика, В.Н.Виниченко, Е.М.Аверочкин. - Эколайн, 2000. – 342 с.
7. Гидрохимия (учебник для вузов). Изд. 2-е, перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 2001. - 447 с.
8. DIN 19643-1, Ausgabe : 1997-04, Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Beuth, Berlin.(<http://www.umweltdaten.de/daten/gesundheit/kleinbadeteiche-UBA-mpfehlung.pdf>)
9. <http://www.epa.gov/glnpo/arcs/EPA-905-B94-002/B94002-ch3.html>
10. Chronic administration of aluminum-fluoride or sodium-fluoride to rats in the drinking water: alterations in neuronal and cerebrovascular integrity//Julie A. Verner, Karl F. Jensen, William Horvath, Robert L. Isaacson. - Brain Research, 1998. – V. 784. - Pp. 284-298.
11. Needleman HL, et al. Fluoridation and the Occurrence of Down's Syndrome// New England Journal of Medicine, 1974. – V. 291. - 821-823 pp.
12. Spittle, A. Psychopharmacology of Fluoride: A Review. - International Clinical Psychopharmacology, 1994. - V. 9.
13. Whole water. The toxic effects of fluoride. <http://www.wholywater.com/fluoride.html>
14. Phipps K. Fluoride and bone health. - Journal of Public Health Dentistry, 1995. - V. 55, N 1. - 53-56 pp.
15. National Toxicology Program, TOXICOLOGY AND CARCINOGENESIS (December 1990).

16. Perry D. Cohn, Trenton, N.J A brief report on the association of drinking water fluoridation and the incidence of osteosarcoma among young males: New Jersey Department of Health, November 8, 1992.
17. Ted Schettler and others. In Harm's Way: Toxic Threats To Child Development Cambridge, Mass.: Greater Boston Physicians for Social Responsibility [GBPSR], May 2000. Available at <http://www.igc.org/psr/>
18. Neurotoxicity of Sodium Fluoride in Rats//Mullenix et al. - Neurotoxicology and Teratology. – 1995. - V. 17, № 2. - 169-177 pp.
19. Paul Connett and Ellen Connett. The Fluoridation of Drinking Water: a house of cards waiting to fall. Part 1: The Science. Waste Not № 373 (November 1996).
20. Prival M. J. Fluorides and human health. Center for Science in the Public Interest, Washington D.C. 1972. - 23-25 pp.

**ДОДАТОК 1**  
**ЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЮ СТЬЮДЕНТА ( $t_p, n$ )**

<b>n</b>	<b>P=0,75</b>	<b>P=0,90</b>	<b>P=0,95</b>	<b>P=0,98</b>	<b>P=0,99</b>
1	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
2	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,19	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62

$\infty$	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58
----------	------	------	------	------	------

**ДОДАТОК 2**  
**ЧИСЛОВІ ЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЮ Q (P, n)**

n – кількість вимірювань	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

## × РОЗЧИННІСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДІ (за температури 20-25 °С)

Аніони	Катиони																		
	H <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>		P	P	P	P	M	M	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P	M	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	H	M	-	M	M
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	P	-	-	-	-	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	M	M	-	-	M	-	H	M	P	H	-	-	M	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	M	P
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	H	H	M	H	H	H	H	H	M	H	H	-	-	H	H
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	H	M	-	-	H	-	-	H	H	M	-	-	H	-
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	P	P	-	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-	H	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	P

- Умовні позначення:
- P** – розчиняється (понад 10 г/л H<sub>2</sub>O);
  - M** – мало розчиняється (від 10 г/л до 0,01 г/л H<sub>2</sub>O);
  - H** – практично не розчиняється (менше 0,01 г/л H<sub>2</sub>O);
  - – сполука розкладається водою або не існує.



# Періодична система хімічних елементів (коротка форма)

Періоди	Групи елементів								<a href="http://vkurok.ru/">http://vkurok.ru/</a>					
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	<b>H</b> 1 1,00794 Гідроген								<b>He</b> 2 4,00 Гелій	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <span>Порядковий номер</span> <span>Назва елемента систематична</span> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px;"> <b>26</b> 55,85 <b>Fe</b> Ферум                 </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <span>Атомна маса</span> <span>Символ</span> </div> </div>				
2	<b>Li</b> 3 6,94 Літій	<b>Be</b> 4 9,01 Берилій	<b>B</b> 5 10,81 Бор	<b>C</b> 6 12,01 Карбон	<b>N</b> 7 14,00 Нітроген	<b>O</b> 8 15,99 Оксиген	<b>F</b> 9 18,99 Флуор	<b>Ne</b> 10 20,18 Неон						
3	<b>Na</b> 11 22,99 Натрій	<b>Mg</b> 12 24,30 Магній	<b>Al</b> 13 26,98 Алюміній	<b>Si</b> 14 28,08 Силіцій	<b>P</b> 15 30,97 Фосфор	<b>S</b> 16 32,06 Сульфур	<b>Cl</b> 17 34,453 Хлор	<b>Ar</b> 18 39,95 Аргон						
4	<b>K</b> 19 39,09 Калій	<b>Ca</b> 20 40,08 Кальцій	21 <b>Sc</b> 44,95 Скандій	22 <b>Ti</b> 47,88 Титан	23 <b>V</b> 50,94 Ванадій	24 <b>Cr</b> 51,99 Хром	25 <b>Mn</b> 54,94 Манган	26 <b>Fe</b> 55,85 Ферум	27 <b>Co</b> 58,93 Кобальт	28 <b>Ni</b> 58,69 Нікол				
	29 <b>Cu</b> 63,54 Купрум	30 <b>Zn</b> 65,39 Цинк	31 <b>Ga</b> 69,72 Галій	32 <b>Ge</b> 72,59 Германій	33 <b>As</b> 74,92 Арсен	34 <b>Se</b> 78,96 Селен	35 <b>Br</b> 79,90 Бром	36 <b>Kr</b> 83,80 Криптон						
5	<b>Rb</b> 37 85,46 Рубідій	<b>Sr</b> 38 87,62 Стронцій	39 <b>Y</b> 88,90 Ітрій	40 <b>Zr</b> 91,22 Цирконій	41 <b>Nb</b> 92,90 Ніобій	42 <b>Mo</b> 95,94 Молибден	43 <b>Tc</b> (99) Технецій	44 <b>Ru</b> 101,07 Рутеній	45 <b>Rh</b> 102,90 Родій	46 <b>Pd</b> 106,42 Паладій				
	47 <b>Ag</b> 107,87 Аргентум	48 <b>Cd</b> 112,41 Кадмій	49 <b>In</b> 114,82 Індій	50 <b>Sn</b> 118,71 Станум	51 <b>Sb</b> 121,75 Стибій	52 <b>Te</b> 127,60 Телур	53 <b>I</b> 126,90 Іод	54 <b>Xe</b> 131,29 Ксенон						
6	<b>Cs</b> 55 132,90 Цезій	<b>Ba</b> 56 137,33 Барій	57 <b>*La</b> 138,90 Лантан	72 <b>Hf</b> 178,49 Гафній	73 <b>Ta</b> 180,95 Тантал	74 <b>W</b> 183,85 Вольфрам	75 <b>Re</b> 186,21 Реній	76 <b>Os</b> 190,21 Осмій	77 <b>Ir</b> 192,22 Іридій	78 <b>Pt</b> 195,08 Платина				
	79 <b>Au</b> 196,97 Аурум	80 <b>Hg</b> 200,59 Меркурій	81 <b>Tl</b> 204,38 Талій	82 <b>Pb</b> 207,20 Плюмбум	83 <b>Bi</b> 208,98 Бісмут	84 <b>Po</b> (209) Полоній	85 <b>At</b> (210) Астат	86 <b>Rn</b> (222) Радон						
7	<b>Fr</b> 87 (223) Францій	<b>Ra</b> 88 226,02 Радій	89 <b>**Ac</b> (227) Актиній	104 <b>Rf</b> (261) Резерфордій	105 <b>Db</b> (262) Дубній	106 <b>Sg</b> (263) Сиборгій	107 <b>Bh</b> (262) Борій	108 <b>Hs</b> (265) Гасій	109 <b>Mt</b> (266) Майтнерій	110 <b>Uun</b> Унунній				
Вищі оксиди	<b>R<sub>2</sub>O</b>	<b>RO</b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>RO<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>RO<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>RO<sub>4</sub></b>						
Леткі водневі сполуки				<b>RH<sub>4</sub></b>	<b>RH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>R</b>	<b>HR</b>							
*	58 <b>Ce</b> 140,12 Церій	59 <b>Pr</b> 140,90 Прозерсидій	60 <b>Nd</b> 144,24 Неодим	61 <b>Pm</b> (147) Прометій	62 <b>Sm</b> 150,36 Самарій	63 <b>Eu</b> 151,96 Європій	64 <b>Gd</b> 157,25 Гадоліній	65 <b>Tb</b> 158,92 Тербій	66 <b>Dy</b> 162,50 Диспрозій	67 <b>Ho</b> 164,93 Гольмій	68 <b>Er</b> 167,26 Ербій	69 <b>Tm</b> 168,93 Тулій	70 <b>Yb</b> 173,04 Ітербій	71 <b>Lu</b> 174,96 Лютецій
**	90 <b>Th</b> 232,04 Торій	91 <b>Pa</b> (231) Протактиній	92 <b>U</b> 238,03 Уран	93 <b>Np</b> (237) Нептуній	94 <b>Pu</b> (244) Плутоній	95 <b>Am</b> (243) Америцій	96 <b>Cm</b> (247) Керій	97 <b>Bk</b> (247) Берклій	98 <b>Cf</b> (249) Каліфорній	99 <b>Es</b> (252) Ейнштейній	100 <b>Fm</b> (257) Фермій	101 <b>Md</b> (258) Менделєєв	102 <b>No</b> (259) Нобелій	103 <b>Lr</b> (260) Лоренсій



# Електрохімічний ряд напруг металів

Li K Ca Na Ba Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb H Cu Hg Ag Pt Au

*активні*

*середньої активності*

*неактивні*



*Відновна властивість металів*

*Окисна здатність іонів*

Таблиця 3. Ряд електрохімічних потенціалів металів (у водних розчинах)

Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал $\varphi^0$ , В	Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал $\varphi^0$ , В
$\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Pb}^+ + 1e^- = \text{Pb}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + 1e^- = \text{K}$	-2,924	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Cs}^+ + 1e^- = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
$\text{Na}^+ + 1e^- = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	+0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,630	$\text{Cu}^+ + 1e^- = \text{Cu}$	+0,520
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,179	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0,789
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Ag}^+ + 1e^- = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	+1,188
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,498
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^+ + 1e^- = \text{Au}$	+1,692

Положення того чи іншого металу в ряду електрохімічних потенціалів є характеристикою його здатності до окисно-відновних реакцій за стандартних умов. Йони металів є окисниками, атоми металів —

**відновниками. Чим далі від початку розміщується метал у ряду електрохімічних потенціалів, тим сильнішим окисником у водному розчині є його йони. Чим ближче знаходиться метал до початку ряду, тим сильніші відновні властивості виявляють його атоми.**



**ДОДАТОК 3**  
**ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИМОГ ДО ЯКОСТІ ПИТНОЇ ВОДИ**

№ з/п	Показник	Україна	Німеччин а	ЄЕС	ВООЗ	Канада	Франція
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Тетрахлорметан, мг/дм <sup>3</sup>	-	0,003	0,003	0,003	-	-
2.	Тригалогенметани (заг.), мг/дм <sup>3</sup>	-	0,010	-	-	-	-
3.	Трихлорметан, мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-	0,030	-	-
4.	1,2-дихлоретан, мг/дм <sup>3</sup>	0,02	-	-	0,010	-	0,010
5.	1,1-дихлоретан, мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-	0,0003	-	-
6.	Засоби захисту рослин та продукти їх розкладу, мг/дм <sup>3</sup>	-	Кожної окремої речовини не більше 0,0001	Кожної окремої речовини не більше 0,0001	-	-	-
7.	Поліхлоровані біфеніли і терфеніли, мг/дм <sup>3</sup>	-	Разом 0,0005	Разом 0,0005	-	-	-
8.	Магній Mg, мг/дм <sup>3</sup>	50	50	50	-	-	50
9.	Цинк Zn, мг/дм <sup>3</sup>	1,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
10.	Марганець Mn, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,05	0,05	0,10	-	0,05
11.	Натрій Na, мг/дм <sup>3</sup>	200	150	175	200	200	-
12.	Калій K, мг/дм <sup>3</sup>	-	12	10-12	-	-	-
13.	Нікель Ni, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,05	0,05	-	-	-

14.	Ртуть Hg, мг/дм <sup>3</sup>	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	136
1	2	3	4	5	6	7	8	
15.	Селен Se, мг/дм <sup>3</sup>	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	-	
16.	Срібло Ag, мг/дм <sup>3</sup>	0,05	0,01	0,01	-	-	0,01	
17.	Розчинені чи емульговані вуглеводи, мінеральні масла, мг/дм <sup>3</sup>	-	0,01	0,01	-	-	-	
18.	СПАР, мг/дм <sup>3</sup>	-	0,2	0,2	-	-	0,2	
19.	Феноли, мг/дм <sup>3</sup>	0,001	0,0005	0,001	-	-	0,0005	
20.	Нафтопродукти, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	-	-	-	-	-	
21.	Поліциклічні ароматичні вуглеводні, мг/дм <sup>3</sup>	0,0002	0,0002	-	-	-	0,002	
22.	Флуорантен, мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-	0,0002	-	-	
23.	Бензопірен, мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-	0,00001	-	0,00001	
24.	Бензол, мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-	0,010	-	0,010	
25.	Органічні сполуки хлору, мг/дм <sup>3</sup>	-	0,010	0,025	-	-	-	
26.	1,1,1-трихлоретан, мг/дм <sup>3</sup>	-	-	-	0,030	-	0,030	
27.	Тетрахлоретан, мг/дм <sup>3</sup>	0,2	-	-	0,010	-	0,010	
28.	Температура, °С	-	25	25	-	-	25	
29.	Окисність, мг О/дм <sup>3</sup>	-	5	2-5	-	-	5	
30.	Електропровідність, мСм/см <sup>3</sup>	-	2000	400 (норма)	-	-	1000	
31.	pH	6,5-8,5	6,5-9,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-9,0	
32.	Вільний хлор, мг/дм <sup>3</sup>	3	1	1	-	-	-	

33.	Хлориди $Cl^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	350	250	250	250	250	200	137
1	2	3	4	5	6	7	8	
34.	Ціаніди $CN^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	-	0,05	0,05	0,10	-	0,05	
35.	Фториди $F^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	-	1,5	1,5 (t <sup>0</sup> =8-12 <sup>0</sup> C) 0,7(t <sup>0</sup> =35-30 <sup>0</sup> C)	1,5	1,5	1,5 (t <sup>0</sup> =8-12 <sup>0</sup> C) 0,7(t <sup>0</sup> =35-30 <sup>0</sup> C)	
36.	Нітрати $NO_3^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	45	50	25-50	10 мг N- NO <sub>3</sub>	45	50	
37.	Нітрити $NO_2^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	3,3	0,1	0,1	-	4,5	0,1	
38.	Фосфати $PO_4^{3-}$ , мг/дм <sup>3</sup>	-	5	0,4-5,0	-	-	5,0	
39.	Сульфати $SO_4^{2-}$ , мг/дм <sup>3</sup>	500	240	25-250	400	500	250	
40.	Амоній $NH_3$ , мг/дм <sup>3</sup>	-	0,5	0,05-0,5	-	-	0,5	
41.	Миш'як As, мг/дм <sup>3</sup>	0,05	0,01	0,05	0,05	0,025	0,05	
42.	Кадмій Cd, мг/дм <sup>3</sup>	0,001	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	
43.	Кальцій Ca, мг/дм <sup>3</sup>	-	400	100	-	-	-	
44.	Хром Cr, мг/дм <sup>3</sup>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
45.	Залізо Fe, мг/дм <sup>3</sup>	0,3	0,2	0,05-0,2	0,3	0,3	0,2	
46.	Калій K, мг/дм <sup>3</sup>	-	12	10-12	-	-	-	
47.	Азот по К'ельдалю, мг/дм <sup>3</sup>	-	1	1	-	-	1	
48.	Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	1000	-	-	-	≤ 500	-	
49.	Цезій-137, Бк/м <sup>3</sup>	0,5	-	-	-	50	-	
50.	Йод-131, Бк/дм <sup>3</sup>	-	-	-	-	10	-	
51.	Радій-226, Бк/м <sup>3</sup>	-	-	-	-	1	-	
52.	Стронцій-90, Бк/м <sup>3</sup>	0,5	-	-	-	10	-	

## СЛОВНИК ВИЗНАЧЕНЬ

Гідрохімічна інформація - дані про кількісний та якісний склад природних вод, тобто про фізичні властивості і концентрації хімічних компонентів, їх співвідношеннях, внутрішньорічних і багаторічних коливаннях, просторових зміни концентрацій, балансу і стоку хімічних речовин.

Гідрохімічна зйомка - проведення гідрохімічних спостережень на сукупності розрізів (створів) і станцій (вертикалей) водного об'єкта, виконуваних одним судном, групою судів одночасно або іншими технічними засобами, для отримання інформації про просторовий розподіл полів концентрацій хімічних речовин і фізичних властивостей води в певний період часу .

Гідрохімічні дослідження природних вод - вивчення хімічного складу природних вод і його змін в часі і просторі в причинному взаємозв'язку з хімічними, фізичними та біологічними процесами, що протікають як в воді, так і в навколишньому природному середовищу.

Гідрохімічні карти - це такі карти, на яких показано зміна концентрацій компонентів хімічного складу, фізичних властивостей природних вод або закономірностей розподілу будь-яких окремих компонентів їх хімічного складу на певній території Землі або на акваторії водойми або водотоку.

Так, наприклад, існують різні гідрохімічні карти:

- характеризують зони поширення річкових вод гідрокарбонатно, сульфатного і хлоридного класів з різною мінералізацією води;

- показують зміну іонного складу води;

- показують розподіл будь-якого компонента хімічного складу води водосховища, озера, річки та ін.

Гідрохімічні спостереження - спостереження, що проводяться на водному об'єкті за елементами гідрохімічного режиму: зміною фізичних властивостей і концентрацій компонентів хімічного складу води в просторі і часі, включаючи процеси забруднення та самоочищення, баланс і стік хімічних речовин та ін.

Гідрохімічний режим - закономірні зміни хімічного складу води водного об'єкта або окремих його компонентів в часі, обумовлені фізико-географічними умовами басейну і антропогенним впливом.

Г / г режим проявляється у вигляді багаторічних, сезонних і добових коливаннях концентрацій компонентів хімічного складу і показників фізичних властивостей води, рівня забрудненості води, стоку хімічних речовин, в зміні процесів забруднення і самоочищення водних об'єктів і ін.



Гідрохімічні показники якості води - показники якості води, що характеризують її фізичні властивості і хімічний склад води: температуру, прозорість, запах, смак, електричну провідність, окислювально-відновний потенціал (Еп), водневий показник (рН), головні іони, біогенні і органічні речовини, розчинені гази і забруднюючі речовини.

Хімічний аналіз природних вод - якісне і кількісне визначення хімічного складу води.

Хімічний склад мінеральної води - сукупність розчинених в природній воді мінеральних і органічних речовин в іонному, молекулярному, комплексному і колоїдному стані, а також ізотопний склад містяться в ній радіонуклідів.

Абіотичне середовище, що представляє сукупність неорганічних умов (факторів) існування організмів.

Біотична компонента: Біотична середовище, що представляє сукупність живих організмів, які надають своєю життєдіяльністю вплив на інші організми.

Водний об'єкт - зосередження природних вод на поверхні суші або в гірських породах, що має характерні форми поширення і риси режиму (по ГОСТ 19179).

Водозбір (Catchment) - частина земної поверхні і товща ґрунтів і гірських порід, звідки вода надходить до водного об'єкту. Виділяють поверхневий і підземний водозбори (по ГОСТ 19179-73)

Вододіл (Watershed divide) - межа між суміжними водозборами. Розрізняють поверхневий і підземний водозбори (по ГОСТ 19179-73).

Вплив антропогенний - вплив людства на що-небудь, не обов'язково пряме; сума прямих і опосередкованих (непрямих) впливів людства на щось.

Гідрографічна мережа (Hydrographie network) - сукупність видатків і водойм в межах будь-якої території. У гідрографічній мережі зазвичай також включаються болота, канали і джерела (по ГОСТ 19179-73).

Гідрологічна мережа (Stream-gauging network) - сукупність гідрологічних постів, розміщених на будь-якої території (по ГОСТ 19179-73).

Гідрохімічний режим - зміна хімічного складу води водного об'єкта в часі (ГОСТ 27065 - 86).

Забруднення - процес привнесення в середу або виникнення в середовищі нових, не характерних для неї фізичних, хімічних,

біологічних агентів, що роблять негативний вплив на біоту, в тому числі на людину.

Забруднення водних об'єктів - скидання чи надходження іншим способом в поверхневі і підземні водні об'єкти, а також утворення в них шкідливих речовин, які погіршують якість поверхневих і підземних вод, обмежують (виключають) їх використання або негативно впливають на стан дна і берегів водних об'єктів.

Забрудненість - підвищений рівень концентрації забруднюючих речовин або рівень фізичних або будь-яких інших впливів на навколишнє середовище.

Забрудненість водних об'єктів - перевищення концентрації забруднюючих речовин або значень показників фізичних властивостей води над ГДК, що викликає порушення норм якості води.

Забруднювач - джерело забруднення природних вод, що вносить в них забруднюючі речовини, гідробіоти або тепло, в результаті чого може бути перевищена ГДК. До забруднювачів відносяться різні підприємства, зрошувані землі, ТЕС, АЕС та ін.

Забруднююча речовина - будь-яка хімічна речовина, тепло або біологічний вид, який потрапляє у водний об'єкт в результаті господарської діяльності людини або виникає в ньому в кількостях, що виходять за межі природних коливань або за середній природний фон, і приводить до погіршення якості води для водокористування і водоспоживання.

Замикає створ - нижній створ на річці, що обмежує розглянутий басейн (по ГОСТ 19179-73).

Імпактний район - ділянка в межах територіально-промислового комплексу, на якому в результаті антропогенного впливу відбулися негативні зміни природного середовища, що призвели до появи і розвитку надзвичайних екологічних ситуацій (які слід розуміти як нестійке, перехідний стан, який формується в результаті змін лімітують екологічних факторів) .

Якість води - характеристика складу і властивостей води, яка визначає придатність її для конкретних видів водокористування (ГОСТ 17.1.1.01-77).

Моніторинг навколишнього середовища - комплексна система спостережень за станом навколишнього середовища, оцінки і прогнозу змін її стану під впливом природних і антропогенних факторів.

Оцінка якості поверхневих вод - встановлення відповідності якості поверхневих вод вимогам водокористування.

Оцінка ступеня забруднення поверхневих вод - встановлення через систему показників, що характеризують склад і властивості поверхневих вод, відмінності від їх нормативних значень, які свідчать про придатність води для водокористування.

Оцінка ризику - науковий аналіз виникнення ризику (можливості небезпечної ситуації) з метою виявлення небезпеки, визначення ступеня небезпеки в конкретних умовах. Характеризує ймовірність настання негативної події (аварії, викиду, епідемії і т.п.).

Поверхневі води - води, що знаходяться на поверхні суші в вигляді різних водних об'єктів (річки, озера, водосховища, канали, болота, льодовики) (по ГОСТ 19179).

Природний фон водного об'єкта - це сукупність гідрохімічних параметрів (показників) водного об'єкта, що зберігають стійке зміна протягом тривалого часу.

Річка - водотік значних розмірів, що живиться атмосферними опадами зі свого водозбору і має чітко виражену русло (по ГОСТ 19179-73).

Річкова система - сукупність річок, які зливаються разом і виносять свої води у вигляді загального потоку (по ГОСТ 19179-73).

Річка велика - річка, басейн якої розташовується в декількох географічних зонах і гідрологічний режим її не властивий для річок кожної географічної зони окремо. До категорії великих річок відносяться рівнинні річки, що мають басейн площею понад 50000 км<sup>2</sup> (по ГОСТ 19179-73).

Річка середня - річка, басейн якої розташовується в одній географічній зоні і гідрологічний режим її властивий для річок цієї зони. До категорії середніх річок відносяться рівнинні річки, що мають басейн площею від 2000 до 50000 км<sup>2</sup> (по ГОСТ 19179-73).

Річка мала - річка, басейн якої розташовується в одній географічній зоні і гідрологічний режим її під впливом місцевих факторів може бути не властивий для річок цієї зони. До категорії малих річок відносяться річки, що мають басейн площею не більше 2000 км<sup>2</sup> (по ГОСТ 19179-73).

Самоочищення води - сукупність природних процесів, спрямованих на відновлення екологічного благополуччя водних об'єктів (ГОСТ 27065 - 86).

Сукупність природних гідрологічних, хімічних і біологічних процесів, що протікають в забруднених водних об'єктах та

спрямованих на відновлення екологічного благополуччя водних об'єктів (первинних властивостей і складу води).

Седиментація - процес осідання дрібних частинок певної речовини в рідині або газі під дією гравітаційного поля або відцентрових сил. С. один з факторів самоочищення водних об'єктів, що приводить до освітлення води, зменшення мінералізації, кольоровості та ін.

Сорбція - поглинання газів, пари і розчинених речовин твердим тілами і рідинами. Розрізняють: адсорбцію (поглинання поверхнею твердого тіла), абсорбція (поглинання всієї масою рідини або твердого тіла) і хемосорбцію (поглинання з утворенням хімічної сполуки).

Рівняння водного балансу - математичний вираз, що визначає співвідношення між кількістю води, що надходить за проміжок часу через розглянутий контур і виходить за його межі з урахуванням зміни запасів води в обсязі, обмеженому цим контуром. Йде облік опадів, поверхневого і підземного припливу і стоку води, випаровування, конденсація та ін.

Рівняння сольового балансу водного об'єкта - математичний вираз, що визначає співвідношення між кількістю солей, що надходять за проміжок часу в водний об'єкт і виходять за його межі з урахуванням зміни запасів солей у водному об'єкті. Йде облік атмосферних опадів, поверхневого і підземного припливу і стоку води, донні відкладення і ін.

Фоновий створ - створ відбору проби води, розташований на відстані не менше 1 км вище джерела забруднення.

Фоновий ділянку річки - ділянка річки що не відчуває значного антропогенного впливу, який не має джерел забруднення.

Евтрофірованіе водойм (евтрофікація) - підвищення рівня первинної продукції вод завдяки збільшенню в них концентрації біогенних елементів, головним чином азоту і фосфору. Інтенсивний розвиток рослин призводить до накопичення органічної речовини, яке внаслідок неповної мінералізації, накопичується в водоймі. Взагалі, процес евтрофікації - це природний, природний процес, це свого роду «старіння» водойми і триває він тисячоліттями. Під впливом цілої низки антропогенних чинників відбувається прискорення цього процесу, виникає антропогенний евтрофірованіе.

Антропогенний евтрофірованіе - прискорення підвищення біологічної продуктивності водних об'єктів в результаті господарської діяльності, що приводить до серйозних структурних перетворень водних угруповань, посилення розвитку фотосинтезуючих організмів,

що може нерідко викликати «цвітіння» води і погіршення її якості (РД 620).

Екологічний регрес - стан, для якого характерно зменшення видового різноманіття, зменшення просторово-часової гетерогенності, збільшення ентропії, спрощення міжвидових відносин і трофічної мережі. Екологічний регрес настає при сильному антропогенного впливу і є антропогенним процесом. При посиленні антропогенного впливу настає стадія антропогенного метаболічного регресу водної екосистеми [РД 633].

Забруднення природних вод вторинне - забруднення природних вод в результаті перетворення внесених раніше забруднюючих речовин, масового розвитку організмів або розкладання мертвої біологічної маси, що міститься у воді і донних відкладеннях.

Забруднення природних вод теплове (термальне) - підвищення температури води водного об'єкта за рахунок скидання в них підігрітих стічних або охолоджувальних вод промисл. підприємств, ТЕС або АЕС.

Теплове забруднення впливає на гідролого-екологічний стан екосистем. Скидання гарячих вод у водний об'єкт порушує тепловий баланс. Більше 80% надходить на ТЕС природної води використовується для охолодження апаратів. І ця нагріта на 8-10 градусів вода повертається у водойму з тим же хімічним складом, але зі значним дефіцитом розчиненого у воді кисню.

Відбувається зміна швидкостей продукційної-деструкційних процесів і співвідношення змісту в водному середовищі азот і фосфоровмісних сполук. Це призводить до посилення процесів антропогенного евтрофування водної екосистеми.

Підвищені температури води неминуче веде до перебудови екосистеми. Оскільки при підвищенні температури водного середовища активізуються біохімічні процеси, збільшується вироблення первинної продукції, зростає інтенсивність фотосинтезу, спостерігається загальне збільшення маси органічних речовин, особливо в зонах сильного і помірного теплового впливу. Одна з основних небезпек, яку несуть «теплі води» - це посилення токсичної дії забруднюючих компонентів. Значно швидше відбувається накопичення в кінцевих ланках трофічних ланцюгів таких токсичних елементів, як свинець, ртуть кадмій, цинк, нікель.

Самоочищення водних об'єктів обумовлено багатьма факторами: гідродинамічними, біохімічними, сонячною радіацією, життєдіяльністю гідробіоценози, розбавлення, водність річки і ін.

Потенційні можливості водойми до самоочищення визначаються такими процесами, як седиментація, сорбція, розведення і розкладання складних органічних речовин.