

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Агробіологічний факультет

Кафедра аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води

В. А. Копілевич, В. М. Галімова, Р.В. Лаврик

СПЕЦПРАКТИКУМ

**«СТІЧНІ ВОДИ, ОЧИЩЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ І ЗНЕШКОДЖЕННЯ
ОСАДІВ»**

для студентів факультету

захисту рослин, біотехнологій та екології

Київ – 2015

УДК 543

Спецпрактикум включає вказівки відносно виконання якісного і кількісного аналізу стічних вод та осадів стічних вод, які можливо застосувати як органічні добрива, що є предметом досліджень у навчальному процесі студентів факультету захисту рослин, біотехнології та екології.

Рекомендовано Вченою радою агробіологічного факультету НУБіП України (витяг з протоколу №4 засідання від 18 червня 2015 року).

УКЛАДАЧІ:

КОПЛІВІЧ ВОЛОДИМИР АБРАМОВИЧ

ГАЛІМОВА ВАЛЕНТИНА МИХАЙЛІВНА

ЛАВРИК РУСЛАН ВОЛОДИМИРОВИЧ

Рецензенти: д.х.н., професор Нагорний П.Г., д.х.н., професор Максін В.І.

СПЕЦПРАКТИКУМ

**«СТІЧНІ ВОДИ, ОЧИЩЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ І ЗНЕШКОДЖЕННЯ
ОСАДІВ»**

для студентів факультету

захисту рослин, біотехнологій та екології

Видання здійснено за авторським редагуванням.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1. ПЛАН І ПРОГРАМА ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІН	10
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВОДООЧИЩЕННЯ	14
3. ОДЕРЖАННЯ, СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД	16
4. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ДО ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВОДООЧИЩЕННЯ І ПЕРЕРОБКИ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД.....	20
4.1. Лабораторна робота №1. Визначення фізичних властивостей стічних вод	
4.1.1. <i>Температура</i>	20
4.1.2. <i>Запах</i>	21
4.1.3. <i>Прозорість</i>	24
4.1.4. <i>Кольоровість</i>	25
4.1.5. <i>Зважені речовини</i>	27
4.2. Лабораторна робота №2. Визначення інтегральних хімічних показників складу стічних вод.....	28
4.2.1. <i>Визначення рН</i>	28
4.2.2. <i>Визначення розчинного кисню йодометричним методом</i>	29
4.2.3. <i>Визначення СО₂ об'ємним методом</i>	39
4.2.4. <i>Визначення ХСК перманганатним методом</i>	42
4.2.5. <i>Визначення сухого залишку</i>	49
4.3. Лабораторна робота №3. Вивчення коагуляційного очищення води	51
4.3.1. <i>Пробне коагулювання</i>	55
4.3.2. <i>Методи визначення залишкового алюмінію</i>	63
4.3.3. <i>Визначення загальної лужності</i>	76
4.4. Лабораторна робота №4. Дослідження процесів очищення води методом флотації.....	77
Концентрація	85
4.5. Лабораторна робота №5. Визначення складу і властивостей осадів стічних вод.	88
4.5.1. <i>Визначення зольності</i>	90
4.5.2. <i>Визначення гранулометричного складу осадів</i>	91
4.5.3. <i>Визначення загального вмісту органічної речовини</i>	92
4.5.4. <i>Визначення рН водної витяжки</i>	97
4.5.5. <i>Методи визначення калію</i>	97
4.5.6. <i>Методи визначення вмісту фосфору</i>	103
4.5.7. <i>Титриметричні методи визначення мангану (II)</i>	104
4.5.8. <i>Визначення важких металів</i>	105
Визначення свинцю.....	111
Визначення міді.....	111

Визначення цинку	112
Визначення кадмію	112
Розрахунок нормуючих коефіцієнтів	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	114
ДОДАТКИ	117

ПЕРЕДМОВА

Навчальна дисципліна «Стічні води, очищення та утилізація і знешкодження осадів» є одним із важливих курсів для студентів факультету захисту рослин, біотехнологій та екології.

Мета та завдання даної роботи:

- забезпечення виконання студентами лабораторного практикуму по даному курсу, закріплення теоретичних основ та набуття практичних навиків контролю основних процесів водоочищення, оцінки їх властивостей і ефективності;

- виконання хімічних аналізів з метою вивчення основних способів діагностики осадів стічних вод відходів рослинництва, тваринництва, виробництва харчової продукції і твердих побутових відходів та інших, які утворились внаслідок антропогенного навантаження;

- дослідження і визначення якісного та кількісного складу добрив, як продукції біоконверсії, з метою оцінки і контролю їх якості та стану забруднення.

Для виконання аналітичних досліджень спеціалісти біотехнологічного та екологічного профілю повинні вміти: готувати титровані та робочі розчини, проводити аналітичні реакції концентрування, розділення, осадження, розчинення; відбирати проби об'єктів та проводити їх аналіз згідно нормативної документації; працювати на аналітичних приладах (рН-метр, фотоколориметр, аналізатор солей важких металів М-ХА1000-5). Опанування такими навичками загалом забезпечують лабораторні роботи з навчальної дисципліни «Стічні води, очищення та утилізація і знешкодження осадів» та «Біоконверсія відходів».

Під час виконання лабораторних робіт студенти моделюють складні технологічні процеси водопідготовки для контролю і оцінки якості стічних вод. Це дає змогу чітко зрозуміти вплив на забруднення води

різноманітних технологічних факторів, антропогенного навантаження та ефективність процесів водопідготовки і очищення стічних вод, враховуючи економічні показники.

У ході виконання лабораторних робіт студенти набувають навиків виконання науково-дослідних робіт по вибраній спеціальності, проведення наукового пошуку, вміння проаналізувати отримані результати, зробити висновки та розробити рекомендації.

Крім того, фахівець повинен вміти практично використовувати результати хімічних аналізів для оцінки стану екологічної безпеки при застосуванні осадів стічних вод та добрив, які одержано внаслідок біоконверсії.

Отже, метою спецпрактикуму до виконання лабораторних робіт з навчального модулю «Стічні води, очищення та утилізація і знешкодження осадів» є надання можливості студентові застосовувати набуті теоретичні знання та практичні навички для вирішення конкретного завдання, наближеного до виробничого лабораторного експерименту.

Перед початком роботи студенти повинні обов'язково пройти загальний інструктаж з техніки безпеки.

ВСТУП

Важливу роль в охороні водойм від забруднення шкідливими домішками набувають різні способи очищення стічних вод, які дають можливість видаляти з води забруднювальні речовини і солі, утилізувати цінні компоненти як вторинну сировину і повертати їх у виробництво. Хімічна обробка дає змогу також вирішити проблему використання очищених стічних вод для технічного водопостачання з організацією на цій основі замкнених циклів, що сприяє ефективному вирішенню проблеми раціонального використання водних ресурсів.

Відомо, що у стічній мережі великих міст із розвиненою промисловістю потрапляють гетерофазні водні композиції, до складу яких в іонних, молекулярних та комплексних формах і колоїдному стані входить велика кількість компонентів — продуктів життєдіяльності та багатопрофільного господарювання населення.

Очищення стічних вод такого роду супроводжується накопиченням на очисних спорудах осадів з початковою вологістю 97—98% у кількості, яка сягає 0,5—1,0 % об'єму стічних вод, що підлягають очищенню. Загалом протягом року, в перерахунку на суху речовину, із стічних вод міста з 500-тисячним населенням вилучається в середньому близько 15000 т осадів. Зважаючи на те, що в Україні обсяг стічних вод може становити 10,5 млн.м³ на добу, йдеться про щорічну акумуляцію сполук азоту, фосфору, калію, а також значної кількості біологічно активних речовин [1—5, 29].

Осади стічних вод (ОСВ), як потенційні органічні добрива, збагачені основними елементами мінерального живлення і тому давно привертають увагу практиків. Однак, наявність в них патогенної мікрофлори, яєць гельмінтів, поверхнево-активних речовин, а також важких металів, зумовлюють ряд проблем і ускладнюють перспективу залучення їх до масштабного виробництва вискоєфективних поживних композицій, які

необхідні для вирощування сільськогосподарської продукції. Поруч із цим є проблеми утилізації відходів і адекватного врахування можливих техногенних порушень структури потоків біогенних речовин та дотримання екобезпеки.

Просте витримування збагаченого вологою осаду на відкритих мулових майданчиках дає лише можливість транспортувати підсушений осад до місць складування на території очисних споруд або у відвали, на полігони твердих побутових відходів, площа яких обмежена і з часом, при накопиченні значних мас, виникає необхідність її розширення шляхом відчуження нових земельних ділянок, що, в свою чергу, потребує вжиття заходів з метою запобігання забрудненню компонентів оточуючого середовища (повітря, поверхневі та підземні води, ґрунти). До того ж тривале відкрите зберігання ОСВ супроводжується значними втратами основних елементів живлення рослин.

Згідно прийнятого у 1998 році Закону України "Про відходи" проблему утилізації відходів шляхом залучення їх до процесів приготування органомінеральних добрив в Україні вирішує ряд науково-дослідних та техніко-впроваджувальних установ, доробком діяльності яких стали принципово важливі наукові та технічні результати. Але через відсутність надійних джерел фінансування стримувалося впровадження відповідних розробок та спеціальної техніки у будівництво цехів для виготовлення добрив на основі ОСВ.

Фахівці все більше схиляються до переробки та застосування ОСВ в сільськогосподарському виробництві, хоча є й інші підходи, що полягають у похованні ОСВ у складках земної кори або їх спалюванні [2—4; 6—20]. Досвід більшості країн світу, де майже 70% ОСВ безпосередньо використовуються як добриво, свідчить, що внаслідок невідповідності властивостей, форм існування цінних складових оптимальним параметрам процесів живлення рослин, ОСВ не повною мірою відповідають

агротехнічним вимогам, але є можливість застосовувати осади стічних вод у технічному рослинництві та ландшафтній інженерії.

Таким чином, немає підстав розглядати ОСВ як органомінеральне добриво в повному розумінні цього слова. Це, насамперед, зумовлено наявністю токсинів, вміст і властивості яких характеризуються великим інтервалом варіабельності внаслідок впливу ряду факторів: промислової та соціальної інфраструктури конкретного міста, особливостей ґрунтів та кліматичних умов територіального осередку [21—28].

Така невизначеність щодо складу ОСВ, коли гостро постає питання санітарно-гігієнічного ризику [30— 38], вирішення якого потребує врахування особливостей кожної партії ОСВ і налагодження постійного хімічного та бактеріологічного контролю ґрунтів і вирощуваної рослинної продукції за широким спектром інгредієнтів, що можна здійснити, здебільшого, в спеціально обладнаних лабораторіях.

Залучення результатів аналітичних вимірювань необхідне для періодичного корегування норм внесення кожного типу ОСВ на певні поля сівозміни з метою запобігання накопиченню шкідливих речовин в орному шарі ґрунту, врахування дисбалансу поживних речовин та введення технологічних змін, призначених оптимізувати фізико-хімічні властивості і гранулометричний склад композицій ОСВ, що формуються. Тому пряме застосування ОСВ як добрива без попередньої обробки, та результатів аналітичних досліджень взагалі неможливе [5, 29].

1. ПЛАН І ПРОГРАМА ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІН

1. МЕТА І ЗАДАЧІ ДИСЦИПЛІНИ

1.1. Місце і роль дисципліни в системі підготовки фахівців

Утилізація і знешкодження ОСВ входить до блоку професійно орієнтованих дисциплін, що входять до завершального стану фундаментальної та професійної підготовки магістра в галузі екології і охорони навколишнього середовища та біотехнології, який спеціалізується за науково-дослідницьким напрямком у галузі "Екологія водних ресурсів агросфери".

Дана програма розроблена на основі освітньо-професійної програми підготовки магістра за науковим напрямом спеціалізації "Екологія водних ресурсів агросфери" (спеціальність "Екологія та охорона навколишнього середовища").

Інтенсивний розвиток сільського господарства, комунального та промисловості спричиняє значне використання питної та технічної води що призводить до збільшення кількості забруднених стічних вод та їх осадів. Для успішного вирішення проблеми очистки стічних вод, утилізації і знешкодження осадів необхідно підготувати технічно грамотних фахівців з хімії і технології, очистки стічних вод та утилізації їх осадів.

1.2 Мета і завдання дисципліни

Дисципліна «Утилізація і знешкодження осадів стічних вод» є інтегральною комплексною навчальною дисципліною, що, опираючись на теоретичні основи загальної, неорганічної, аналітичної, фізичної, колоїдної, органічної хімії, хімії навколишнього середовища, вивчає та встановлює склад стічних вод та їх осадів, фізико-хімічні основи процесів очищення стічних вод та методи утилізації осадів.

Необхідно також узагальнити знання студентів, одержані при вивченні фундаментальних та професійно орієнтованих та спеціальних дисциплін.

Основною метою вивчення теоретичної частини курсу утилізації і знешкодження ОСВ є:

- дати студентам необхідний мінімум знань з хімії та технології утилізації і знешкодження осадів стічних вод, що сприяло б засвоєнню профільюючих дисциплін;
- у практичній роботі – забезпечити розуміння таких біохімічних процесів, як біоферментація та окиснення домішок.

Лабораторний практикум має метою ознайомити студентів з методами якісного та кількісного аналізу зразків ОСВ, органічних і мінеральних наповнювачів.

Основні завдання курсу утилізації і знешкодження осадів стічних вод:

1. Вивчення основ дисципліни як інтегральної складової фундаментальної та спеціальної підготовки магістрів наукового спрямування, що спеціалізуються у галузі "Екологія водних ресурсів агросфери";
2. Ознайомлення з нормативними та законодавчими засадами забезпечення України і Європейського Союзу з питань утилізації і знешкодження ОСВ.
3. Створення науково-практичної бази для поглиблення спеціальних знань з питань компостування відходів очищених стоків із подальшим їх використанням у якості органо-мінеральних добрив.

1.3. Вимоги до знань та вмінь, набутих в процесі вивчення дисципліни

В результаті вивчення курсу утилізації і знешкодження осадів стічних вод студент, що навчається за програмою підготовки магістра

наукового спрямування за спеціалізацією "Екологія водних ресурсів" повинен **знати:**

- склад та способи утилізації осадів стічних вод;
- основи біоферментації "Біореактор";
- одержання органо-мінеральних добрив і використання на основі

ОСВ.

вміти:

- користуватись навчальною, методичною та довідковою літературою з дисциплін;
- самостійно проводити хімічний експеримент, оформлювати його результати у вигляді звіту в лабораторному журналі.

Контроль знань та умінь проводиться у формі здачі студентами результатів виконання лабораторних робіт, теоретичних колоквиумів та контрольних робіт, складання заліку.

Викладання дисципліни організовано за модульно-рейтинговим принципом, що робить більш об'єктивними та впорядкованими критерії оцінки знань студентів.

Вивченню хімії навколишнього середовища повинно передувати вивчення таких дисциплін та їх розділів:

- Неорганічна та аналітична хімія - практично весь зміст курсів;
- Фізична та колоїдна хімія - основи фізико-хімічних методів аналізу;
- Агрохімія - мінеральні добрива та хімічні меліоранти; основні закони агрохімії; методи агрохімічного аналізу;
- Ґрунтознавство - ґрунтовий розчин, процеси, які відбуваються в ньому, редокс-потенціал ґрунту;
- Загальна екологія - практично весь зміст курсу;
- Фізико-хімічні методи - практично весь зміст курсу;
- Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини.

2. ЗМІСТ ДИСЦИПЛІНИ

1. Предмет і задачі дисципліни «Стічні води. Утилізація і знешкодження осадів стічних вод», актуальність проблеми утилізації, знешкодження та переробки ОСВ. Законодавчі та нормативні засади утилізації ОСВ.

2. Методи контролю якості та очищення стічних вод (коагуляція, флотація)

3. Одержання, склад та властивості осадів стічних вод. Процеси водоочищення і переробки ОСВ.

4. Екологічні аспекти використання осадів стічних вод як добриво. Основи технологій цілеспрямованого формування органо-мінеральних добрив на основі ОСВ.

5. Оцінка стану забруднення та аналітичні методи контролю органо-мінеральних добрив на вміст токсичних елементів.

6. Технологія застосування органо-мінеральних добрив на основі ОСВ.

7. Принципи розробки бізнес-плану для створення виробництва добрив на основі ОСВ.

2.3. Назви тем для самостійної роботи, обсяг у годинах

1. Основні технологічні процеси для знешкодження осадів стічних вод (термічна переробка, вилуговування (розчинення) кристалізація твердих відходів). Біологічні методи. – 7 год.

2. Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини – 7 год.

3. Біосульфідна обробка осадів міських стічних вод для видалення важких металів. Проектування систем біосульфідної обробки. – 7 год.

4. Екобезпечні способи перероблення вологого осаду стічних вод

целюлозно-паперового виробництва – 7 год.

5. Характеристика мікробного угруповання осадів стічних вод і продуктів їх переробки та нові види органо-мінеральних добрив на їх основі. – 7 год.

6. Аналіз перспектив переробки осадів стічних вод в енергетичних цілях – 7 год.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВОДООЧИЩЕННЯ

Склад природних вод постійно змінюється в результаті процесів окисдування і відновлення, що протікають в них, седиментації диспергованих і колоїдних домішок, солей, як наслідок зміни тиску і температури; іонообміну між водою і донними відкладеннями; збагачення вод мікроелементами внаслідок біохімічних процесів; змішення вод різного живлення. У поверхневих водотоках спостерігається самоочищення води за рахунок фізичних, хімічних і біологічних процесів, чому сприяє аерація, перемішування, декантація суспензій, розбавлення забруднень у великій масі води. Під дією простих водних організмів, бактерій-антагоністів, бактеріофагів і антибіотиків біологічного походження, під впливом біохімічних і окисних процесів гинуть патогенні бактерії та віруси.

Самоочищення води, як правило, не забезпечує необхідної її якості для виробничих і господарсько-питних потреб цілей. Тому практично завжди поверхнева вода потребує кондиціонування її властивостей з доведенням їх до вимог споживача.

Господарська діяльність людини істотно впливає на стан вододжерел як в якісному, так і в кількісному відношенні. Одним з її чинників є змив з сільськогосподарських угідь хімічних добрив і скидання у водоймища

недостатньо очищених стічних вод і вод теплових і атомних електростанцій.

Внаслідок цього інтенсивно розвиваються планктон і макрофіти, що викликають заростання водоймищ, підвищення кольоровості води, виникнення присмаків і запахів, що погіршує санітарний стан вододжерел. Таким чином, при виборі технології водопідготовки необхідно визначити якість води джерела, тобто склад і концентрацію домішок, що містяться в ній, а потім зіставити з вимогами, що пред'являються.

Важливу роль в охороні водойм від забруднення шкідливими домішками набувають різні способи очищення стічних вод, які дають можливість видаляти з води забруднювальні речовини і солі, утилізувати цінні компоненти як вторинну сировину і повертати їх у виробництво. Хімічне оброблення дає змогу також вирішити проблему використання очищених стічних вод для технічного водопостачання з організацією на цій основі замкнених циклів, що сприяє ефективному вирішенню проблеми раціонального використання водних ресурсів.

3. ОДЕРЖАННЯ, СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД

До масових відходів належать осади стічних вод (ОСВ), які продукуються при індустріальному очищенні стічних вод загальноміських каналізаційних мереж на біологічних (біохімічних) очисних спорудах (БОС) внаслідок випадання із водної фази твердих нерозчинних часток у первинних відстійниках та дрібнодисперсних зависей і надлишкового активного мулу у вторинних відстійниках-аераторах.

Відомо, що у стічні мережі великих міст з розвиненою промисловістю потрапляють гетерофазні водні композиції, до складу яких в іонних, молекулярних та комплексних формах і колоїдному стані входить велика кількість компонентів — продуктів життєдіяльності та багатопрофільного господарювання населення.

Очищення стічних вод такого роду супроводжується накопиченням на очисних спорудах осадів з початковою вологістю 97—98% у кількості, яка сягає 0,5—1,0 % об'єму стічних вод, що були піддані очищенню. Загалом протягом року в перерахунку на суху речовину із стічних вод міста з 500-тисячним населенням вилучається в середньому близько 15000 т осадів. Зважаючи на те, що в Україні обсяг стічних вод може становити 10,5 млн.м³ на добу, йдеться про щорічну акумуляцію сполук азоту, фосфору, калію, а також значної кількості біологічно активних речовин.

У вказаних осадах (в розрахунку на суху речовину) міститься близько 3-5% азоту, 1-3% фосфору, 0,2-0,8% калію, а також помітна кількість інших біологічно активних речовин, здатних входити до природних циклів кругообігу речовин.

Це зумовлює прогресивну сутність утилізації ОСВ або композитів, отриманих на їх основі, в якості добрив або меліоруючих агентів,

доцільність якої витікає з двох найважливіших критеріїв – екологічної актуальності і економічної ефективності.

Екологічна актуальність утилізації ОСВ зумовлюється, насамперед, значними об'ємами накопичень даних субстратів як в Придніпров'ї, так і в інших регіонах України. Так, наприклад, тільки на мулових майданчиках БОС і у відвалах міст в басейні Нижнього Дніпра на даний час законсервовано щонайменше 2 млн. т неутилізованих ОСВ [3]. При цьому їх загальний об'єм має тенденцію відчуження додаткових площ і продуктивних земельних угідь під складування таких відходів, вторинного забруднення ґрунтів, підземних і поверхневих вод, атмосфери в місцях дислокації БОС і відповідних відвалів.

Економічна доцільність сільськогосподарської утилізації ОСВ витікає з постійного дефіциту наявних ресурсів традиційних органічних добрив, які є головним чинником відтворення родючості і поповнення гумусного фонду земельних угідь. В сучасних умовах на інтенсивно розорюваних землях (в межах України) для створення позитивного балансу гумусу щорічне застосування органічних добрив необхідно підтримувати на рівні 7-10 т/га, а для Українського Полісся – 10 -12 т/га. На даний час потрібних для цього ресурсів (гною ВРХ, пташиного посліду, сидератів тощо) в Україні немає. Тому використання ОСВ як додаткового джерела органічних добрив є єдиним із дійових засобів підтримання в орних ґрунтах бездефіцитного балансу органічної речовини, а також їх збагачення різними поживними елементами .

До розробки цієї проблеми спонукає також значне зменшення виробництва мінеральних добрив в Україні за останні роки, пов'язане як із загальною економічною кризою, так і з втратою традиційних постачальників доступної сировини для отримання вказаних добрив, а також переходом на розрахунки по світовим цінам .

Однак, оскільки в ОСВ крім поживних речовин, що збільшують родючість ґрунтів, можуть міститися шкідливі мікроорганізми, різні

токсичні речовини, зокрема, важкі метали. Органічні сполуки, пестициди, тощо [3], пряме застосування даних субстратів на сільськогосподарських угіддях в якості добрив обмежується санітарно-гігієнічними вимогами та іншими лімітуючими чинниками (наприклад, агрохімічними). У багатьох випадках застосування ОСВ неможливе взагалі. У зв'язку з цим, найоптимальнішим вирішенням проблеми утилізації ОСВ є одержання з них удобрюваних композитів (сумішей). При отриманні таких композитів для оптимізації їх складу, зниження вмісту небажаних домішок (важких металів, синтетичних органічних речовин, нітратів, хлоридів, інших міграційноздатних сполук) в якості добавок (наповнювачів) раціонально і економічно вигідно використовувати цінні в агрохімічному і безпечні в санітарно-гігієнічному відношенні відходи багатьох промислових та інших виробництв (фосфогіпс, дефекат, тирсу, тріски і кору дерев, солому, сидерати тощо). Для поліпшення і оптимізації агрохімічних властивостей отриманого таким чином органомінерального добрива (ОМД), до його складу можна вводити дозовані добавки традиційних мінеральних добрив, наприклад, калійних.

Таким чином, переробка ОСВ на органо-мінеральні добрива має вирішити одночасно дві важливі проблеми:

- утилізація значних об'ємів екологічно небезпечних відходів;
- одержання цінних органомінеральних добрив.

Вказаний підхід був застосований нами для вирішення проблем утилізації ОСВ загальноміських каналізаційних мереж двох найкрупніших центрів басейну Нижнього Дніпра (Запоріжжя і Дніпропетровська). Для цього була розроблена і впроваджена на практиці (в дослідно-промислових масштабах) технологія спільного біотермічного компостування ОСВ, що утворюються на БОС зазначених міст з такими наповнювачами як лігнін і фосфогіпс [12], які в свою чергу, щорічно і в значних кількостях накопичуються у відвалах і хвостосховищах крупнотоннажних місцевих виробництв: Запорізького гідролізно-дріжджового заводу і

Придніпровського хімічного заводу (м. Дніпродзержинськ) і потребують ефективної і екологічно обґрунтованої утилізації.

Відбір проб проводять за ГОСТ 1207-84 ґрунтовим буром, який забезпечує можливість отримання проби масою близько 1 – 1,5 кг.

Проби відбирають з буртів на глибині 0,5 – 0,9 м, оскільки на цих глибинах досягається температура, яка необхідна для гарантованого знезараження компостованої маси та її “дозрівання” у процесі компостування.

Методом “конверту” з бурта відбирають буром 5 проб, котрі з’єднують і ретельно готують перемішуванням. Квартуванням ця суміш зменшується приблизно до 0,5 кг. У подальшому вона розміщується на чистому аркуші пергаментного паперу і з неї видаляють, якщо в цьому є потреба, різного роду сторонні включення. Якщо у відібраній пробі містяться грудкуваті утворення основного матеріалу, їх подрібнюють. Мета такого подрібнення – отримання однорідного зразку, який можливо ретельно перемішати при підготовці середньої проби. Середню пробу, яка необхідна для проведення аналізу, готують за методом квартування. Для цього подрібнений і ретельно перемішаний зразок розміщують на папері у вигляді квадрату шаром приблизно однакової товщини і поділяють його по діагоналі на 4 рівні частини. Будь-які протилежні з них відокремлювали, об’єднували, знову перемішували і, або використовували для подальших аналітичних операцій, або знову проводили квартування до одержання необхідної кількості зразка.

В нашому випадку кожен зразок репрезентувався з 3-х його відборів, а кожен відбір – з 3-х проб. Таким чином, наведені дані про склад кожного зразку є усередненими результатами аналізу дев’яти паралельних вимірювань. Характеристика досліджених зразків ОСВ, органічних та неорганічних наповнювачів та ОМД наведені в табл. 1 (згідно акту відбору проб, додаток).

4. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ДО ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВОДООЧИЩЕННЯ І ПЕРЕРОБКИ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД

4.1. Лабораторна робота №1. Визначення фізичних властивостей стічних вод

4.1.1. Температура

Вимірювання температури стічних вод 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° С.

При можливості температуру 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 дм³) 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° С залежно від типу використаного термометра.

Як правило, температура стічних вод вища, ніж природних.

4.1.2. Запах

Стічні води можуть мати запах зумовлений присутністю летких пахучих речовин, що потрапляють до них. Забруднені стічні води можуть мати запах окремих інгредієнтів та запах 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 (сірковуглецю, складних чи простих ефірів, спиртів, органічних розчинників, азотовмісних сполук, меркаптанів, аміаку, ацетилену тощо).

Для стічних вод найбільш важливими є наявність відтінків запахів, що раніше не зустрічались, а також різке зростання інтенсивності запаху, яке свідчить про миттєві викиди концентрованих стічних вод окремими виробництвами. Запах стічних вод визначають як і при аналізі природних вод. Спочатку визначають характер запаху, потім по п'ятибальній системі оцінюють його інтенсивність.

Запах виявляють і визначають органолептично. У всіх випадках встановлюють його характер. Запах виражається абстрактним числом, пропорційним його інтенсивності і визначається 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.

Характер запаху 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 у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – 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 запаху. У колбу відбирають 250 см³ проби води при температурі 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 см³ проби і закривають отвір годинниковим скельцем. Колбу підігрівають 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 (див. табл.4.2). Результат виражають римською цифрою, характер запаху описують словесно.

Таблиця 4.2 – 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

4.1.3. 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 та стічних вод у лабораторних умовах. Результати виражають у сантиметрах, відзначаючи при цьому спосіб вимірювання.

Прозорість — показник степеню загальної забрудненості води. Прозорість міських стічних вод зазвичай не перевищує 3 – 5 см. Стічні води після біологічної очистки мають прозорість більше 15 см.

4.1.4. Кольоровість

Кольоровістю 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 Cu^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} та 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 слабо - 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°.

У 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 дм³, тобто кольоровості 5-70 град. Пробу води об'ємом 50 мл 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, відміряють циліндром знову 50 мл і проводять визначення, при цьому обов'язково враховують кратність розведення.

4.1.5. Зважені речовини

Зважені речовини – частина завислих речовин, що осідають на дно циліндру, який застосовують як відстійник терміном 2 години у стані спокою. Тривалість відстоювання, що дорівнює 2 години визначена на підставі експериментальних спостережень, які показали, що подальше збільшення тривалості процесу практично не змінює результату, досягнутого за цей час. У міських стічних водах зважені речовини становлять 65-75% від зважених речовин по масі.

У повсякденній контрольній практиці для визначення зважених речовин використовують циліндри об'ємом 0,5 або 1 дм³. Нижня частина циліндру являє собою пробірку з тонкою градуїровкою до 0,1 см³. Кількість зважених речовин у міських стічних водах зазвичай не перевищує 6-7 см / дм³. Після 2 годин відстоювання верхню частину відстоюною рідини розділяють декантуванням, а нижню з осадженими речовинами переносять у стакан і визначають осаджені речовини за масою, так само як і зважені речовини. Концентрацію зважених речовин виражають за обсягом (см / дм³) і за масою (мг / дм³).

4.2. Лабораторна робота №2. Визначення інтегральних хімічних показників складу стічних вод.

4.2.1. Визначення рН

Стічні води, які скидаються у систему каналізації міста, повинні мати значення рН у межах 6,5—8,5. Вимоги обумовлені тим, що кислі і лужні стічні води руйнують матеріал, з якого складаються колектори та можуть порушувати біохімічні процеси очищення стічних вод.

Показник рН визначають за допомогою універсального лакмусового папіру:

1. В кислому розчині (при значеннях рН 1-3) аніони CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- відсутні, так як їх солі у такому середовищі розкладаються з виділенням газів. В сильнокислому розчині відсутні також солі лужних та лужноземельних металів слабких кислот: оцтової, борної, кремнієвої, середні солі фосфорної кислоти. В кислому розчині не можуть бути присутні одночасно окисники та відновники;

2. Кисла реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу може бути кислотою (рН = 1-2) або сіллю слабкої основи і сильної кислоти (AlCl_3 , NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), якщо рН = 4–6;

3. Лужна реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу – луг (рН = 11–12) або сіль слабкої кислоти і сильної основи (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , CH_3COOK тощо), якщо рН = 8-10. У лужному середовищі відсутні солі слабких основ і сильних кислот;

4. Нейтральна реакція розчину вказує, що об'єкт аналізу може бути: сіллю сильної основи і сильної кислоти або сіллю слабкої основи і слабкої кислоти (KCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), вода.

Результати попередніх досліджень потрібно підтвердити систематичним аналізом.

4.2.2. *Визначення розчинного кисню йодометричним методом*

Для визначення розчиненого у воді кисню застосовують йодометричний метод що наводиться нижче.

В даний час знайшли застосування і електрохімічні методи.

Вода містить розчинений кисень, концентрація якого визначається атмосферним тиском (парціальним тиском кисню), температурою, вмістом розчинених солей та наявністю інших компонентів, що входять до складу води, а також процесами, які відбуваються у водних об'єктах - хімічними, біологічними та мікробіологічними.

Кисень є одним з найважливіших розчинених газів, що постійно присутній у поверхневих водах і його кількість у значній мірі визначає хіміко-біологічний стан водних об'єктів, тобто якість води. Він є важливим показником забрудненості, процесів утворення та деструкції органічних речовин у воді, інтенсивності самоочищення та біологічного стану водного об'єкту.

Джерелами надходження кисню у поверхневі води є процеси абсорбції його з атмосфери поверхневим шаром водного об'єкту та продукування кисню в результаті фотосинтетичної діяльності водних організмів, що також протікає у поверхневому шарі водойми (від декількох десятків сантиметрів до декількох метрів, залежно від прозорості води).

Кисень надходить у водні об'єкти з дощовими та сніговими водами, які зазвичай їм перенасичені. Споживання кисню у водах пов'язано з хімічними та біохімічними процесами окислення органічних і деяких неорганічних речовин (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , H_2S , CH_4 , H_2 та ін.), а також диханням водних організмів.

Розчинений кисень у поверхневих водах знаходиться у вигляді молекул O_2 . Розчинність його зростає з пониженням температури, мінералізації та підвищенням тиску (див. Додатки 1 і 2).

У поверхневих водах вміст розчиненого кисню може коливатися від 0 до 14 мг / дм³ і піддається значним сезонним і добовим коливанням, оскільки знаходиться у залежності від співвідношення інтенсивності процесів його продукування і споживання. Дефіцит кисню частіше спостерігається в евтрофікованих водоймах, а також у водних об'єктах, що містять велику кількість забруднюючих і гумусових речовин. Гранично допустима концентрація (ГДК) розчиненого у воді кисню для рибогосподарських водойм не менше 4 мг/дм³.

Кисневий режим сильно впливає на життя водойми. Мінімальний вміст розчиненого кисню, що забезпечує нормальний розвиток риб, становить близько 5 мг / дм³. Зниження його до 2 мг / дм³ викликає масову загибель риб.

Концентрацію розчиненого у воді кисню визначають у мг / дм³, або у відсотках насичення, обчислення якого виробляють за формулою:

$$C_x = \frac{8 \cdot C_t \cdot V \cdot C_r \cdot 100 \cdot 760}{C_o \cdot P}$$

Де: C_x – концентрація кисню, знайдена експериментально, мг / дм³;

C_o – нормальна концентрація при даній температурі, атмосферному тиску, нормальності і атмосферному тиску 760 мм рт.ст. (Див. Додаток 1), мг / дм³;

P – атмосферний тиск у момент аналізу, мм рт. ст.

Найбільш широке поширення в аналізі поверхневих вод отримали різні варіанти йодометричного методу.

На результати визначення кисню йодометричним методом впливають окислювачі, відновники, кольорові і зважені речовини:

- при вмісті заліза більше 1 мг / дм³ у пробу перед розчиненням осаду / фіксованого кисню / в кислоту слід внести 1 см³ 40% розчину фториду калію;
- при вмісті нітритів більше 0,05 мг / дм³ перед розчиненням осаду

гідрооксидів в кислоті в пробу слід додати кілька крапель 5% водного розчину азиду натрію. Азид натрію може бути замінений 40% водним розчином сульфамінової кислоти або сечовини.

- усунення впливу зважених і забарвлених речовин перед фіксацією кисню у пробі води, об'ємом 1 дм³, необхідно додати 10 см³ 10% розчину алюмокалієвих галунів і 2 см³ концентрованого розчину аміаку. Після відстоювання осаду розчин переводять за допомогою сифону у кисневу склянку і проводять визначення.

- проби, що містять зважені речовини, які погано осаджуються і можуть викликати зниження концентрації кисню внаслідок діяльності мікроорганізмів, необхідно освітлювати при одночасному додаванні токсичної речовини – відразу після відбору проби до неї додають 10 см³ розчину сульфамінової кислоти і хлориду ртуті (32 г сульфамінової кислоти розчиняють у 450 см³ двічі перегнаної дистильованої води; 54 г хлориду ртуті розчиняють при нагріванні у 450 см³ двічі дистильованій воді. Обидва розчини змішують і об'єм розчину доводять до 1 дм³ двічі дистильованою водою).

- у присутності відновників порядок аналізу дещо змінюється: у кисневу склянку спочатку додають 0,5 см³ сірчаної кислоти (1:4), потім 0,5 см³ змішаного розчину гіпохлориту і сульфату натрію (200 см³ 25% водного розчину сульфату натрію змішують з 30 см³ 3% розчину гіпохлориту натрію. Розчин зберігають у темній склянці.) Потім склянку закривають пробкою, збовтують і залишають у темному місці на 30 хвилин.

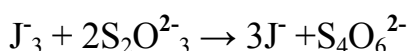
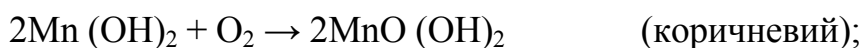
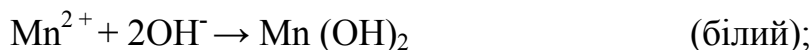
- для усунення надлишку гіпохлориту додають 1 см³ розчину калій роданіду (2г калій роданіду розчиняють у 200см³ 25% розчину натрій сульфату) та збовтують пробу.

Суть методу

Визначення кисню засноване на реакції розчиненого кисню з гідрооксидом мангану [11] у лужному середовищі. Гідрооксид мангану здатний кількісно зв'язувати розчинений у воді кисень, переходить у

нерозчинні сполуки чотирьохвалентного мангану, що має коричневе забарвлення.

При підкисленні розчину у присутності надлишку йодиду калію утворюється йод, кількість якого еквівалентна вмісту розчиненого кисню і враховується при титруванні розчином тіосульфату:



Засоби вимірювання:

- Ваги технічні лабораторні, типу ВЛКТ-100 г / 2, ГОСТ 24104-88 Е.
- Ваги аналітичні типу ВЛР-200 г, ТУ-25-06-1131-75 або інші рівноцінні за точністю.
- Піпетки за ГОСТ 20292-74 Е, ємністю 10 см³ виконання 6.0 або 7.2 класу точності.
- Колби мірні за ГОСТ 1770-74 Е ємністю 100, 500, 1000 см³.
- Циліндри мірні наливні за ГОСТ 1770-74 Е ємністю 100, 200, 500 см³.
- Бюретки за ГОСТ 20292-74 Е, ємністю 25 см³, будь-якого виконання, 2 класу точності.

Обладнання:

- Термостат на 200° С, з регулюванням у межах ± 1 ° С.
- Кисневі склянки ємністю 100-200 см³ з притертими пробками точно визначеного об'єму. (Визначення точного обсягу склянок див. додаток 8).
- Сифон для змішування розчинів.

- Сифон до бюретки.
- Хлоркальцієва трубка.

Реактиви:

- Марганець хлорид, за ГОСТ 612-75, кваліфікації х.ч.
- Калій йодид, за ГОСТ 4232-74, кваліфікації х.ч.
- Соляна кислота, за ГОСТ 3118-77, кваліфікації х.ч.
- Крохмаль розчинний за ГОСТ 10163-76, кваліфікації х.ч.
- Гідроксид натрію, за ГОСТ 4328-77, кваліфікації х.ч.
- Карбонат натрію безводний, за ГОСТ 83-79, кваліфікації ч.д.а.
- Калій дихромат, за ГОСТ 4220-75, кваліфікації х.ч.
- Натрій тіосульфат ГОСТ 27068-86, кваліфікації х.ч.
- Алюмокалієві галуни, за ГОСТ 4329-77, кваліфікації ч.д.а.
- Аміак, ГОСТ 3760-79, кваліфікації х.ч.
- Сульфамінова кислота, за ТУ 6-09-2437-79, кваліфікації ч.
- Хлорид ртуті.
- Калій фтористий, за ГОСТ 20849-75, кваліфікації х.ч.
- Сірчана кислота, за ГОСТ 4204-77, кваліфікації х.ч.
- Натронне вапно для заповнення хлоркальцієвої трубки.
- Натрій гіпохлорит.
- Натрій сірчаноокислий, за ГОСТ 4166-76, кваліфікації х.ч.
- Калій роданистий, за ГОСТ 4139-75, кваліфікації х.ч.
- Вода дистильована, за ГОСТ 6709-72.
- Аміловий спирт, за ТУ 6-09-3467-79.
- Ізобутіловий спирт, за ГОСТ 6061-77, кваліфікації х.ч.
- Хлороформ, за ГОСТ 20015-88.

Приготування розчинів:**Приготування розчину марганець хлориду.**

Зважують на технічних вагах 210 г манган хлориду і розчиняють у 20 см³ дистильованої води. Розчин фільтрують у мірну колбу ємністю 500 см³ і доливають дистильованою водою до мітки на колбі, перемішують.

Приготування лужного розчину калій йодиду.

Зважують на технічних вагах 15 г калій йодиду і розчиняють у 20 см³ дистильованої води. Зважують на технічних вагах 50 г натрій гідроксиду і розчиняють у 50 см³ дистильованої води.

Отриманий розчин змішують у мірній колбі ємністю 100 см³ і дистильованій воді доливають розчин до мітки на колбі.

Якщо розчин виявиться каламутним, його слід приготувати з інших реактивів або профільтрувати через скляну вату або дати відстоятися протягом 15-20 днів, після чого безбарвний розчин злити через сифон.

Лужний розчин калій йодиду слід зберігати у склянці з темного скла з гумовою пробкою у темному місці.

Приготування розчину соляної кислоти (2:1).

Мірним циліндром відміряють 340 см³ концентрованої соляної кислоти і додають до 170 см³ дистильованої води, перемішують.

Замість соляної кислоти може бути використана сірчана кислота.

Для цього 100 см³ концентрованої сірчаної кислоти додають невеликими порціями до 400 см³ дистильованої води. Перевірку чистоти кислоти див. у додатку 5.

Приготування розчину крохмалю (C₆H₁₀O₅) 0,5%

Зважують на технічних вагах 0,5 г розчинного (рисовий, пшеничний, маїсовий) крохмалю, розчиняють у 100 см³ холодної дистильованої води та нагрівають до кипіння.

Розчин крохмалю готують щодня перед роботою.

Приготування розчину калій дихромовокислого з молярною концентрацією 0,02 моль/дм³.

На аналітичних вагах у бюксі зважують 0,9808 г перекристалізованого калій дихромовокислого ($K_2Cr_2O_7$). Наважку кількісно переносять у мірну колбу ємністю 1 дм³ і розчиняють двічі дистильованою водою, доливають цією водою розчин до мітки на колбі, перемішують. Розчин зберігають в склянці з притертою пробкою в захищеному від світла місці. Термін зберігання розчину 3 місяці. Отриманому розчину приписують молярну концентрацію 0,02 моль/дм³.

Перекристалізацію калій дихромовокислого див. у додатку 6.

Приготування розчину натрій тіосульфату з молярною концентрацією еквівалентів 0,02 моль/дм³.

Зважують у бюксі на аналітичних вагах 5 г тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$. Наважку розчиняють у 1 дм³ дистильованої води, яку заздалегідь прокип'ятили протягом 90 хвилин, а потім охолодили до кімнатної температури. До розчину додають 10 см³ амілового або ізобутилового спирту (чи 1-2 см³ ксилола або хлороформу).

Розчин використовують через 10 днів після приготування.

Розчин зберігають у склянці із темного скла. У пробірку посудини, в якій зберігається розчин, вставляють хлоркальцієву трубку, яку попередньо заповнюють натронним вапном та сифон, що сполучений з бюреткою.

Визначення концентрації розчину тіосульфату натрію див. у додатку 7.

Підготовка посуду та техніка заповнення кисневих склянок.

Перед визначенням відкалібровані склянки ретельно обробляють сірчано-хромовою сумішшю, багаторазово миють водою і добре

споліскують дистильованою водою. Калібрування посуду описане в додатку 8.

Пробу води для визначення розчиненого кисню відбирають батометром, до крану якого прикріплена гумова трубка завдовжки 20-25 см. При відбиранні проби для визначення розчиненого кисню кисневу склянку 2-3 рази споліскують і потім наповнюють досліджуваною водою. Гумова трубка при цьому повинна торкатися дна склянки.

Після заповнення склянки до шийки її наповнення продовжується до тих пір, поки не виллється приблизно 100 см^3 води, тобто доки не витісниться вода, що стикалася з повітрям, що знаходиться у склянці. Трубку виймають, не припиняючи струму води з батометра. Склянка має бути заповнена пробєю по самі вінця і не мати усередині на стінках бульбашок.

Виконання визначення.

У склянку, заповнену пробєю води як описано у п. 4.2., вводять 1 см^3 розчину марганець хлориду і 1 см^3 лужного розчину калій йодиду. Для цього використовують окремі піпетки. Піпетку занурюють кожного разу до половини склянки і по мірі виливання розчину піднімають вгору. Потім швидко закривають склянку скляною пробкою таким чином, щоб у ній не залишилося пухирців повітря, а вміст склянки ретельно перемішують.

Утворюється осад мангану гідроксиду, якому дають відстоятися не менше 10 хвилин і не більше доби. Потім підливають 5 см^3 розчину соляної кислоти. Піпетку занурюють до осаду і повільно піднімають вгору. Витіснення із склянки розчином соляної кислоти частини прозорої рідини для аналізу значення не має.

Склянку закривають пробкою, а вміст ретельно перемішують. Відбирають піпеткою 50 см^3 розчину (піпетку попередньо необхідно сполоснути цим розчином) і переносять його у конічну колбу, ємністю 250 см^3 . Розчин титрують розчином тіосульфату натрію з молярною

концентрацією еквівалентів $0,02$ моль/дм³, до тих пір, поки він не стане світло-жовтим. Потім додають 1 см³ свіжоприготованого розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

Розрахунок результатів аналізу.

Вміст розчинного кисню C_x , у мг/дм³ O₂ визначають за формулою:

$$C_x = \frac{8 \cdot C_T \cdot V_T \cdot 1000}{V - 2}$$

де: C_T – молярна концентрація еквівалентів натрій тіосульфату, моль/дм³;

V_T – об'єм розчину натрій тіосульфату, який пішов на титрування, см³;

V – об'єм проби, яка відбиралась, см³;

2 – проби, яка вилілась при фіксації розчинного кисню, см³;

8 – маса еквіваленту кисню, мг.

Вимоги безпеки.

За ступенем впливу на організм небезпечні речовини, що зстосовуються для проведення аналізу (соляна кислота, сульфатна кислота, натрій гідроксид, натрій тіосульфат, аміак та інші), відносяться до речовин 2 і 3 класу небезпеки. Вміст їх у повітрі робочої зони не повинен перевищувати значень, які встановлені за ГОСТ 12.1.005-88.

Залежність рівноважної концентрації кисню (C_0) у воді від температури (для розрахунку насичення води киснем) (атмосферний тиск 760 мм рт. ст., парціальний тиск кисню $P = 0,209$ атм).

Розчинений кисень										
Тем- пера- тура,	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
	0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	14,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,62	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,48	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,26	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,16	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29'	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52

23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,10	8,08	8,07	8,06	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

4.2.3. Визначення CO_2 об'ємним методом

Карбонат-аніон може міститися у складі індивідуальних солей – карбонатів амонію, лужних, лужноземельних та ін. металів, що входять до програми курсу аналітичної хімії. Їх характеристику наведено у відповідних розділах.

Крім того, у ряді сполук (оксидах, гідроксидах металів) може міститися домішка карбонату, який утворюється при їх зберіганні у контакті з навколишнім повітрям, що містить вуглекислий газ (наприклад, у кальцій оксиді практично завжди є домішка кальцій карбонату за рахунок взаємодії $CaO + CO_2 = CaCO_3$). Цю обставину необхідно враховувати при плануванні ходу кількісного аналізу подібних об'єктів.

Методи визначення кількісного вмісту CO_3^{2-}

Відомо ряд методів визначення кількісного вмісту CO_3^{2-} :

- Гравіметричний, що полягає у осадженні із розчину малорозчинних карбонатів;
- Об'ємний газометричний [18], наприклад, аналогічний до визначення молярної маси еквіваленту металу методом витіснення водню.

Об'ємний газометричний метод

1. Принцип методу

Метод полягає в тому, що карбонат розкладають соляною кислотою та вимірюють об'єм CO_2 , який при цьому виділяється. Основний недолік методу – невисока точність, відносна похибка може складати до 10%, хоча він швидкий, на відміну він гравіметрії, яку не можна застосовувати для визначення вмісту карбонатів у водонерозчинних сполуках.

2. Обладнання та реактиви:

- аналітичні та технохімічні терези;
- фільтрувальний папір;
- шпатель;
- лійка з довгою витягнутою шийкою;
- пробірки;
- прилад для газометрії, що складається з двох бюреток, закріплених на одному штативі, з'єднаних унизу гумовою трубкою. Верхній отвір однієї з бюреток зверху щільно закривається корком з газовідвідною трубкою (рис. 4.1);
- ножниці;
- соляна кислота, 10%-ний розчин;
- насичений розчин NaCl .

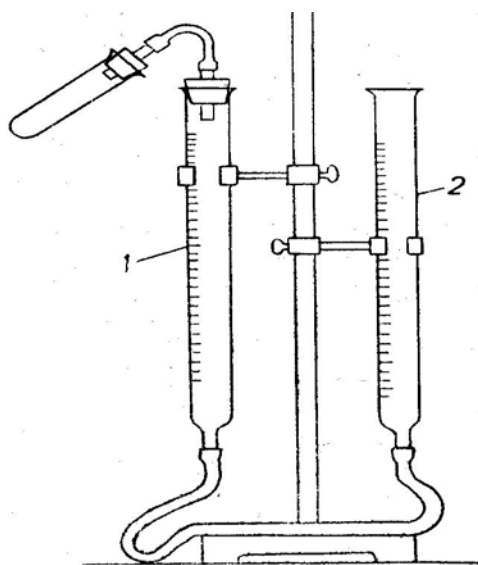


Рис. 4.1. Пристосування для газометричного вимірювання CO_2 :

1 – бюретка виділення CO_2 ; 2 – бюретка визначення об'єму CO_2 .

3. Порядок роботи

1. Бюретки, з'єднані між собою, заповнити приблизно до половини висоти насиченим розчином NaCl .

2. Підготувати наважку речовини, яку аналізують

Увага! Попередньо розтерти зразок об'єкту для аналізу масою 3-4 г у фарфоровій ступці для гомогенізації його складу, особливо якщо карбонат у вигляді грудочок. Із фільтрувального паперу вирізати прямокутники розміром приблизно 3x4 см, згорнути їх навпіл у вигляді лопатки, помістити на них наважку досліджуваної солі, зважити її на технічних терезах. Величина наважки досліджуваного об'єкту (m_0) складає 0,1-0,2 г.

3. У пробірки через воронку з довгою шийкою налити 2-3 мл 10%-ної HCl так, щоб краплі не потрапили на стінки пробірки.

4. Помістити згорнутий пакет з наважкою речовини у верхню частину пробірки, щоб він не торкався рідини. Щільно закрити отвір пробірки, тримаючи її в нахиленому стані, корком газовідвідної трубки.

5. Змінюючи положення бюретки з відкритим отвором, добитися зрівнювання меніска рідини в обох бюретках.

6. Записати початковий рівень у бюретці, приєднаній до пробірки. Енергійно струсити пробірку, щоб пакет потрапив у кислоту. Дочекатися повного розчинення наважки. При цьому рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки, знизиться.

7. Знову зрівняти меніски рідини в обох бюретках, як описано раніше. Записати рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки. Різниця двох показань рівна об'єму CO_2 в мл, що виділився в процесі реакції $V(\text{CO}_2)$. Зробити перерахунок об'єму CO_2 в л.

8. Повторити визначення до тих пір, поки об'єм газу не буде відрізнятися на 0,1-0,2 мл в паралельних визначеннях.

4. Розрахунок відсоткового вмісту оксиду CO₂

Масу вуглекислого газу в г (m) розраховуємо за формулою:

$$m = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot V(\text{CO}_2)}{V_m},$$

де M(CO₂) – молярна маса вуглекислого газу, M(CO₂) = 44 г/моль; V – об'єм CO₂, що виділився при взаємодії з кислотою, л; V_m – молярний об'єм газу V_m = 22,4 л.

Відсотковий вміст CO₂ обчислюємо за пропорцією:

m₀ г наважка вихідної солі складає 100 %

$$\frac{m \text{ г CO}_2}{m_0} = \frac{X(\text{CO}_2)\%}{100\%}$$

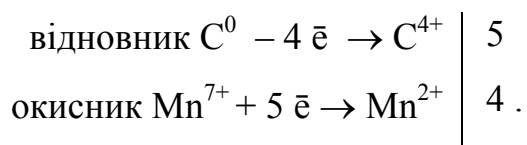
$$X(\text{CO}_2)\% = \frac{m \cdot 100\%}{m_0}$$

де m₀ – наважка вихідної речовини для аналізу, г.

4.2.4. Визначення ХСК перманганатним методом

Теоретичне значення хімічного споживання кисню (ХСК) рівне кількості кисню (або іншого окисника у розрахунку на кисень) у мг/дм³, яке необхідне 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 CO₂, H₂O, P₂O₅, SO₃, а азот у кислому середовищі утворює йони NH₄⁺. 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 $\text{ХСК}_{\text{теор}}$. 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 дм³ або в 100 дм³ води.

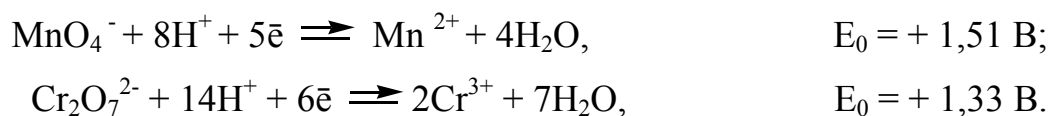
Окиснюваність є дуже зручним комплексним параметром, що дозволяє оцінити загальну забрудненість води органічними речовинами. Їх склад формується під впливом внутрішньо-водоймищних біохімічних процесів, за рахунок надходження поверхневих та підземних вод, атмосферних опадів, промислових та побутових стічних вод.

Органічні речовини, що містяться у воді, різноманітні за своєю природою та хімічними властивостями, в тому числі за стійкістю до впливу різних окисників. У залежності від ступеня забруднення вода містить речовини, що окислюються сильними окисниками (перманганатом,

дихроматом тощо). У залежності від окисника, який застосовують, розрізняють окиснюваність дихроматну, перманганатну, йодатну.

Найбільш високий ступінь окислення досягається біхроматним та йодатним методами. На практиці водоочистки більш забруднених вод 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.

Однак, 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:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисник}]^k \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{відновник}]^l},$$

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/дм³;

$[\text{H}^+]$ – концентрація йонів гідрогену у розчині, г-йон/дм³;

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, при застосуванні більш концентрованої кислоти, 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 у поверхневих водах органічні речовини знаходяться у 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) у пробах води .

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 дм³). Виключення – води нафтових родовищ та ґрунтові води, які живляться за рахунок боліт. Гірські ріки та озера характеризуються окислюваністю 1-2 мг О/дм³; рівнинні ріки – 5-12, ріки з болотним живленням – десятки мг О/дм³.

Окиснюваність незабруднених поверхневих вод проявляє достатньо чітку фізико-географічну зональність (табл. 4.3).

Таблиця 4. 3 – Фізико-географічна зональність природних вод.

Категорія	Величина,	Зона
-----------	-----------	------

окиснюваності	мг О/дм ³	
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/дм³. У відповідності до вимог до складу та властивостей води водойм поблизу пунктів питного водокористування величина ХСК не повинна перевищувати 15 мг О/дм³; у зонах рекреації у водних об'єктах допускається величина до 30 мг О/дм³.

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. У табл. 4.4 наведено характеристику ступеня забрудненості водойм залежно від показника ХСК.

Таблиця 4.4 – Величини ХСК у водоймах [21]

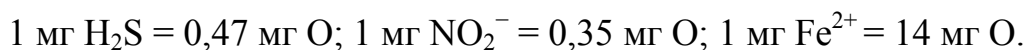
Ступінь забрудненості (клас водойми)	ХСК, мг О/дм ³
Дуже чисті	1
Чисті	2
Помірно забруднені	3
Забруднені	4
Брудні	5–15
Дуже брудні	>15

Для розрахунку концентрації органічного вуглецю, що міститься в розчинених органічних речовинах, показник ХСК в мг О/дм³ 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/дм³. Найбільше допустиме розбавлення проб – десятикратне. Це означає, що метод можна використовувати тільки для проб, окиснюваність яких нижче 100 мг кисню в 1 дм³.

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, сульфідні, нітрити, залізо (II).



Методика визначення

Обладнання та посуд:

- Колби плоскодонні для кип'ятіння об'ємом від 250 до 300 см³ (якщо використовують нові – їх потрібно прокип'ятити з гарячим розчином перманганату);
- Скляні кульки або обпалена пемза (фарфорові уламки);
- Бюретка на 50 см³;
- Піпетки на 20 та 10 см³.

Реактиви:

- Сульфатна кислота (розбавлений розчин) (1:4);
- Щавлева кислота 0,0500 г-екв/дм³;
- перманганат калію, приблизно 0,05 г-екв/дм³.

Встановлюють концентрацію робочого розчину KMnO_4 за стандартним розчином щавлевої кислоти. Для цього в колбу відбирають піпеткою аліквоту (20 см^3) 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 у таблицю 4.5.

Таблиця 4. 5 – Встановлення концентрації робочого розчину перманганату калію.

№ титрування	N щавлевої кислоти, г-екв/дм ³	Об'єм щавлевої кислоти, мл	Об'єм перманганату калію на титрування, мл	N перманганату калію, г-екв/дм ³
1				
2				
3				

Хід визначення окиснюваності води:

У колбу для титрування поміщають декілька шматочків фарфору або пемзи та 100 см^3 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 у таблицю 4.6.

Таблиця 4.6 – Визначення окиснюваності води

№ титрування	N щавлевої кислоти, г-екв/дм ³	Об'єм щавлевої кислоти, мл	Об'єм перманганату калію на титрування, мл	Окиснюваність води, мг О/дм ³
1				
2				
3				

Розрахунок результату проводять за формулою (4):

$$\text{Окиснюваність} = \frac{(N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4 \text{ заг}} - V_{\text{щ.к.}} \cdot N_{\text{щ.к.}}) \cdot E(\text{O}) \cdot 1000}{V_{\text{проби води}}},$$

де $V_{\text{KMnO}_4 \text{ заг}}$ - загальний об'єм перманганату калію, використаний при визначенні (початково додані 20 см³ + об'єм, використаний на титрування надлишку щавлевої кислоти), см³;

$E(\text{O})$ – еквівалентна маса кисню, рівна 1/2 атомної маси кисню, тобто 8 г/г-екв;

V проби води – об'єм води, взятий для проведення аналізу, см³.

4.2.5. Визначення сухого залишку

Величина сухого залишку характеризує загальний вміст розчинених у воді речовин нелетких мінеральних і частково органічних сполук, які не розкладаються при 105°C. Часто поняття загальної мінералізації ототожнюють з величиною сухого залишку, хоча, принципово, це різні поняття (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Класифікація природних вод за ступенем мінералізації.

Категорія вод	Мінералізація, мг/дм ³
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 см³; піпетки без поділок на 2 см³, чашка фарфорова випарювальна 500-100 см³;
- Ексикатори;
- Карбонат натрію безводний кваліфікації х.ч.;
- Вода дистильована.

Визначення сухого залишку без додавання соди (проводиться в день відбору проби)

250-300 см³ профільтрованої води випарюють в попередньо висушеній до постійної маси фарфоровій чашці. Випарювання проводять на водяній бані з дистильованою водою. Потім чашку з сухим залишком помішують в термостат при 110° С 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° С.

Визначення сухого залишку з додаванням соди.

250-300 см³ профільтрованої води випарюють в попередньо висушеній до постійної маси фарфоровій чашці при 150° С. Після того, як в чашку додана остання порція води, вносять піпеткою 25 см³ 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 см³ 1%-ного розчину Na₂CO₃).

Паличку обмивають дистильованою водою, збираючи воду у чашку з осадом. Випарений з содою сухий залишок висушують до постійної маси при 150° С. Чашку з сухим залишком поміщають у холодний термостат та потім піднімають температуру до 150°С. Різниця у масі між чашкою з сухим залишком та початковою масою чашки і соди (1 см³ розчину соди містить 10 мг Na₂CO₃) дає значення сухого залишку у взятому об'ємі води.

Різниця між результатами паралельних вимірювань не повинна перевищувати 10 мг/дм³, якщо величина сухого залишку не перевищує 500 мг/дм³, при більш високих концентраціях різниця не повинна перевищувати 2 % (відн.).

4.3. Лабораторна робота №3. Вивчення коагуляційного очищення води

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

Нині в процесах очищення та водопідготовки, широко застосовується коагуляція. Її використовують для зниження вмісту завислих і колоїдно-дисперсних домішок під дією сил тяжіння. Проте домішки, які обумовлюють каламутність і колірність природних та стічних вод, мають малі розміри і їх осадження відбувається надзвичайно повільно. Дрібнодисперсні колоїдні частинки ще більше ускладнюють процес осадження. Тому для прискорення процесів відокремлення вказаних домішок шляхом осадження, фільтрування або флотації здійснюють їх коагуляцію.

Коагуляцією домішок води називають процес агломерації найдрібніших колоїдно-дисперсних частинок, що відбувається внаслідок їх взаємного злипання. Коагуляція завершується утворенням крупних агрегатів-пластівців, які відокремлюються від води, що очищається, вказаними вище методами.

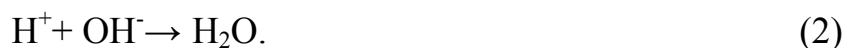
Завислі домішки води у більшості випадків мають однакові заряди, що обумовлює виникнення міжмолекулярних сил відштовхування і їх агрегативну стійкість. У технології підготовки питної води прагнуть порушити агрегативну стійкість домішок і, як результат, здійснити повне або часткове їх видалення. Це досягається додаванням до води коагулянтів: сульфатів алюмінію, заліза (II і III), хлориду алюмінію і заліза (III), алюмінату натрію, оксихлориду алюмінію, гідрокосульфату алюмінію або інших речовин, які сприяють порушенню агрегативної стійкості. Найчастіше в технології водопідготовки застосовують сульфат алюмінію і останніми роками - гідроксохлориди і гідрокосульфати алюмінію.

Технологія очищення води коагулянтами складається з наступних основних операцій (рис. 1): складування реагентів, попереднього прояснення, підлогування води, підготовки і змішування коагулянта з водою, що очищається, знебарвлення води і прояснення [1, 2]. У разі полідисперсного складу завислих речовин, особливо за наявності поряд з

колоїдно-дисперсними грубодисперсних суспензій (пісок, частинки різних порід), воду, що очищається, спочатку прояснюють в горизонтальних, тангенціальних і аерованих пісковловлювачах з круговим або прямолінійним рухами води. Дрібніші мінеральні або органічні домішки відокремлюють також відстоюванням або фільтруванням на повільних фільтрах, заповнених шаром піску і гравію (мікрофільтрах.)

Попереднє фільтрування на мікрофільтрах можна здійснювати перед повільними піщаними фільтрами, перед обробкою води коагулятами або перед швидкими піщаними фільтрами. Як відстійники застосовують ставки-відстійники, горизонтальні відстійники і їх поєднання, а також всілякі відстійники періодичної і безперервної дії (вертикальні, горизонтальні, радіальні, трубчасті, пластинчасті та ін.). Для відокремлення грубодисперсних речовин застосовують також гідроциклони напірного і безнапірного типів.

Воду, що очищається, підлугуюють, якщо лужний резерв недостатній для задовільного гідролізу коагулянтів. Для підлугування води і зв'язування утворюваного під час гідролізу агресивного діоксиду вуглецю (IV) застосовують гідроксид і карбонат натрію, карбонат кальцію і вапно, а також у невеликих кількостях аміак та аміачну воду. У разі додавання води зв'язування H^+ - йонів здійснюється згідно реакції (1), а у разі вапна згідно реакції (2):



У процесі підлугування значення рН підтримують в межах 6,5... 7,5. Це сприяє зменшенню залишкового вмісту алюмінію і заліза в очищеній воді і зменшенню її корозійних властивостей.

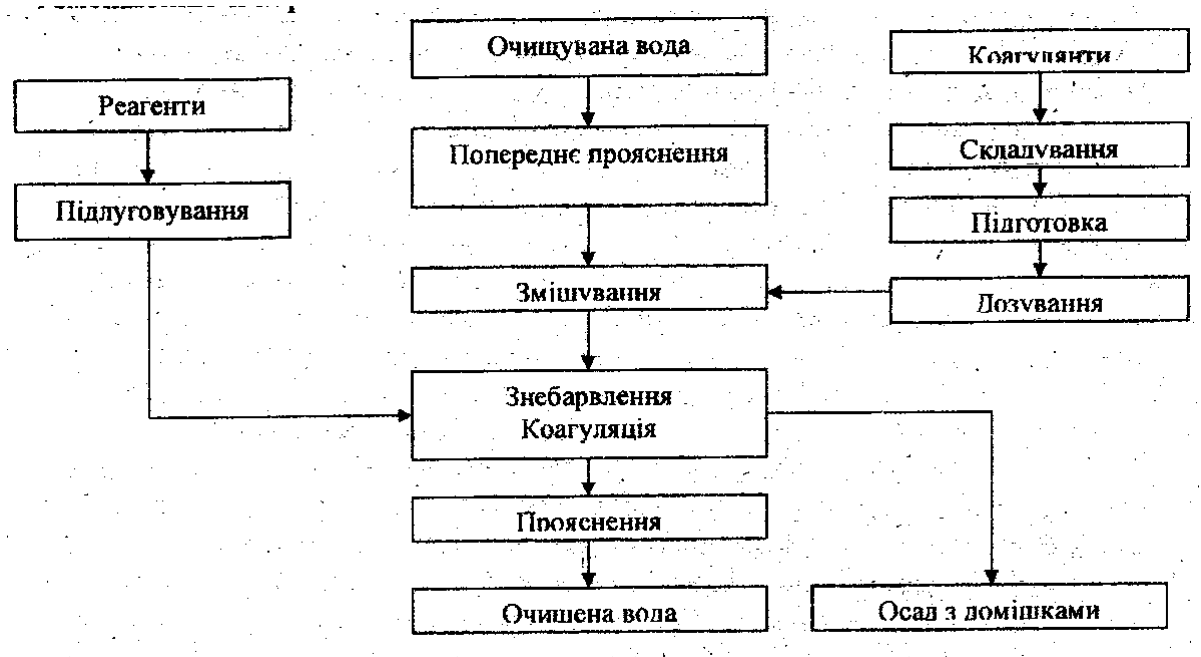


Рис.4.2 Принципова схема очищення води.

Одним із найбільш істотних параметрів технологічного процесу очищення води коагуляцією є доза коагулянту (її оптимальна величина) та порядок введення реагентів. Складність очищення залежить від властивостей дисперсної системи (води, що очищається): температури, кількості завислих і колоїдно-дисперсних речовин, колірності, йонного складу дисперсійного середовища, значення рН та інших фізико-хімічних показників. У випадку недостатнього дозування коагулянту або його неправильного введення у воду, що очищається, не досягають необхідного ефекту очищення, а при його надлишку – поряд з перевитратою дорогоцінного реагенту в деяких випадках може погіршитися коагуляція. При $4,5 < \text{pH} < 8,5$ спостерігається підвищений вміст залишкового алюмінію у воді, що очищається, внаслідок утворення різних основних сульфатів алюмінію при $\text{pH} < 4,5$ або алюмінату натрію при $\text{pH} > 8,5$.

У технології очищення води здійснюється часткове або повне видалення домішок. Тому необхідно порушити їх аїрегативну стійкість шляхом зниження заряду частинок домішок до нуля або до малих його

значень. Цього досягають додаванням до води, що очищається, коагулянтів, які порушують агрегативну стійкість домішок або утворюють унаслідок гідролізу колоїди, які їх сорбують.

Вода, що очищається, є гетерофазною системою, в дисперсійному середовищі (воді) якої розподілена дисперсна фаза у вигляді колоїдних частинок. Останні є дрібними агрегатами, які мають велику питому поверхню і характеризуються значною поверхневою енергією, а отже високою адсорбційною ємністю. Це сприяє очищенню води, оскільки коагуляція пов'язана з адсорбцією на колоїдних частинках домішок, що містяться у воді.

4.3.1. Пробне коагулювання

Мета роботи: вивчення процесів очищення води коагуляцією та контактною коагуляцією.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Очисні споруди водопроводів призначені для освітлення та знебарвлення води. Для досягнення цієї мети в практиці водоочищення використовують два способи:

1. освітлення та часткове знебарвлення без будь-якої попередньої хімічної обробки;
2. освітлення та знебарвлення води, яке базується на введенні у воду коагулянтів (сульфату алюмінію, хлориду заліза (III), сульфату заліза (II) та ін.).

Перший спосіб базується на гравітаційному осадженні крупнодисперсних домішок у відстійних спорудах та механічному затриманні завислих речовин при проходженні води через шар зернистого матеріалу. Такий спосіб очищення використовується при незначній забарвленості (колірності) та каламутності вихідної води.

При наявності у воді дрібнодисперсних зависів та колоїдів, а також значній каламутності та забарвленості, необхідна реалізація очищення з використанням коагулянтів, які в результаті гідролізу утворюють малорозчинні гідроокиси металів. В процесі свого формування останні адсорбують забруднення, що знаходяться у воді, і видаляються послідовним осадженням або фільтруванням. Використання коагулянтів дозволяє значно прискорити процес очищення і зменшити розміри очисних споруд. Для успішного та ефективного використання реагентної обробки вода необхідно в першу чергу правильно підібрати і встановити дозу коагулянтів. При нестачі або надлишку коагулянту процес коагуляції протікає неповністю, у воді залишається значна кількість сполук алюмінію, що викликає опалесценцію. Повного очищення води від забруднення не відбувається. Тому визначення оптимальної дози коагулянту є важливим етапом в технологічному аналізі води.

Оптимальною дозою (Д_о) називається найменша доза коагулянту, яка забезпечує колірність, каламутність та концентрацію залишкового алюмінію або заліза у воді на рівні, який вимагається ГОСТом 2874-82 "Вода питна". Оптимальну дозу коагулянту підбирають експериментально (для даної якості вихідної води) шляхом проведення пробного коагулювання в лабораторних умовах. Оптимальна доза коагулянту не є величиною постійною і залежить від якості вихідної води, отже, встановлюється в залежності від коливань якості вихідної води.

Процес коагуляції обумовлений гідролізом реагенту до утворення колоїдних агрегатів зі значною поверхневою енергією і високою адсорбційною ємністю. Утворення колоїдних часток може відбуватися як в об'ємі води, так і в товщі фільтруючого матеріалу. У першому випадку відбувається об'ємна, а в другому - контактна коагуляція.

Проведення пробного коагулювання води є необхідною вимогою ефективної роботи всього комплексу очисних споруд. В процесі промислової експлуатації водоочисних споруд визначена в результаті

пробного коагулювання оптимальна доза реагенту уточнюється та корегується в сторону зменшення або збільшення. Це пов'язано з різними технологічними параметрами роботи діючих очисних споруд.

Для об'ємного коагулювання: інтенсивність навантаження на відстійні споруди, горизонтальна швидкість руху води (для горизонтальних відстійників), швидкість підймання та сходження (для вертикальних відстійників), висота завислого шару (для освітлювачів з завислим шаром осаду), гідравлічна крупність пластівців, що утворюються, розміри зони осадження та накопичення осаду та ін.

Для контактного коагулювання: швидкість фільтрування, тип фільтруючої загрузки, висота шару та ступінь забрудненості фільтруючого матеріалу.

Приготування робочих розчинів коагулянту, встановлення їх концентрації, методики необхідних аналізів та технології проведення пробної коагуляції води приведені нижче.

ОБЛАДНАННЯ, ПРИЛАДИ, МАТЕРІАЛИ, РЕАКТИВИ

Прилади та обладнання

1. Флокулятор.
2. Циліндри або скляний посуд ємністю 1 дм³.
3. Скляні воронки.
4. Колби для розчину коагулянту та збирання фільтрату.
5. Мірні піпетки ємністю 1, 2, 3, 10 см³.
6. Фільтри паперові "біла стрічка".
7. Фотоелектроколориметр.
8. Кювети з товщиною шару 3..5 см.

Реактиви та матеріали

1. Модельні розчини.

2. Соляна кислота, 0,1N із стандарт-титру.
3. Фенолфталеїн, 0,5 % розчин.
4. Коагулянт (чистий або технічний сульфат алюмінію).
5. Метилоранж (водний розчин).
6. Розчин сульфату амонію 50%.
7. Розчин індикатора алюмініона.
8. Ацетатний буфер.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ ТА ОБРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Приготування розчинів сульфату алюмінію

Приготування 1 % розчину сульфату алюмінію з чистого продукту (реактиву)

1 г зневодненого сульфату алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ або 1,95 г кристалогідрату $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ розміщують у мірній колбі 100 см³, розчиняють при нагріванні в 30...50 см³ дистильованої води, охолоджують і доводять до мітки дистильованою водою. Встановлювати концентрацію свіжого розчину не потрібно. При тривалому зберіганні його концентрацію перевіряють перед проведенням дослідів.

Приготування 1 %-го розчину сульфату алюмінію з технічного продукту (коагулянту)

Для коагулювання у водопідготовці використовують глинозем - алюміній сульфат технічний очищений, ГОСТ 12966-85. У залежності від ступеню очищення алюмомісткий коагулянт може містити від 30 до 40 % сульфату алюмінію. Тому після приготування розчину коагулянту з технічного продукту необхідно встановити його концентрацію.

5 г коагулянту розчиняють у 100 см³ підігрітої води. При злежуванні коагулянту (утворення твердих грудок) його перед зважуванням розтирають у фарфоровій ступці. Після повного розчинення концентрацію розчину, що утворився, визначають об'ємним титруванням або по густині розчину.

Визначення характеристик вихідної води

Визначають каламутність, лужність, колірність вихідної води. Визначення проводять у відповідності з існуючими методиками ГОСТ 2874-82 "Вода питна". Методики визначення каламутності, лужності та концентрації залишкового алюмінію води приведено в лабораторній роботі №1.

Визначення дози коагулянту при об'ємному освітленні води

Для орієнтовних розрахунків доза коагулянту - зневодненого сульфату алюмінію, хлориду заліза (III) або сульфату заліза (II), мг/дм³, може бути визначена для кольорових вод за формулою:

$$D = \gamma K \quad (2.1),$$

K - кольоровість води, град.

У шість циліндрів (склянок) заливають по 1 дм³ води. Потім у циліндри додають різні кількості мілілітрів розчину коагулянту для отримання різних його доз в діапазоні, що включає припущену оптимальну дозу, і встановлюють в них мішалки флокулятора. Розрахункові дані, які пов'язують задану дозу коагулянту з кількістю (см³) введеного в 1 дм³ води 1 %-го розчину реагенту представлено у табл. 4.8

Таблиця 4.8 Залежність дози коагулянту від об'єму внесеного 1 %-го реагенту

Кількість 1 %-го розчину коагулянту, см ³	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

Задана доза коагулянту, мг/дм ³	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

Флокулятор вмикають в роботу і вода перемішується. Перемішування здійснюється зі швидкістю 60 об/хв. Суміші, які знаходяться у всіх циліндрах перемішують мішалкою флокулятору протягом 15...17 хв, модулюючи тим самим роботу промислового змішувача перегородчастого типу. Після цього флокулятор виключають і проби залишають для відстоювання. Спостереження за процесом утворення пластівців починається після введення реагенту, час початку утворення пластівців відмічається у робочому журналі. Відстоюючи воду в циліндрах фіксують час початку утворення пластівців, початок та закінчення осадження, а також вид пластівців (рихлі, великі, дрібні).

Через кожні 30 хвилин відбирають проби на аналіз. Визначають каламутність води. Через 2 години з кожного циліндру відбирають за допомогою водоструйного насоса 150 см³ проясненої води для аналізу.

У відібраних пробах визначають каламутність, колірність, залишковий вміст алюмінію та лужність. Визначення проводять у відповідності з методиками ГОСТ 2874-82 "Вода питна".

За отриманими даними визначають найменшу (оптимальну) дозу зневодненого сульфату алюмінію, яка зменшила каламутність, колірність та залишковий алюміній до потрібних меж. Оптимальною вважають дозу коагулянту, яка забезпечує зниження колірності до 15...18 град, при вмісті залишкового алюмінію не більше 0,5 мг/дм³ (ГОСТ 2874-82). Каламутність води може незначно перевищувати величину 1,5 мг/дм³ (ГОСТ 2874-82), так як передбачається її зниження на фільтрувальних спорудах.

Розраховану оптимальну дозу глинозему сірчаноокислого (коагулянту товарного) в мг/дм³ визначають за формулою:

$$D_{gl} = \frac{29,8\alpha}{B} \quad (2.2),$$

де: α - оптимальна доза коагулянту по $Al_2(SO_4)_3$, яку визначено в результаті дослідів, мг/дм³;

B - вміст Al_2O_3 в глиноземі сірчанокиислому, %.

Визначення дози коагулянту при контактному проясненні води

Пробну контактну коагуляцію проводять в лабораторних умовах з метою визначення оптимальних доз коагулянту для даної якості води. Визначення проводять зразу ж або не пізніше 1 години після відбору проб вихідної води при температурі, яка відповідає промисловим умовам. Перед проведенням досліджень пробу ретельно перемішують.

В циліндри або склянки заливають по 1 дм³ води, потім почергово в приготуванні проби з допомогою мірної піпетки вводять певну кількість мілілітрів 1 %-го розчину коагулянту, що відповідає припущеному діапазону доз. У табл. 4.9 представлено розрахункові дані, які пов'язують задану дозу коагулянту з кількістю (в см³) введеного у воду 1 %-го розчину реагенту.

Таблиця 4.9 Співвідношення дози коагулянту з кількістю розчину

Кількість 1 %-го розчину коагулянту, см ³	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	10
Задана доза коагулянту, мг/дм ³	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Після введення коагулянту суміш зразу ж ретельно перемішують і зразу фільтрують через промиті дистильованою водою паперові фільтри "біла стрічка". Перші порції фільтрату (30...50 см³) зливають, решту фільтрату (70...200 см³) збирають в колбу і аналізують. Теж саме роблять із другою та іншими пробами.

У фільтратах, які відповідають певним дозам коагулянту, визначають каламутність (при знебарвленні - кольоровість), вміст залишкового алюмінію та лужність (якщо треба).

СПОСТЕРЕЖЕННЯ ТА ОБРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

При об'ємному проясненні води результати оформлюють у вигляді графіків: залишкова каламутність як функція від дози коагулянту $K=f(\tau)$; зміна каламутності від часу $K=f(D)$ у залежності від дози коагулянту, залишкова колірність як функція від дози коагулянту $K_{\text{ол}}=f(D)$. Визначають оптимальну дозу коагулянту.

При контактному проясненні води результати виражають у вигляді графіків: залишкова каламутність як функція від дози коагулянту $K=f(D)$; залишкова колірність як функція від дози коагулянту $K_{\text{ол}}=f(D)$. За отриманими даними визначають порогову дозу коагулянту (початок ділянки кривої, на якій якість фільтрату практично не залежить від дози коагулянту). Оптимальною вважається доза коагулянту, яка забезпечує зниження каламутності вихідної води до $1,0...1,2$ мг/дм³ (колірність 15...18 град). Вміст залишкового алюмінію при цьому не повинен перевищувати нормативних вимог $0,5$ мг/дм³ (ГОСТ 2874-82). Якщо після введення коагулянту та перемішування (до фільтрування) в об'ємі води вже утворилися пластівці гідроокису алюмінію, експеримент треба повторити.

Слід зазначити, що при експлуатації дозу коагулянту визначають помноженням отриманої оптимальної дози на коефіцієнт запасу $1,1...1,15$. Проведення пробного коагулювання і визначення оптимальної дози коагулянту в лабораторних умовах є необхідною і обов'язковою умовою правильної експлуатації реагентного контактного освітлення води. Визначення всіх показників якості води, яка оброблена коагулянтом проводять згідно ГОСТ 2874-82 "Вода питна".

Визначення колірності води фотометричним методом

При визначенні колірності за допомогою електрофотокolorиметра використовують кювети з товщиною шару, що поглинає світло $5...10$ см.

Контрольною рідиною є дистильована вода. З проби видаляються завислі речовини шляхом фільтрування через паперовий фільтр «синя стрічка». Оптична густина проби вимірюється в синій частині спектру зі світлофільтром при λ - 413 нм. Кольорність визначають по градуовальному графіку в градусах кольорності.

4.3.2. Методи визначення залишкового алюмінію

Алюміній є одним із достатньо поширених елементів земної кори. Його сполуки у більшості малорозчинні, за винятком солей сильних кислот, нітриту та ацетату. Солі у розчині досить сильно гідролізують, що потрібно враховувати при проведенні кількісних визначень його вмісту. Нижче перераховані можливі об'єкти аналізу, що містять вказаний катіон.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
1	2	3	4
AlBr_3	Бромід алюмінію	266,69	Безбарвні розпливчасті кристали
$\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Бромід алюмінію гексагідрат	374,78	Безбарвні розпливчасті кристали
AlCl_3	Хлорид алюмінію	133,34	Білий, тригональної або моноклінної форми
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид алюмінію гексагідрат	241,43	Безбарвні розпливчасті кристали гексагональної форми
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Нітрат алюмінію нонагідрат	375,13	Безбарвні розпливчасті кристали ромбічної форми
Al_2O_3	Оксид алюмінію	101,96	Безбарвний, гексагональної

			або кубічної форми
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Гідроксид алюмінію	78	Білого кольору, моноклінної форми
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Сульфат алюмінію	342,15	Білий порошок
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Сульфат алюмінію нонагідрат	504,29	Безбарвний, моноклінної форми
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Сульфат алюмінію октадекагідрат	666,42	Безбарвний, моноклінної форми

Для кількісного визначення вмісту алюмінію використовують такі хімічні методи:

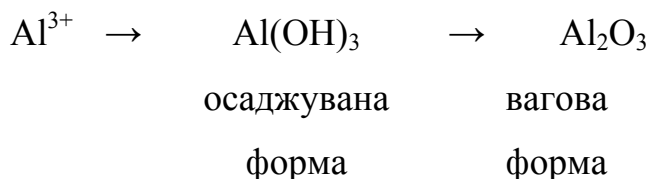
- Гравіметричний;
- Метод фторометрії.

Гравіметричне визначення Al^{3+} [9]

1. Принцип методу

Метод визначення Al^{3+} у вигляді вагової форми Al_2O_3 - один з найбільш поширених. Суть його полягає у тому, що до гарячого розчину солі алюмінію додають хлорид амонію NH_4Cl і осаджують Al^{3+} розчином аміаку. Надлишок розчину аміаку може частково розчинити осад амфотерного гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Тому Al^{3+} осаджують розведеним 2%-ним розчином аміаку, додаючи його по краплям (і тільки до появи слабкого запаху). Крім того, додають до розчину хлорид амонію. Щоб запобігти використанню надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, інколи до розчину додають індикатор - метиловий червоний і закінчують додавання аміаку при зміні забарвлення з червоного на жовте ($\text{pH} \approx 6,2$). Наявність в розчині хлориду амонію та нагрівання необхідні для того, щоб осад не

пептизувався. Осад також промивають гарячим розчином електроліту - коагулятора, інакше $\text{Al}(\text{OH})_3$ буде пептизуватися і проходити через фільтр.



Прожарювання проводять при температурі близько 1000°C .

2. Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Технохімічні та аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- 10 %-ний розчин NH_4Cl ;
- 2 %-ний водний розчин аміаку;
- індикатор метиловий червоний;
- 3 %-ний розчин NH_4NO_3 ;
- паперовий фільтр “червона” або “чорна” смужка;
- 2 н. розчин соляної кислоти HCl .

4. Порядок роботи:

Осадження. В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, розрахунок якої враховує, що $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфний осад, певну кількість розчину солі Al^{3+} (0,1 – 0,15 г Al), розчинити у дистильованій воді

чи іншому розчиннику, залежно від його природи. Розчин розбавити водою до 120-140 мл, додати 5 мл і нагріти майже до кипіння (90°C). Потім обережно осадити Al^{3+} 2% розчином аміаку, додаючи його по краплям (до появи слабкого запаху) і добре перемішуючи розчин. Для того щоб запобігти розчиненню амфотерного $\text{Al}(\text{OH})_3$, додати до розчину 1-2 краплі метилового червоного і потім прилити 2% NH_4OH до зміни забарвлення від однієї краплі. Закінчивши осадження, стакан з осадом витримати 3-5 хв. при слабкому нагріванні.

Фільтрування і промивання осаду. Для запобігання пептизації осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ його фільтрування й промивання провести при температурі близько 90°C . Для цього стакан з осадом потрібно постійно тримати на гарячій водяній бані. Для фільтрування потрібен обеззолений фільтр для аморфних осадів (“чорна” або “червона” смужка) діаметром 9 см.

Коли розчин над осадом просвітліє, декантувати його на фільтр, не скаламучуючи осад. Промити осад в стакані шляхом декантації, використовуючи як промивну рідину, розведений розчин електроліту - коагулятора (до 500 мл води додати 15 мл 3%-ного розчину NH_4NO_3 та 10-15 крапель 2 %-ного розчину аміаку). Промивання повторити 4-5 разів, наливаючи в стакан приблизно по 50 мл киплячої промивної рідини. Потім кількісно перенести осад на фільтр і продовжити промивати гарячою промивною рідиною до негативної реакції фільтрату на йони Cl^- (проба з AgNO_3 в присутності HNO_3).

Для перевірки повноти осадження Al^{3+} використати фільтрат після декантації розчину з осаду на фільтр. Додати до нього 5 крапель 2 н. HCl , нагріти до кипіння і додати по краплям 2% розчин аміаку до появи слабкого запаху. Якщо через 5 хв після цього розчин не помутніє, то повнота осадження досягнута.

Висушування і прожарювання. Фільтр з осадом висушити в повтіряному термостаті, перенести у зважений тигель, озолити фільтр і прожарити осад в муфельній печі. Потім тигель охолодити і зважити.

Процентний вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% Al_2O_3 = \frac{m(\text{прожареного осаду}) \cdot 100}{m(\text{наважки прожареного осаду})}$$

Визначення алюмінію методом фторометрії [13, с. 420]

Йони F^- у водних розчинах утворюють стійкі комплексні сполуки з йонами алюмінію, заліза, кремнію, урану та іншими. Фторид алюмінію розчинний у воді, але майже не дисоціює і не гідролізує, тоді як розчини, наприклад, $Al(NO_3)_3$ або $AlCl_3$ внаслідок гідролізу мають кислу реакцію по метиловому червоному. Такі розчини можна титрувати робочим розчином NaF . При цьому утворюється малодисоційований $Na_3[AlF_6]$ і у точці еквівалентності спостерігається перехід забарвлення метилового червоного.

Трилонометричне визначення Al^{3+}

1. Принцип методу

Йони Al^{3+} утворюють з трилоном Б стійкий комплекс ($K = 1,35 \cdot 10^{16}$) із співвідношенням компонентів 1:1. Титрування Al^{3+} проводять при $pH > 4,2$. Пряме титрування виконують у гарячих розчинах, оскільки аквакомплекси алюмінію кінетично інертні, і гідратна оболонка заміщується на трилон Б тільки при нагріванні. Краще використовувати обернене титрування. Надлишок трилону Б відтитровують сульфатом купруму(II) у присутності індикатору мурексиду.

2. Реактиви

- Трилон Б, 0,05 н. стандартний розчин;
- Сульфат купруму(II), 0,02 н. стандартний розчин;
- Ацетат амонію, 50% розчин;
- Індикатор, мурексид (суміш з $NaCl$ 1:100)

3.Порядок роботи

Наважку солі алюмінію 10-20 мг розчиняють у воді у мірній колбі на 50 мл. Аліквотну частину 10 мл відбирають піпеткою і вносять у колбу для титрування. Із бюретки додають 10 мл розчину трилону Б і розбавляють водою до 50 мл. До утвореного розчину додають 5 мл розчину ацетату амонію (титрований розчин має рН 5-6), нагрівають до утворення пари протягом 5 хвилин, охолоджують, додають на кінчику шпателя 20-30 мг мурексиду і титрують розчином сульфату купруму (II) до зміни забарвлення розчину із фіолетового на зелено-жовте, стійке не менше 30 с.

Відсотковий вміст алюмінію у перерахунку на Al_2O_3 обчислюють за формулою:

$$\% Al_2O_3 = \frac{(N_{тр} \cdot V_{тр} - N_{CuSO_4} \cdot V_{CuSO_4}) E(Al_2O_3) V_{колби} \cdot 100\% / m_{солі} V_{піпетки} 1000,}{}$$

де: $N_{тр}$ – нормальність трилону Б, г-екв/л;

$V_{тр}$ - об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N_{CuSO_4} – нормальність розчину сульфату купруму (II), г-екв/л;

V_{CuSO_4} –об'єм розчину сульфату купруму (II), витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

$E(Al_2O_3)$ – еквівалентна маса алюмінію,

$E(Al_2O_3) = M(Al_2O_3)/2 = 50,98$ г/г-екв;

$V_{колби}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{солі}$ – наважка солі, г;

$V_{піпетки}$ – об'єм піпетки, мл.

Методи визначення залишкового заліза

Значні кількості заліза надходять з підземним стоком та стічними водами підприємств металургійної, металообробної, текстильної, лакофарбової промисловості та з сільськогосподарськими стоками.

У деяких стічних водах залізо знаходиться у дуже великих концентраціях, наприклад, у стічних водах травильних цехів, виробництва солей заліза, у стічних водах цехів фарбування тканин. У великих кількостях знаходиться залізо у шахтних водах, а у малих концентраціях присутнє у всіх стічних водах.

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 представлене сполуками, що знаходяться в йонній формі, у вигляді гідроксокомплексів та комплексів з розчиненими неорганічними та органічними речовинами приводних вод.

У результаті хімічного і біохімічного (за участю залізобактерій) окислення Fe^{2+} переходить у Fe^{3+} , яке в процесі гідролізу випадає в осад у вигляді змішаних оксидів-гідроксидів, наприклад, $\text{FeO}(\text{OH})$. Для Fe^{3+} характерна схильність до утворення гідроксокомплексів 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 окисно-відновного потенціалу, в цілому визначаючи стан системи $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}^-$. Колоїдна форма сполук заліза найменш досліджена, вона представлена, напевно, частинками $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та комплексними сполуками заліза з органічними лігандами.

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 (гомותרмія) супроводжується окисленням Fe(II) в Fe(III) з утворенням осаду Fe(OH)₃.

Вміст заліза у воді вище 1-2 мг/дм³ значно погіршує органолептичні властивості води.

У процесі взаємодії з мінеральними та органічними речовинами, що містяться у стічних водах, утворюються складні комплекси сполук заліза, які знаходяться у воді в колоїдному стані внаслідок пептизації гідроксиду заліза органічними речовинами, у вигляді комплексних сполук з неорганічними і органічними лігандами, у різних суспендированих у воді твердих частинках. Фазові рівноваги сполук заліза залежать від хімічного складу води, рН середовища, окисно-відновного потенціалу та від температури.

Найвищі концентрації заліза спостерігаються у водах з низьким значенням рН (до декількох десятків та сотень міліграмів в літрі).

При рН > 3,5 залізо (III) може бути у водній фазі тільки у виді комплексів, а при рН > 8 основною формою є Fe(OH)₃, не може існувати у розчині у вигляді вільних йонів, що не зв'язані у комплекс. Залізо (II) достатньо стійке у водному розчині тільки у сильноокислому середовищі.

Таким чином, точні результати вмісту заліза можуть бути отримані тільки при визначенні сумарної кількості заліза у всіх його формах. Окреме визначення розчинного і нерозчинного заліза, а також заліза (II) і також заліза (III) дає менш достовірні результати.

Найбільш доступними та ефективними методами видалення заліза із води є :

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 Birn, 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 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.

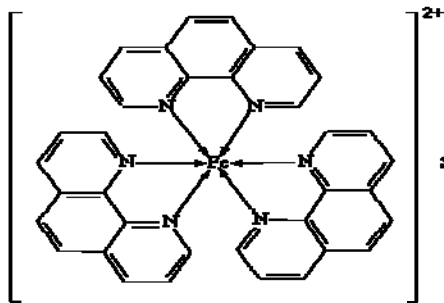
Йонні форми заліза на рівні ГДК визначають фотометрично з тіоціанатом, сульфосаліциловою кислотою та 1,10-фенантроліном. Залежно від мети дослідження визначають окремо розчинені форми двовалентного та тривалентного заліза або загальний вміст розчиненого заліза та того, що входить до складу завислих частинок.

Методи визначення цих форм заліза відрізняються тільки додатковими операціями переведення його 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 см³ розчину ацетату натрію (68 г CH₃COONa·3H₂O у 500 см³ води) і 25 см³ розчину оцтової кислоти (166,7 см³ льодяної CH₃COOH у 500 см³ води) на 1 см³ проби.

Результати визначення загального вмісту заліза виражають у мг Fe/дм³, а при аналізі йонних форм - у ммоль/см³ Fe²⁺ або Fe³⁺ відповідно.

6. **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. 4.3).



Йони заліза (III) з цим реактивом утворюють сполуку, яка не заважає фотометричній реакції з іонами заліза (II).

Рис. 4.3 – Комплексна сполука Fe(II) з 1,10 фенантроліном, забарвлена у водному розчині у червоний колір.

Межа визначення становить 0,13-0,15 мг/дм³. 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 йонами Fe²⁺ 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/дм³.

7. Визначення розчиненого заліза (II). Відібрану пробу води швидко фільтрують через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм, додають 2 см³ концентрованої хлоридної кислоти на 100 см³ 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 см³ або меншого об'єму проби, яка містить не більше 0,15 мг Fe(II), додають 1 см³ 0,28%-го водного розчину 1,10-фенантроліну і по краплях концентрованої розчин аміаку до рН 3-4 (контроль за допомогою універсального індикаторного паперу). Суміш переносять у мірну колбу на 50 см³, 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 см³ наливають 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 см³ стандартного розчину солі заліза (II) концентрацією 0,01 мг Fe/см³ 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/дм³ (C_x) обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

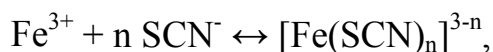
де а – кількість заліза (II), знайдена за градууювальним графіком, мг;
v – об'єм проби, см³.

8. 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 см³. Якщо проба каламутна, її фільтрують і охолоджують до кімнатної температури. Приливають 1 см³ 10%-ного розчину гідроксиламіну, дистильовану воду до 50 см³ 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).

9. Фотометричне визначення вмісту залишкового заліза з тіоціанатом

Усі форми заліза у нефільтрованій пробі води розчиняють і окисленням переводять в 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 мг/дм³. Тіоціанатні комплекси заліза (III) нестійкі і тому інтенсивність їх забарвлення залежить від концентрації йонів SCN^- . Через те при побудові градууювального графіка та визначенні заліза треба точно дотримуватися однакової концентрації тіоціанат-йонів. Чутливість методу становить 0,05 мг Fe/дм³.

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 см³ проби води випарюють з 1 мл концентрованої сульфатної і 1 мл концентрованої нітратної кислот до появи густих білих парів (у випарювальній чашці). Пробу переносять у мірну колбу на 50 см³, доводять до мітки дистильованою водою і аналізують, як вказано нижче.

Методика визначення. У колбу на 200 см³ переносять 50 см³ добре перемішаної проби води (з мірної колби). Додають 2,5 см³ розбавленої сульфатної кислоти (1:2), 2,5 см³ 0,02 М розчину перманганату калію і кип'ячать суміш протягом 3-5 хв., поки не випарується біля 5 см³ 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 см³. Потім приливають 2,5 см³ хлоридної кислоти

(1:1) і перемішують, додають 5 см³ 20%-ного розчину тіоціанату амонію чи калію, знову перемішують і одразу ж вимірюють оптичну густину при 500 нм. Вводять поправку на оптичну густину холостої проби, яку готують таким же чином, але з дистильованою водою, і за градувальним графіком знаходять вміст заліза.

Для побудови градувального графіку у ряд колб для кип'ятіння вносять 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 см³ стандартного розчину солі заліза (III) з концентрацією 0,005 мг Fe/см³ і доводять об'єм до 50 см³ дистильованою водою. Далі роблять так, як описано вище. Віднімають оптичну густину холостого розчину і будують градувальний графік.

Концентрацію заліза, мг/дм³ (C_x) обчислюють за формулою:

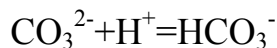
$$C_x = \frac{a \cdot 50}{v},$$

де а – кількість заліза, знайдена за градувальним графіком, мг/дм³;

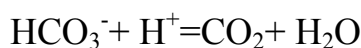
v – об'єм проби, см³.

4.3.3. Визначення загальної лужності

Загальна лужність води обумовлена присутністю іонів OH⁻, CO₃²⁻ та HCO₃⁻. Іони OH⁻ та CO₃²⁻ титруються соляною кислотою у присутності індикатора фенолфталеїну до рН 8,3. При цьому відбуваються наступні процеси:



Іони HCO₃⁻ титруються соляною кислотою у присутності індикатора метилового оранжевого до рН 3,6:



Так як у реакції нейтралізації іонів водню, які видаляються при гідролізі, приймають участь іони OH⁻, CO₃²⁻ та HCO₃⁻, то у роботі визначається загальна лужність по метилоранжу.

До 50 см³ води додають 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують 0,05Н розчином соляної кислоти до знебарвлення. Потім додають 2-3 краплі розчину метилоранжу і титрують 0,05Н розчином соляної кислоти до переходу кольору від жовтого до рожевого. Загальну лужність води визначають за формулою:

$$L_{\text{заг}} = (N \cdot V_1 \cdot 1000) / V_2, \text{ мг-екв/дм}^3$$

де: V_1 - об'єм 0,05Н розчину соляної кислоти, який пішов на титрування, см³;

V_2 - об'єм проби, см³;

N - нормальність розчину соляної кислоти.

4.4. Лабораторна робота №4. Дослідження процесів очищення води методом флотації

Мета роботи: ознайомлення з основними закономірностями процесів очищення стічних вод методом пінного фракціонування та пінної флотації.

Метод флотації (англ. - плавучість) заснований на різній здатності прилипання частинок до поверхні розподілу двох фаз - вода та повітря і вода та тверда речовина (наприклад, нерозчинні частинки). Через воду пропускають повітря у вигляді дрібних бульбашок, до поверхні яких прилипають тверді частинки, нафтопродукти і спливають на поверхню, де їх збирають спеціальними пристроями.

Флотаційне очищення води засновано на вилученні з неї грубо-, дрібнодисперсних колоїдних та розчинених забруднень бульбашками різних газів (повітрям, киснем, вуглекислим газом, азотом та інш.).

Концентрування забруднень на поверхні бульбашок відбувається в результаті процесів адсорбції, у випадку видалення розчинених речовин або адгезії, у випадку видалення диспергованих домішок.

У літературі всі процеси, пов'язані з видаленням речовин з розчинів адсорбцією або прилипанням до бульбашок газу, отримали назву адсорбційної бульбашкової сепарації. Розмаїття методів бульбашкової сепарації частіше за все призводить до плутанини в термінології, тому у 1967 році п'ятьма відомими дослідниками в цій галузі Каргеном, Грівсом, Лемнихом, Рубіном та Себбом з метою систематизації запропонована класифікаційна схема (рис. 4.4).

У процесах очищення стічних вод переважно використовуються ефекти пінного фракціонування та пінної флотації, що пов'язані з переходом розчинених, колоїдних та диспергованих речовин у пінний шар, який стабілізований поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Термін "*пінне фракціонування*" використовується у тих випадках, коли при барботуванні повітря крізь розчин в піну переходить тільки сама ПАР, тобто відбувається очищення від ПАР.

Термін "*пінна флотація*" використовується в тих випадках, коли ПАР спеціально додається в розчини для покращення процесів видалення забруднень та стабілізації піни.

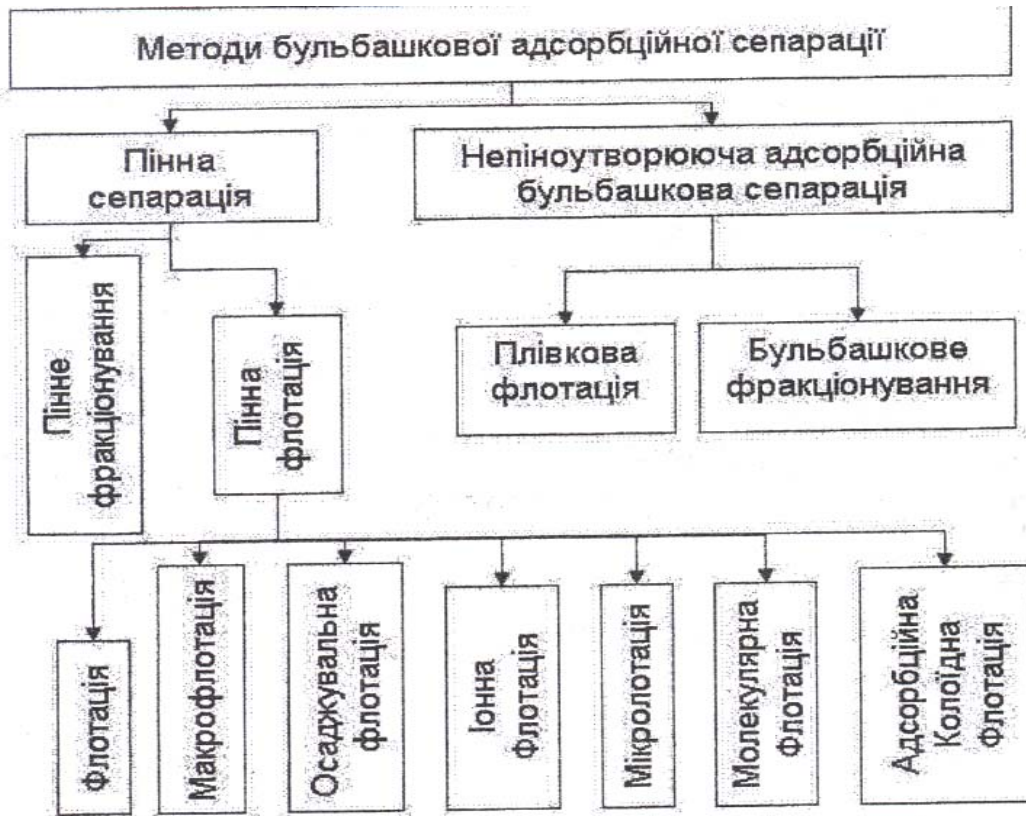


Рис. 4.4. Методи бульбашкової адсорбційної сепарації

Для опису процесів флотаційного вилучення розчинених речовин користуються рівняння ізотерми адсорбції Гібса, що зв'язує надлишковий вміст ПАР на межі розділу рідина-газ по відношенню до вмісту в об'ємі розчину та зменшення поверхневого натягу на межі розділу розчин-газ:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\tau}{dC} \quad (4.1)$$

де: Γ - надлишковий вміст ПАР на межі розділу розчин-газ;

C - рівноважна (залишкова) концентрація ПАР в розчині, мг/дм³;

τ - поверхневий натяг, Н/м;

R - газова незмінна стала, Дж/моль град;

T - абсолютна температура, °С.

Швидкість флотації часток молекулярного ступеню дисперсності описується одним з двох наведених нижче рівнянь (6.2, 6.3):

$$a = Kt \quad (4.2)$$

$$\lg(100 - a) = 2 - \frac{Kt}{2,303} \quad (4.3)$$

де: a - ступінь вилучення речовини, %;

t - час процесу флотації, хв;

K - константа швидкості переходу розчиненої речовини на межу розділу фаз "газ - рідина", хв^{-1} .

Рівняння (4.2) справедливе в тому випадку, коли час перебування бульбашок в розчині достатній для утворення на їх поверхні насиченого адсорбційного шару розчиненої речовини, а рівняння (4.3) коли час перебування бульбашок у розчині недостатнє для утворення насиченого адсорбційного шару.

Кінетика процесу флотаційного видалення часток колоїдного ступеню дисперсності може бути також описана рівнянням (4.3) з вірогідністю 0,95.

Для опису процесу флотації часток грубого ступеню дисперсності користуються рівнянням:

$$g = G(1 - e^{-Kt}) \quad (4.4),$$

g - кількість виділеної речовини в процесі флотації, г;

G - початкова кількість речовини, г;

K - константа швидкості флотації, $1/\text{хв}$;

t - час флотації, хв.

ПРИЛАДИ, ОБЛАДНАННЯ, РЕАКТИВИ ТА МАТЕРІАЛИ

Прилади, обладнання

1. Компресор.
2. Фотоколориметр КФК 2.
3. Ротаметр.
4. Флотаційна установка.

5. Пориста перегородка з розміром пор 100 мкм.
6. Хімічний посуд.

Реактиви та матеріали

1. Розчин сульфоолу.
2. Барвники (прямий блакитний, метиленовий синій).

Схема експериментальної установки

Схема експериментальної установки приведена на рис. 4.5.

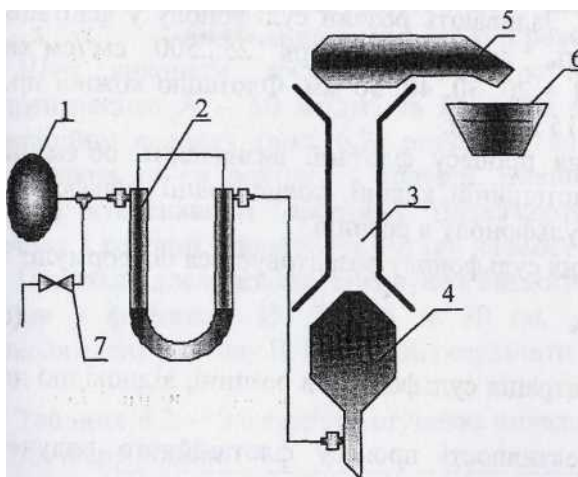


Рис. 4.5. Експериментальна флотаційна установка,

- де: 1 - джерело стисненого повітря;
 2 - ротаметр;
 3 - флотаційна колона;
 4 - з'йомні пористі перегородки;
 5 - піноприймач;
 6 - ємкість для збору піни;
 7 - подвійник з зажимом.

ПОРЯДОК І РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Пінне фракціонування

Як об'єкт дослідів використовується сульфолол (змочувач, який є сумішшю ізомерів дибутилнафталінсульфоїкислоти, що містить у вигляді домішок до 36 % Na_2SO_4 та 3 - 4 % NaCl).

Для виконання роботи збирається установка як показано на рис. 4.5.

Визначення залежності ступеня вилучення сульфололу та ступеня переходу розчину в піну від загальної витрати повітря при різному ступені барботажу.

Для виконання роботи готують 1 дм^3 розчину сульфололу з концентрацією 50... 70 мг/дм^3 або некалі з концентрацією 150...200 мг/дм^3 . Включають компресор і подають повітря у флотаційну колонку. Заливають розчин сульфололу у флотаційну колонку і флотують, подаючи повітря 25...500 $\text{см}^3/\text{см}^2$ хв з перепадом тиску $\Delta H = 20, 30, 40, 50$ мм. Флотацію кожної проби проводять протягом 15 хвилин.

Після завершення процесу флотації визначають об'єм піни, об'єм розчину у флотаційній колоні, концентрації сульфололу в піні, концентрацію сульфололу у розчині.

Ступінь вилучення сульфололу розраховується по формулі:

$$a = \frac{(C_p^0 - C_p)}{C_p^0} \cdot 100\%$$

C_p^0 і C_p - концентрація сульфололу в розчині, відповідно до та після флотації.

Для оцінки ефективності процесу флотаційного вилучення ПАР, окрім ступеня вилучення, розраховують ступінь переходу розчину в піну β .

$$\beta = \frac{(V_p^0 - V_p)}{V_p^0} \cdot 100\%$$

V_p^0 і V_p - об'єм розчину в колонці відповідно до та після флотації.

Табл. 4.1 - Залежність ступеня вилучення ПАР та ступеня переходу розчину в піну від витрати повітря.

Перепад тиску у ротаметрі, ΔH , мм	Ступінь барботажу, $\text{см}^3/\text{см}^2\text{хв}$	Ступінь вилучення сульфанолу з розчину, α , %	Ступінь переходу розчину в піну β , %

За отриманими даними будують графіки залежності ступеню вилучення сульфанолу та ступінь переходу розчину в піну від загальної витрати повітря $\alpha = f(\Delta H)$, $\beta = f(\Delta H)$.

Величини, що входять до рівнянь (6.5) та (6.6), зв'язані між собою рівнянням матеріального балансу (6.7):

$$V_p^0 C_p^0 = V_p C_p + V_n C_n$$

Де V_n і C_n - об'єм рідини, що перейшла в піну (см^3), та концентрація ПАР в цій рідині, ($\text{мг}/\text{дм}^3$) +

Визначення впливу висоти шару рідини на ступінь вилучення сульфанолу з розчину

Щоб виконати дослід, готують розчини сульфанолу з концентрацією А - $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ та В - $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Заливають у флотаційну колонку (рис. 6.2) розчин А висотою шару 10 см. Визначають об'єм розчину у колонці. Виконують флотацію при заданій інтенсивності барботажу. Визначають залишковий об'єм розчину у колонці. Аналізують розчин на вміст сульфанолу.

Подальші дослідження виконують аналогічно при висоті шару рідини у флотаторі 15, 20, 25 та 30 см. Аналогічні досліді проводять для розчину В. Отримані результати зводять у табл. 6.2.

Таблиця 4.2 - Залежність ступеню видалення сульфанолу

від висоти шару рідини

Висота шару рідини, см'		10	15	20	25
Залишкова концентрація сульфонолу, мг/дм ³	Розчин А				
	Розчин В				

Розраховують ступінь вилучення ПАР (α) та ступінь переходу розчину у піну (β) за формулами. Будують графіки залежності вилучення ПАР (α) від висоти шару рідини в колонці (h) для розчинів А та В: $\alpha=f(h)$.

Кінетика дослідження вилучення поверхнево-активних речовин.

Дослідження проводять з розчином, що використовувався і в першій частині досліджень. Включають компресор і подають повітря у флотаційну колонку з заданою витратою. У колонку заливають пробу, об'ємом 150 см³. Визначають об'єм піни та концентрацію ПАР в розчині кожні 30 секунд хвилин протягом 10 хвилин.

Розраховують за формулою ступінь вилучення ПАР (α) та ступінь переходу розчину в піну (β) для кожних 30 секунд. Будують графік залежності ступінь вилучення ПАР (α) та ступінь переходу розчину в піну (β) як функція часу флотації, $\alpha =f(T)$ Для визначення константи швидкості процесу флотації при даних вище параметрах користуються рівнянням.

Змінна $\lg(100 - \alpha)$ знаходиться у лінійній залежності від часу флотації, а величина $K/2,303$ дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, що відображає залежність між $\lg(100 - \alpha)$ і t . Побудувавши графік залежності $\lg(100 - \alpha)$ від t для розчину, визначають t_{ga} та розраховують K .

Пінна флотація.

Визначення залежності ступеня вилучення барвника від дози поверхнево-активних речовин

Готують розчин метиленового синього, об'ємом 2 дм³, з концентрацією 50... 100 мг/дм³. Для піноутворення в кожен колбу, об'ємом 150 см³, додають розчин сульфонулу. Концентрація сульфонулу в кожній пробі становить 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 мг/дм³. Включають компресор і подають повітря із заданою витратою (АН=20...40) у флотаційну колонку. Заливають кожен пробу по черзі у флотаційну колонку і флотують протягом 15 хвилин.

Після завершення процесу флотації визначають об'єм піни, об'єм розчину, концентрацію барвника у розчині, концентрацію барвника у піні. Концентрацію барвника визначають спектрофотометричним методом.

За отриманими даними розраховують ступінь вилучення барвника α (6.5) та ступінь переходу розчину в піну β (6.6).

Результати розрахунків зводяться в табл. 4.3.

Табл. 4.3 - Залежність ступеня вилучення барвника та ступеня переходу розчину в піну від дози сульфонулу

Концентрація сульфонулу, мг/дм	Ступінь вилучення барвника з розчину, α , %	Ступінь переходу розчину в піну, β , %

За отриманими даними будують графіки залежності ступеню вилучення барвника та ступінь переходу розчину в піну від загальної витрати повітря $\alpha=f(D_c)$, $\beta=f(D_c)$.

Величини, що входять до рівнянь, зв'язані між собою рівнянням матеріального балансу:

$$V_p^0 C_p^0 = V_p C_p + V_n C_n$$

Де V_n і C_n - об'єм рідини, що перейшла в піну (см^3), та концентрація барвника в цій рідині, (мг/дм^3).

Кінетика дослідження вилучення барвника

Дослідження проводять з розчином, що використовувався і у першій частині досліджень. Доза сульфону відповідає оптимальній дозі, що була визначена в попередньому дослідженні.

Включають компресор і подають повітря у флотаційну колону з заданою витратою. У колону заливають пробу, об'ємом 150 см^3 . Визначають об'єм піни та концентрацію барвника в розчині кожні 30 секунд хвилин протягом 10 хвилин.

Розраховують за формулою ступінь вилучення ПАР (α) та ступінь переходу розчину в піну (β) для кожних 30 секунд. Будують графік залежності ступінь вилучення ПАР (α) та ступінь переходу розчину в піну (β) як функція часу флотації, $\alpha = f(t)$ та $\beta = f(t)$.

Для визначення константи швидкості процесу флотації при даних вище параметрах користуються рівнянням.

Змінна $\lg(100 - \alpha)$ знаходиться у лінійній залежності від часу флотації, а величина $K/2,303$ дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, що відображає залежність між $\lg(100 - \alpha)$ і t . Побудував графік залежності $\lg(100 - \alpha)$ від t для розчину, визначають $\text{tg } \alpha$ та розраховують K .

Визначення концентрації аніоноактивних поверхнево-активних речовин

Суть методу

Метод базується на тому, що аніоноактивні ПАР утворюють з метиленовим синім комплексні асоціати, розчинні в хлороформі з утворенням синіх розчинів. Сам метиленовий синій в хлороформі не розчиняється.

Реактиви

Фосфатний буферний розчин. Розчиняють 10 г двозаміщеного фосфату натрію (зневодненого) «чда» в дистильованій воді, доводять рН розчину до 10, загальний об'єм доводять до 1 дм³ та перемішують.

Нейтральний розчин метиленового синього. Розчиняють 0,35 г метиленового синього в дистильованій воді. Загальний об'єм доводять до 1 дм³.

Кислий розчин метиленового синього. Розчиняють 0,35 г метиленового синього в 500 см³ дистильованої води, додають 65 см³ концентрованої сірчаної кислоти "чда" і доводять дистильованою водою загальний об'єм до 1 дм³, перемішують.

Хлороформ "чда". Стандартний розчин.

ПАР, що визначається, (сульфонал та інш.). Розчиняють 0,1г ПАР в дистильованій воді. Загальний об'єм доводять до 1 дм³ та перемішують. Відібравши 10 см³ розчину, розводять його дистильованою водою до 100 см³. У 1 см³ отриманого розбавленого розчину міститься 0,01 мг миючої речовини.

Порядок виконання роботи

Відбирають 5 см³ води, що аналізується. Пробу розводять дистильованою водою до 100 см³, розміщують у ділильну лійку місткістю 200...250 см³, додають 100 см³ фосфатного буферного розчину, 5 см³ нейтрального розчину метиленового синього та 15 см³ хлороформу.

Обережно струшують 1 хв та дають постояти 1 хв для розшарування рідини. Потім зливають шар хлороформу в іншу таку саму ділильну лійку, в яку розміщують 110 см³ дистильованої води та 5 см³ кислого розчину метиленового синього. Вміст другої лійки струшують також, як і першої, дають рідині розшаруватися. Зливають нижній шар хлороформу через маленьку лійку, де розміщують насичений хлороформом тампон вати, в мірну колбу місткістю 50 см³.

В першу лійку наливають ще 10 см^3 хлороформу та повторюють описані вище операції. Екстракцію проводять ще раз порцією хлороформу 10 см^3 та 5 см^3 . Усього в мірній колбі повинно зібратися близько 40 см^3 хлороформних екстрактів. Доводять вміст колби до позначки хлороформом та перемішують. Забарвлений хлороформний розчин переносять в кювету фотометра товщиною шару 30мм та вимірюють оптичну густину, заливши в другу кювету розчин холостого досліду. Вимір проводять при $\lambda = 650 \text{ нм}$.

Концентрації ПАР знаходять за калібрувальним графіком, для побудови якого відбирають порції 2; 5; 10; ...30 см^3 стандартного розчину ПАР, розводять кожну порцію водою до 100 см^3 та проводять визначення концентрації як приведено вище.

4.5. Лабораторна робота №5. Визначення складу і властивостей осадів стічних вод.

Відомо, що у стічній мережі великих міст з розвиненою промисловістю потрапляють гетерофазні водні композиції, до складу яких в іонних, молекулярних та комплексних формах і колоїдному стані входить велика кількість компонентів — продуктів життєдіяльності та багатопрофільного господарювання населення.

Очищення стічних вод такого роду супроводжується накопиченням на очисних спорудах осадів з початковою вологістю 97—98% у кількості, яка сягає 0,5—1,0 % об'єму стічних вод, що були піддані очищенню. Загалом протягом року в перерахунку на суху речовину із стічних вод міста з 500-тисячним населенням вилучається в середньому близько 15000 т осадів. Зважаючи на те, що в Україні обсяг стічних вод може становити 10,5 млн. м^3 на добу, йдеться про щорічну акумуляцію сполук азоту, фосфору, калію, а також значної кількості біологічно активних речовин.

Осади стічних вод (ОСВ) як потенційні органічні добрива, збагачені основними елементами мінерального живлення, давно привертають увагу

практиків, але наявність в них патогенної мікрофлори, яєць гельмінтів, поверхнево-активних речовин, а також важких металів, зумовили ряд проблем, вирішення яких відкриває перспективу залучення їх до масштабного виробництва високоефективних поживних композицій багатocільового призначення: утилізація відходів, дотримання екобезпеки, технічне рослинництво, сільськогосподарське виробництво, ландшафтна інженерія, адекватне врахування можливих техногенних порушень структури потоків біогенних речовин.

Просте витримування збагаченого вологою осаду на відкритих мулових майданчиках дає лише можливість транспортувати підсушений осад до місць складування на території очисних споруд або у відвали, на полігони твердих побутових відходів, площа яких обмежена і з часом, при накопиченні значних мас, виникає необхідність її розширення шляхом відчуження нових земельних ділянок, що, в свою чергу, потребує вжиття заходів з метою запобігання забрудненню компонентів оточуючого середовища (повітря, поверхневі та підземні води, ґрунти). До того ж тривале відкрите зберігання ОСВ супроводжується значними втратами основних елементів живлення рослин.

Фахівці все більше схиляються до переробки та застосування ОСВ в сільськогосподарському виробництві, хоча є й інші підходи, що полягають у похованні ОСВ у складках земної кори або їх спалюванні. Досвід більшості країн світу, де майже 70% ОСВ безпосередньо використовуються як добриво, свідчить, що внаслідок невідповідності властивостей, форм існування цінних складових оптимальним параметрам процесів живлення рослин, ОСВ не повною мірою відповідають агротехнічним вимогам.

Таким чином, немає підстав розглядати ОСВ як органомінеральне добриво в повному розумінні цього слова. Це, насамперед, зумовлено наявністю токсинів, вміст і властивості яких характеризуються великим інтервалом варіабельності внаслідок впливу ряду факторів: промислової та

соціальної інфраструктури конкретного міста, особливостей ґрунтів та кліматичних умов територіального осередку. Така невизначеність щодо складу ОСВ, коли гостро постає питання санітарно-гігієнічного ризику, вирішення якого потребує врахування особливостей кожної партії ОСВ і налагодження постійного хімічного та бактеріологічного контролю ґрунтів і вирощуваної рослинної продукції за широким спектром інгредієнтів, що можна здійснити, здебільшого, в спеціально обладнаних лабораторіях. Залучення результатів аналітичних вимірювань необхідне для періодичного коригування норм внесення кожного типу ОСВ на певні поля сівозміни з метою запобігання накопиченню шкідливих речовин в орному шарі ґрунту, врахування дисбалансу поживних речовин та введення технологічних змін, призначених оптимізувати фізико-хімічні властивості і гранулометричний склад композицій ОСВ, що формуються. Тому пряме застосування ОСВ як добрива без попередньої обробки, взагалі неможливе.

Відбір проб мулових відкладів здійснюють на мулових картах і відвалах, розташованих на території очисних споруд, полях, які удобрювались ОСВ раніше, а також на сільгоспугіддях, розташованих за межами міст. Всі проби відбирають у 3-х повтореннях за ГОСТ 12071-84.

Маса відібраних проб становить 4—5 кг. Проби поміщають у поліетиленові пакети і відправляють для аналізу в стаціонарну лабораторію. Перед аналізом проби осереднювались ретельним перемішуванням і квартуванням.

4.5.1. Визначення зольності

Мета цього визначення - отримати найкраще уявлення про вміст нелетких неорганічних речовин у пробі (в мг/л), оскільки при прожарюванні органічні речовини видаляються, а неорганічні залишаються. Однак такий поділ не зовсім точний. Разом з органічними речовинами при прожарюванні видаляються CO_2 з карбонатів, кристалізаційна вода, що залишилася після висушування залишку, всі

амонійні солі. Частково, з виділенням газоподібних продуктів, можуть розкластися і інші неорганічні речовини. З іншого боку, частина органічних речовин, які здатні бути летючими з водяною парою, зникнуть ще при висушуванні осаду, і тому не будуть тут враховані.

Хід визначення. У прокалену, охолоджену і зважену фарфорову або кварцеву чашку поміщають 50 – 250 мл стічної води, що аналізується, яку попередньо профільтрували. Воду випаровують на водяній бані досуха. Потім чашку із залишком переносять у сушильну шафу і висушують при 103-105 С до постійної маси.

Чашку із сухим залишком поміщають у муфельну піч, попередньо розігріту до 575-600°С, і прокалюють 15-20 хв. Дають охолонути спочатку трохи на повітрі, потім в ексікаторі. Після повного охолодження чашку із залишком зважують. Прожарювання повторюють до досягнення постійної маси. Розраховують результат за формулою:

$$x = [a - b]1000/V$$

де: a – маса чашки із сухим залишком;

b – маса пустої чашки;

V – об'єм стічної води, що аналізується, мл.

4.5.2. Визначення гранулометричного складу осадів

Гранулометричний склад досліджуваних зразків визначали методом водного змутнення (за Сабаніним). Аналітичні роботи виконували після підсушування проби при 105—110°С до постійної ваги.

Водовіддача осадів багато в чому залежить від розміру частинок їх твердої фази. Чим більше розміри частинок твердої фази, тим краще водовіддача суспензій. Для аналізу складу твердої фази органічних і органомінеральних осадів виконують мокрий ситовий аналіз, який здійснюють фракціонуванням осаду з добавкою чистої водопровідної води.

За даними визначення будують графік залежності сумарного вмісту частинок в осаді від їх розміру, який має вигляд, представлений на рис. 4.1.

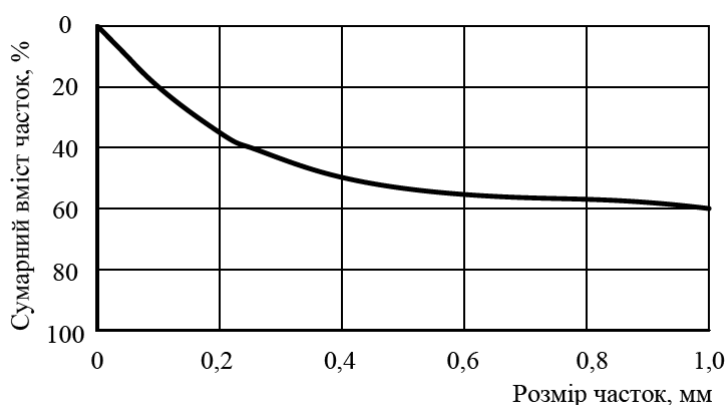


Рис 4.6. Залежність сумарного вмісту частинок в осаді від їх розміру.

4.5.3. Визначення загального вмісту органічної речовини

Одним з основних показників, який характеризує компостовану масу як живильне середовище для росту і розвитку мезо- та термофільної мікрофлори у процесі біотермічної деструкції органічного комплексу компостних компонентів і використовується як критерій при контролі та регулюванні процесу компостування і якості кінцевого продукту є загальний вміст у зазначених субстратах органічних речовин.

Як відомо, біотермічний розклад компостної суміші вже на початковому етапі компостування, який характеризується наростанням температури до 25—35°C протягом 2—10 діб і витратою від 5 до 15% органічної речовини (в розрахунку на абсолютно суху речовину), супроводжується адекватним виділенням деяких газоподібних продуктів, зокрема вуглекислого газу (CO₂). Під час другої фази компостування, яка відзначається високими (до 60—75°C) і досить стабільними температурами протягом періоду, що може тривати від 5—10 діб до 3—4 тижнів, а інколи і декількох місяців, відбувається різка інтенсифікація процесів деструкції органіки компостної суміші (витрати органічної речовини можуть досягти 15—30%) і, відповідно, різке зростання кількості

та інтенсивності виділення вуглекислого газу. На завершальному етапі процеси біотермічного розкладу дещо сповільнюються або стабілізуються, інколи майже припиняються, що зумовлює відповідні зміни в утворенні і виділенні CO_2 і якісному складі газового середовища в товщі компостованої маси або готового компосту.

Таким чином, вміст CO_2 у цьому середовищі і його динаміка протягом процесу компостування, тобто показники, які можна досить оперативно і надійно контролювати сучасними хіміко-аналітичними і інструментальними методами, практично адекватно характеризують режим і глибину деструкції та мінералізації органічних речовин компостної суміші, в тому числі таких стійких її компонентів як целюлоза, геміцелюлоза, клітковина, лігнін тощо, Тому контроль цих показників під час отримання компосту дає змогу оцінити інтенсивність і тривалість даного процесу, вплинути (у разі потреби) на ступінь розкладу органічного комплексу компостованої маси (шляхом внесення відповідних коректив у режим формування компостного бурта і його окремих шарів, періоди їх укладання і проміжки між ними, розміри і висоту буртів тощо) і досить точно визначити час, коли процеси біодеструкції досягають такого етапу, на якому компост можна вважати повністю "дозрілим".

Організація спостережень і відбирання проб. Відбирання проб газової суміші, що утворюється у товщі компостованої маси, для подальшого визначення CO_2 здійснюється після перебивання компостної суміші (рисунок 7.3) або укладання змішувачем-аератором (рисунок 7.2) щонайменше трьох шарів цієї суміші по одній вертикалі, опущеній через середину переміщеного на протилежну грань бурта або вершину укладеного шару на кожному з трьох поперечних перерізів, по яких здійснюється аналітичний контроль попередніх показників (вологості та рН), з глибини, що дорівнює половині висоти кожної вертикалі. Спостереження на вказаних вертикалях і глибинах здійснюються протягом

всього періоду компостування з постійною частотою випробувань (один раз у 4—5 діб).

У зв'язку з цим відбирання проб на даних пунктах спостережень доцільно здійснювати за допомогою постійно встановлених газовідвідних трубок. Найбільш придатними для цього є латунні, мідні та інші стійкі до агресивного впливу компостної суміші трубки з внутрішнім діаметром 3—5 мм. До нижнього кінця такої трубки приєднується фланець, який буде утримувати її у товщі бурта на постійній глибині. На цьому ж кінці просвердлюється декілька отворів, які захищаються від забруднення і забивання короткою зовнішньою скляною трубкою, заповненою скляною ватою або закритою захисною металевією сіткою (рис. 7.4).

Відбірну трубку встановлюють у свердловину, пробурену ґрунтовим буром на необхідну глибину (див. вище). Після цього свердловину засипають компостною сумішшю у тому ж порядку, в якому вона була вийнята при бурінні. Верхній кінець трубки після встановлення її на місце випробування повинен виступати на 20—30 см над поверхнею бурта. Він закривається гумовою пробкою. Для відбирання проби внутрішньокмпостної газової суміші до трубки за допомогою гумового шланга приєднують пристрій-приймач відібраного газу. Перед взяттям проби газовідвідну систему за допомогою всмоктувального насосу промивають досліджуваною газовою сумішшю, об'єм якої повинен дорівнювати об'єму газовідвідної системи.

Подальші операції, пов'язані з відбиранням проб, залежать від способу і методів, якими буде визначатися вміст CO_2 на завершальному етапі випробування. Для практичного використання рекомендуються методи титриметричного або газохроматографічного аналізу.

У першому випадку з трубки (після її промивання) пробу відбирають за допомогою газової піпетки з відомим об'ємом або поглинальних пробірок різних конструкцій (через такі пробірки пропускають, як правило, 150—200 cm^3 випробуваного газу). При газохроматографічному

закінченні аналізу пробу відбирають за допомогою градуйованого хроматографічного шприца безпосередньо з газовідвідної трубки або заповненої пробою газової піпетки.

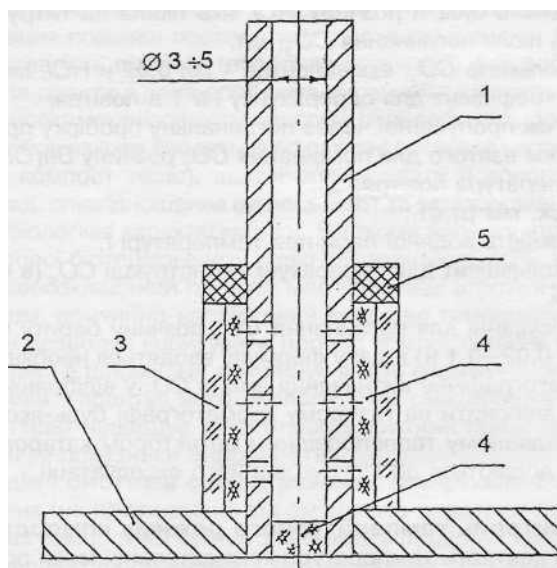


Рис. 4.7. Трубка для відбирання проб газової суміші з товщі компостної маси: 1 — трубка; 2 — фланець; 3 — захисна скляна трубка; 4 — скляна вата; 5 — скляна вата або захисна металева сітка

Визначення CO_2 . При титриметричному визначенні вмісту CO_2 зазначений вище і зафіксований об'єм газової суміші, що містилася у товщі компостованої маси на момент відбирання проби, і пропускають через розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$ відомої концентрації (0,02—0,1 н), вміщений в поглинальну пробірку кількістю 5—10 мл. Після поглинання цим розчином вуглекислого газу відбирають його аліквотну частину і відтитрують надлишок $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,02 Н соляною кислотою в присутності індикатора фенолфталеїну. За отриманими результатами визначають вагову і еквівалентну кількість CO_2 , зв'язаного розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Далі розраховують об'єм, який займав зв'язаний $\text{Ba}(\text{OH})_2$ вуглекислий газ у вільному стані. При цьому враховують зовнішні умови при взятті проби (атмосферний тиск, температуру повітря, пружність водяної пари при цій температурі). На підставі отриманих даних визначають вміст CO_2 (в

об'ємних процентах) в проаналізованій пробі внутрішньокмостної газової суміші.

Для цього використовують формулу:

$$C = \frac{(a - b) \cdot 0,44 \cdot 1000}{V_n - V_p} \cdot \frac{(273 + t) \cdot 760}{273(W - \omega)} \cdot 0,051$$

де C — вміст CO_2 в проаналізованій газовій суміші, % об'ємних;

a — кількість 0,02 н розчину HCl , яка пішла на титрування взятого об'єму $\text{Ba}(\text{OH})_2$ мл;

b — кількість 0,02 н розчину HCl , яка пішла на титрування розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ після поглинання CO_2 , мл;

0,44 — кількість CO_2 , еквівалентна 1 мл 0,02 н HCl , мг;

1000 — коефіцієнт для перерахунку на 1 л повітря;

V_n — об'єм пропущеної через поглинальну пробірку проби, мл (см^3);

V_p — об'єм взятого для поглинання CO_2 розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$, мл;

t — температура повітря;

W — тиск, мм рт.ст.;

ω — пружність водяної пари при певній температурі;

0,51 — коефіцієнт для перерахунку конструкції CO_2 (в мг/л) в об'ємні відсотки.

При застосуванні для поглинання CO_2 розчину бариту іншої концентрації (в межах 0,02—0,1 н) в дану формулу вводяться необхідні поправки.

Газохроматографічне визначення вмісту CO_2 у відібраній пробі газової суміші можна здійснити на газовому хроматографі будь-якої сучасної модифікації, обладнаному теплопровідним детектором-катарометром за методиками, що додаються до інструкції з його експлуатації.

4.5.4. Визначення рН водної витяжки

За загальноприйнятими міжнародними правилами для оперативного контролю рН ґрунтів та інших подібних до них твердих природних і техногенних субстратів, в тому числі ОСВ і органомінеральних добрив на їх основі, найкраще застосовувати саме водні суспензії зазначених матеріалів. Такі суспензії готують при співвідношенні повітряно-сухого субстрату і води 1:2,5.

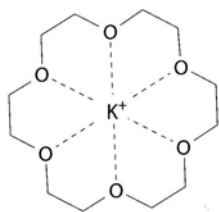
Для цього на технічних терезах зважують таку кількість компостованої маси або кінцевого продукту, в якій міститься 20—40 г сухої речовини компостної суміші (необхідна величина наважки визначається з урахуванням даних аналізів вологості відібраних проб). Наважку вміщують в колбу або хімічний стакан місткістю 500 мл і додають до неї 50—100 мл дистильованої води (точна кількість води, яку необхідно додати, визначається за вмістом у взятій наважці абсолютно сухої речовини). Вода не повинна містити розчиненого CO_2 , оскільки в його присутності можуть розчинитися тверді карбонати кальцію і магнію з утворенням відповідних бікарбонатів, що збільшує значення лужності отримуваної суспензії. Суміш наважки і води ретельно перемішують скляною паличкою протягом 30 хвилин і вимірюють величину її рН. Цю операцію необхідно виконувати відразу після приготування суспензії, тому що при її витримуванні значення рН помітно змінюється. Процедура вимірювання здійснюється відповідно до вказівок, що додаються до будь-якого рН-метра або рН-метра-мілівольтметра в інструкції з його експлуатації. Результати вимірювань заносять в лабораторний журнал.

4.5.5. Методи визначення калію

Основним методом визначення кількісного вмісту катіонів лужних та лужноземельних металів, в тому числі калію, є полум'яна фотометрія (полум'яна емісійна спектроскопія), яка широко використовують в геології, хімічній промисловості, агрохімічному аналізі. Детально цей метод

описаний в [5]. Його застосування передбачає наявність спеціалізованого приладу, що відсутній у типовому обладнанні лабораторії аналітичної хімії, тому рекомендується застосувати непрямий метод.

Для прецезійних наукових досліджень на кафедрі вимірювання концентрації K^+ виконують методом капілярного електрофорезу за допомогою приладу «Капель-104» [6]. В основі капілярного електрофорезу



лежать електрокінетичні явища – електроміграція іонів та інших заряджених частинок і електроосмос. Ці явища виникають у розчині, розміщеному в тонкому капілярі (діаметр 50 або 75 мкм) у електричному полі високої

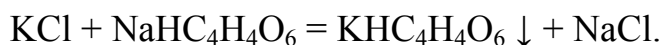
напруги до 30 кВ. Після подачі високої напруги на кінці капіляра іони NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} на фоні буферного розчину (електроліт) починають рухатися з різною швидкістю, яка залежить від заряду і маси (іонного радіуса) і, відповідно, за різний проміжок часу досягають зони детектування (вимірювання оптичної густини).

За присутності NH_4^+ визначення K^+ виконують у вигляді комплексної сполуки з 18-краун-6:

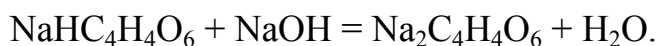
Стандартним для практики хімічних лабораторій є хлорнокислий метод [3]. Досить задовільні результати одержують при визначенні калію за допомогою непрямого методу з використанням гідротартрату натрію [3, с. 515 - 516]. Метод розроблений для визначення калію у калійних мінеральних добривах. Його використання обмежено солями сильних кислот (сульфати, нітрати, хлориди тощо).

1. Принцип методу

Іон калію з нейтрального розчину його солей (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 тощо) осаджують $NaHC_4H_4O_6$ у вигляді важкорозчинної сполуки гідротартрату калію:



Надлишок гідротартрату відтитрують лугом:



За кількістю лугу, витраченого на титрування, обчислюють вміст калію.

2. Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2 – 3 стакани на 200 мл;
- лійка;
- 2-3 мірні колби на 100 мл;
- 1 мірна колба на 1 л;
- мікропіпетка на 2 мл;
- піпетка на 20 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- паперовий фільтр “синя” смужка;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези;
- нагрівальний пристрій (газовий пальник).

3. Реактиви:

- 0,1 н. розчин NaOH;
- 0,33 н. розчин гідротартрату натрію. Для його приготування розчинити 62,73 г солі $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді, кількісно перенести у мірну колбу на 1 л, додати до меніску дистильованої води і добре перемішати;
- фенолфталеїн;
- дистильована вода.

4. Порядок роботи:

5–10 г об'єкту дослідження зважити, перенести кількісно у стакан на 200 мл, додати мірним циліндром 80 мл дистильованої води і нагріти до 40–50⁰С, перемішуючи скляною паличкою до повного розчинення солі. Розчин

відфільтрувати у мірну колбу на 100 мл, після охолодження довести до меніску водою і добре перемішати. Для аналізу взяти мікропіпеткою 2 мл розчину, перенести в стакан на 100 мл, додати 3 мл дистильованої води мірним циліндром, піпеткою відміряти 20 мл 0,33 н. розчину гідротартрату натрію і перемішати протягом 15 хв. скляною паличкою. За цей час осадження закінчується. Осад відфільтрувати крізь сухий фільтр, збираючи фільтрат у сухий стакан. Взяти 5 мл фільтрату, перенести в колбу для титрування, додати 2-3 краплі фенолфталеїну і титрувати 0,1 н. розчином NaOH до появи слабо-малинового забарвлення.

Вміст K_2O в об'єкті аналізу розрахувати за формулою:

$$\%K_2O = \frac{(N(NaHC_4H_4O_6) \cdot V(NaHC_4H_4O_6) \cdot 0,2 - N(NaOH) \cdot V(NaOH)) \cdot E(K_2O) \cdot 25}{m_{\text{солі}}}$$

де: $N(NaHC_4H_4O_6)$ - нормальна концентрація розчину $NaHC_4H_4O_6$, г-екв/л;

$V(NaHC_4H_4O_6)$ – об'єм $NaHC_4H_4O_6$, доданого для осадження калію, мл;

$N(NaOH)$ – нормальна концентрація розчину лугу, витраченого на титрування надлишку $NaHC_4H_4O_6$, г-екв/л;

$V(NaOH)$ – об'єм розчину лугу, витраченого на титрування надлишку $NaHC_4H_4O_6$, мл;

$E(K_2O)$ – еквівалентна маса оксиду калію, 47,1 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г.

Перманганатометричний метод визначення калію.

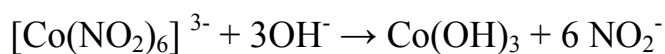
Титрування перхлорату калію. Перхлорат калію розчиняють в воді (приблизно 40 мл води на 0,1 г перхлорату) і додають 20-60 мл сірчаної кислоти (1:4). Через колбу з цим розчином пропускають **струмінь CO_2** протягом 15хв для видалення повітря і вводять надлишок 0,2 н. розчину сульфату титану (III). Не припиняючи пропускання CO_2 кип'ятять 1-1,5

год. Після солодження надлишок сульфату титану (III) титрують 0,5 н. розчином перманганату. Грам-еквівалент калію дорівнює 4,888г.

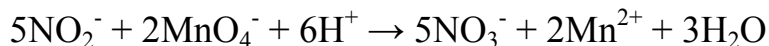
Малий показник грам-еквіваленту можна розглядати як перевагу методу, але визначення важке, тривале.

Титрування нітрокобальтату калію. Осадження калію в вигляді нітрокобальтату і послідує перманганатометричне титрування відноситься до числа розповсюджених методів визначення калію.

Осад нітрокобальтату калію 10% оцтовою кислотою, потім водою і кип'ятять з розбавленим розчином КОН:



Осад гідроксиду кобальту можна виділити також кип'ятінням з розчином бікарбонату натрію. В деяких модифікаціях кобальт осаджують в вигляді фосфату додаванням 1-2 мл 2% ного розчину ортофосфату натрію або гідроортофосфату натрію. Осадок гідроксиду або фосфату кобальту відфільтровують і промивають водою, фільтрат підкислюють сірчаною кислотою і титрують 0,1 н. розчином перманганату до стійкого рожевого забарвлення:

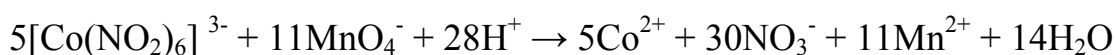


Приймаючи, що осад має склад $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ знайдемо, що грам-еквівалент калію рівний $39,1/6 = 6,517\text{г}$, і тому 1мл 0,1 н. розчину KMnO_4 В окремій пробі визначають об'єм розчину перманганату, який іде тільки на забарвлення розчину, і цю величину вираховують із об'єму розчину перманганату, витраченого на титрування утвореного нітриту. Аналогічний спосіб визначення калію.

При будь-яких варіантах перманганатометричного визначення осад можна зібрати в пористому тиглі з азбестовим фільтруючим шаром, або в скляному фільтруючому тиглі. При макровизначеннях зручно відділяти осад від маточного розчину центрифугуванням в пробірці.

Осад нітрокобальтату калію переносять в скляний тигель з фільтруючим дном і промивають. Тигель разом з осадом вводять в

відміряний об'єм 0,1 н. розчин перманганату, розбавленого водою приблизно в 10 разів і нагрітого майже до кипіння. Перемішують кілька хвилин до появи бурого осаду $\text{MnO}(\text{OH})_2$ і тільки тоді підкислюють сірчаною кислотою, додають відміряний об'єм 0,1 н. розчину щавелевої кислоти, в 1 л якого міститься 50 мл сірчаної кислоти (конц.). При цьому розчин знебарвлюється, надлишок щавелевої кислоти титрують 0,1 н. розчином перманганату. Процес протікає по реакції:



Теоретичний грам-еквівалент калію $39,1/5,5=7,109$ г. Вміст калію визначають за формулою:

$$K \text{ мг} = (V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot 7,109.$$

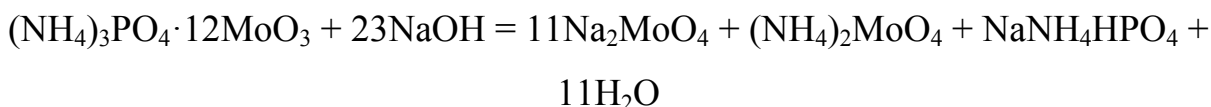
Гравіметричне визначення калію в вигляді малорозчинного нітрокобальтату.

Наважку хлоридів або сульфатів лужних металів розчиняють в фарфоровій чашці в 5-10 мл води, підкислюють оцтовою кислотою і випарюють на водяній бані до невеликого об'єму. До охолодженого розчину додають по краплях при перемішуванні концентрований розчин нітрокобальтату натрію до тих пір, поки розчин над осадом не набуде інтенсивного бурого забарвлення. На другий день розчин зливають з осаду в тигель з пористим дном, до осаду додають нову порцію розчину нітрокобальтату натрію і випарюють на водяній бані до отримання сироподібної маси. Під час випарювання розчин двічі підкислюють оцтовою кислотою. Після охолодження вводять 5 мл води для розчинення надлишку реагенту, перемішують, переносять в той же тигель з пористим дном, промивають холодною водою до тих пір, поки промивна рідина не стане прозорою. Після видалення води тигель з осадом сушать 1-2 год при 110°C , охолоджують та зважують.

4.5.6. Методи визначення вмісту фосфору

Аналіз на вміст фосфору у фосфатних сполуках проводять з використанням двох методик. В першому випадку наважку сплавляють з п'ятикратним надлишком Na_2CO_3 в платиновому тиглі при 950°C протягом 20-30 хв. Потім вилуговують плав розведеною нітратною кислотою (1:3 або 1:1) і переносять в мірну колбу на 250 см^3 . У другому випадку пробу розчиняють в розведеній хлоридній кислоті при кип'ятінні на газовому пальнику.

Відбирають аліквоту $10\text{-}20\text{ см}^3$, створюють в ній 8-10% концентрацію нітратної кислоти, 10-14% концентрацію NH_4NO_3 та нагрівають на піщаній бані в конічній колбі до 45°C . У розчин вносять надлишок приготовленої молібденової рідини і струшують 10-15 хв. та залишають на 12 год. Після відстоювання осад фільтрують через скляний фільтр № 3 декантацією. Промивають 3-5 разів 1% розчином KNO_3 (до нейтральної реакції промивних вод). Відмитий скляний фільтр з частиною осаду фосформолібдату амонію поміщають в колбу з осадом і розчиняють на фільтрі 0,1н. розчином NaOH (строго визначеною кількістю). Фільтр відмивають від гідроксиду вказаним вище розчином. До прозорого розчину, який містив надлишок NaOH , додають 2-3 каплі індикатора (фенолфталеїну) і відтитровують надлишок гідроксиду титрованим розчином HCl . Кількість фосфору у досліджуваному зразку визначають, виходячи з рівняння реакції:



Вміст оксиду P_2O_5 розраховують за формулою:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(V_{\text{л}} - V_{\text{к}} \cdot n) \cdot N_{\text{л}} \cdot 31 \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100 \cdot 142}{1000 \cdot 23 \cdot V_{\text{а}} \cdot g \cdot 62},$$

де $V_{\text{л}}$ – об'єм лугу, см^3 ;

$V_{\text{к}}$ – об'єм кислоти, см^3 ;

$N_{\text{л}}$ – нормальність луку, г-екв/дм³;

$V_{\text{а}}$ – об'єм аліквоти, см³;

$V_{\text{кол}}$ – об'єм колби, см³;

g – маса наважки, г;

n – коефіцієнт перерахунку ($n = N_{\text{к}} / N_{\text{л}}$).

4.5.7. Титриметричні методи визначення мангану (II)

Визначення мангану проводять двома методами:

1. Відбирають аліквоту 10-20 см³, створюють у ній концентрацію нітратної кислоти 10-15%, нагрівають розчин на піщаній бані і вносять 0,5 г NaBiO₃, кип'ять (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.

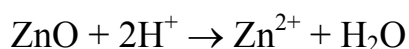
Вміст мангану розраховують за формулою:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,1 \cdot E(\text{Mn}) \cdot V_{\text{с}} \cdot N_{\text{с}} \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{а}} \cdot g},$$

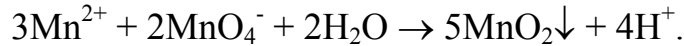
де $E(\text{Mn})$ – еквівалентна маса мангану, 11 г/г-екв; $V_{\text{с}}$ – об'єм солі Мора, витрачений на титрування, см³; $N_{\text{с}}$ – нормальність солі Мора, г-екв/дм³; $V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, см³; $V_{\text{а}}$ – об'єм аліквоти, см³; g – наважка, г; 0,1 – поправочний коефіцієнт.

2. Метод прямого титрування

Метод прямого титрування застосовують у випадку, коли досліджувана сполука розчиняється у розведеній хлоридній кислоті. Відбирають аліквоту 10-20 см³, додають надлишок ZnO (1-2 г) для нейтралізації надлишку H⁺:



Потім до аліквоти приливають 100 см³ дистильованої Н₂О і кип'ятять розчин на газовому пальнику. Титрують гарячий розчин стандартним 0,1 N розчином КМnО₄ до появи слабо-рожевого забарвлення та випадання осаду МnО₂. При цьому йони манган(II) окислюються до манган(IV):



Вміст мангану розраховують за формулою:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,6 \cdot E(\text{Mn}) \cdot V_{\text{K}} \cdot N_{\text{K}} \cdot V_{\text{КОЛБИ}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{а}} \cdot g},$$

де $E_{\text{K}}(\text{Mn})$ – еквівалентна маса мангану, 27,5 г/г-екв; V_{K} – об'єм КМnО₄, витрачений на титрування, см³; N_{K} – нормальність КМnО₄, г-екв/дм³; V_{K} – об'єм колби, см³; $V_{\text{а}}$ – об'єм аліквоти, см³; g – наважка, г; 0,6 – поправочний коефіцієнт.

4.5.8. Визначення важких металів

Важкі метали, як найбільш екологічно небезпечні забруднювачі, здатні накопичуватись, акумулюватись і мігрувати у трофічному ланцюзі «грунт – вода – рослина – тварина – людина», що призводить до негативних наслідків. Їх поведінка в екосистемах залежить від факторів природного середовища.

Так, на накопичення важких металів у осадах стічних вод, добривах, що виготовлені на їх основі, у ґрунтах впливають: рН середовища, вміст органічних речовин (гумусу), ємність катіонного обміну, гранулометричний склад.

Невідомий рівень забруднення рухомими формами важких металів осадів стічних вод та добрив на їх основі ускладнює можливість сертифікувати продукцію агровиробництва згідно вимог Всесвітньої охорони здоров'я та санітарно-епідеміологічного надзору за харчовим кодексом. Виникає необхідність проводити моніторинг вмісту важких металів з метою оцінки стану забруднення осадів стічних вод для переробки їх на добрива для сільськогосподарського призначення.

Для визначення важких металів у стічних водах, їх осадах, добривах та ґрунтах у лабораторіях екологічного контролю використовують такі фізико-хімічні методи аналізу: 1) оптичні (класична фотометрія і спектрофотометрія у видимій, ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектру; атомно-абсорбційна та емісійно – флуоресцентна спектроскопія); 2) електроаналітичні (вольтамперометрія, полярографія, потенціометрія, електрохімічний інверсійний аналіз – інверсійна вольтамперометрія та хронопотенціометрія).

Метод колориметричного аналізу полягає у порівнянні інтенсивності забарвлення розчину, що аналізується, із забарвленням еталонного розчину, що містить речовину відомої концентрації. Для більшості мікроелементів розроблені методики колориметричного визначення, але вони мають низьку чутливість і не відповідають основним вимогам аналітичних лабораторій за вказаним критерієм.

Фотометричний аналіз охоплює всі методи, які базуються на поглинанні світла речовиною чи продуктом реакції в ультрафіолетовій видимій та інфрачервоній частинах спектру; дає можливість визначати понад 70 хімічних елементів (крім інертних газів). Ці методи значно відрізняються від колориметрії високою чутливістю, відтворюваністю результатів, дають змогу вибирати умови вимірювання (довжину хвилі) та усунути вплив домішок на результат аналізу.

Методи спектрального аналізу поділяються на атомно-емісійні та атомно-абсорбційні. Вони використовуються для визначення елементного і молекулярного складу речовини та її будови за спектром, базуються на властивостях атомів хімічних елементів під дією високої температури переходити у збуджений стан і випромінювати при цьому кванти енергії, які фіксуються у вигляді серій спектральних ліній на спектрограмі.

Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу (ААС) ґрунтується на визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром

атомної пари елементу монохроматичного резонансного випромінювання. Цей метод характеризується універсальністю, простотою виконання аналізу і високою продуктивністю, дає змогу виявити велику кількість елементів у концентраціях $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ мг/кг. Межі визначення окремих елементів становлять: Zn (II) – $4 \cdot 10^{-6}$; Cd (II) і Cr (III) – $3 \cdot 10^{-5}$; Cu (II) – $7 \cdot 10^{-5}$, Pb (II) – $1,2 \cdot 10^{-4}$ мг/кг. Метод ААС є надчутливим і точним (відносна похибка не більше $\pm 2\%$), може бути використаним для контролю вмісту ВМ практично в усіх об'єктах навколишнього природного середовища.

Метод люмінесцентного аналізу ґрунтується на здатності речовин випромінювати світло під дією різних збудників: УФ - випромінювання або видимого світла (фотолюмінесценція), енергії хімічної реакції (хемілюмінесценція), яка поширена в живій природі. Люмінесцентними методами аналізують природні й стічні води, повітря, ґрунт, продукти, ідентифікують нафтопродукти – до 5 мг/кг; феноли – до $5 \cdot 10^{-1}$; Cd(II) – до $5 \cdot 10^{-1}$; Cu(II) – 5; у питній воді – Pb(II), у концентрації до 5 мг/кг.

За **методом рідинної хроматографії** з використанням кондуктометричного детектора визначають вміст важких металів у пробах у діапазоні $1 \cdot 10^{-1} - 10$ мг/кг з відносною похибкою $\pm 20\%$. Недоліком методу є необхідність періодичної заміни дорогих розподільчих і аналітичних колонок з наступним корегуванням усієї бази даних ідентифікації речовини, довга тривалість пробопідготовки з використанням органічних екстрагентів (до 48 год.).

Обладнання вище наведених методів контролю важких металів має високу вартість, для проведення аналізу використовуються дорогі хімічні реактиви, і, як наслідок, значна собівартість аналізу проби.

Найбільш простими і перспективними є електрохімічні методи вимірювання важких металів: полярографія постійного струму; імпульсна полярографія: нормальна (НПП) і диференційна (ДПП); інверсійні вольтамперометрія та хронопотенціометрія. Фактично усі вони можуть знайти використання в системі хімічного моніторингу навколишнього

середовища, але сфера їх оптимального функціонування залежить від природи металу та хімічної матриці проби, вимог до діапазону концентрацій елементів, які необхідно визначати.

Поляррографія постійного струму заснована на принципах електролізу (речовини, присутні у розчині, окислюються або відновлюються на поляризованому електроді, а їх якісний та кількісний склад встановлюється по полярограмі залежності струму від напруги). Чутливість методики перебуває в межах від $5 \cdot 10^{-3}$ – 35 мг/кг, а відносна похибка вимірювань складає 4 – 8%. Підготовка проб проводиться аналогічно, як і за методом ААС – повне спалювання органічної матриці проби (озолення).

Сучасним методом є **імпульсна поляррографія: нормальна (НП) і диференційна (ДП)**. В методі НП у присутності електроактивних речовин реєструються полярограми у вигляді хвиль. Усунення впливу ємнісного струму дозволяє підвищити чутливість вимірювань приблизно на порядок, у порівнянні з класичною поляррографією. У варіанті ДП, який найбільш важливий для аналітичної практики, імпульс напруги заданої амплітуди (від 10 до 100 мВ при ширині ≈ 100 мс) накладають на напругу поляризації, яка змінюється лінійно в момент, близький до «кінця життя» кожної краплі ртутного крапельного електрода. В ДП замість полярографічних хвиль реєструють піки, потенціали яких співпадають з потенціалами напівхвиль у класичній поляррографії, а висота піку пропорційна концентрації електроактивної речовини. Метод ДП дозволяє проводити серійні аналізи при визначенні концентрацій до 10^{-3} мг/дм³.

За допомогою сучасної методики **інверсійної хронопотенціометрії** можливо вимірювати концентрацію неорганічних катіонів і аніонів. Чутливість методики перебуває у діапазоні $1 \cdot 10^{-3}$ – 50·мг/кг, абсолютна похибка вимірювань складає $\pm 20\%$. Оскільки метод заснований на принципі накопичення елементів, то теоретично немає нижньої межі визначення, тобто їх можна накопичувати з достатньо великого об'єму

проби, щоб отримати кількість металу, достатню для проведення достовірних вимірів. Час проведення аналізу становить від 60 до 180с.

При визначенні різних рухомих форм ВМ у ґрунтах використовуються різні екстрагенти: вода, солі, кислоти, реагенти, що утворюють комплекси.

На визначення рухомих форм ВМ у осадах стічних вод, добривах, ґрунтах негативно впливають розчинені органічні речовини (РОР) біологічного походження. Точний склад таких сумішей завжди залишається невідомим. До них відносяться білки, продукти їх розкладу, вуглеводи, гумінові, фульвокислоти та багато ін.

Майже всі РОР проявляють поверхнево-активні властивості, адсорбуються на поверхні індикаторних електродів, несприятливо впливають на аналітичне визначення важких металів електрохімічними методами.

В сучасній аналітичній практиці видалення РОР виконують такими шляхами:

- кислотне розкладання (мініралізація) проб сумішами HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2 в різних сполученнях;
- фотоліз-опромінювання проб ультрафіолетом при підвищених температурах;
- спалювання проб у кисневій плазмі, яку збуджують мікрохвильовим шляхом.

Останні два методи видалення РОР в лабораторіях України не використовуються за технічними та економічними обставинами.

Підготовка зразків проб

Проби осадів стічних вод, органо-мінеральних добрив висушують до сухого стану, відбирають 5г (для торф'яних ґрунтів - 2,5г), зважують з точністю 0,1г і вносять у конічну колбу з притертою пробкою ємністю 150-200 см³, додають 50см³ 1 Н НСІ (аналогічно для інших екстрагентів). Суспензію збовтують на ротаторі протягом години і настоюють добу.

Витяжку відфільтровують через сухий складчастий фільтр "біла смуга" в стакан на 100см^3 .

25см^3 фільтрату відбирають у термічний стакан і випаровують при повільному нагріванні на плитці до об'єму $5-7\text{см}^3$. Охолоджують, додають 2см^3 концентрованої азотної кислоти і 2см^3 пероксиду водню (30%), витримують 15 хвилин. Далі випаровують до об'єму $2-4\text{см}^3$, охолоджують, повторно вносять 2см^3 концентрованої азотної кислоти, 2см^3 пероксиду водню (30%) і знову випаровують до об'єму $2-4\text{см}^3$ не допускаючи утворення коричневого забарвлення. Якщо таке забарвлення з'явилося, процедуру повторюють.

Мінералізацію вважають закінченою якщо розчин після охолодження залишається безбарвним. Розчин у стакані випаровують досуха, сухий залишок розчиняють у 2N HCl і кількісно переносять у мірну колбу на 25см^3 .

Паралельно виконують „холостий” дослід за відсутністю ґрунту.

Повна мінералізація органічних компонентів ґрунту – обов'язкова умова одержання достовірних результатів.

Вимірювання проводять на приладі «М-ХА1000-5» в режимі „Метод добавок”. З однієї порції розчину мінералізату визначають вміст в досліджуваній пробі двох металів: свинець і мідь на фоні 2N HCl , цинк і кадмій на фоні $1\text{N (NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl)}$. Для роботи потрібно чотири електролізера – хімічних стаканчика на 20см^3 з перемішувачами елементами, робочі електроди і магнітна мішалка. Програма електрохімічної інверсії наведена в керівництві оператора для роботи на аналізаторі М-ХА1000-5.

Визначення свинцю

В електролізер №1 відмірюють 10см^3 фонового електроліту (2 Н НСІ, в якому розчинено мінералізат), $0,5\text{см}^3$ 4% розчину аскорбінової кислоти, встановлюють на мішалку, занурюють електроди і підключають до приладу. Включають відповідну програму, відкоректовану на передбачасмий рівень концентрації і виконують трикратне вимірювання показників фону. Прилад розраховує середнє значення показників фону і враховує його в послідуєчих вимірюваннях проб.

В електролізер №2 відміряють піпеткою 10см^3 солянокислого розчину мінералізату, додають $0,5\text{см}^3$ аскорбінової кислоти і вимірюють час інверсії свинцю в необхідній повторності. Далі, за допомогою мікродозатора вносять добавку з таким розрахунком, щоб час інверсії після добавки збільшився приблизно у два рази.

Значення внесеної добавки, а також нормуючий коефіцієнт для вираження результатів в потрібних одиницях вводять в програму. Після добавки цикл інверсії повторюють (доцільно таку кількість разів, як і до добавки).

Визначення міді

Встановлюють на магнітну мішалку електролізер №1 з фоновим розчином (2Н НСІ з додаванням аскорбінової кислоти), включають відкоректовану програму інверсії міді у передбаченому інтервалі концентрації і вимірюють показники фону (аналогічно як для вивірювання свинцю).

Далі електролізер №1 замінюють на електролізер №2 з досліджуваним розчином і не змінюючи режиму інверсії визначають вміст міді. Присутній у розчині свинець не заважає визначенню міді, оскільки при потенціалі концентрування міді, що дорівнює $-0,400\text{ В}$, свинець не відновлюється на електроді.

Визначення цинку

В електролізер №3 (фон) відміряють піпеткою 5см^3 2N HCl , а в електролізер №4 – 5см^3 досліджуваного розчину, додають у кожний по 5см^3 $4\text{N NH}_4\text{OH}$.

У випадку утворення в електролізері №4 рясного білого осаду (зразок містить багато кальцію) в обидва електролізери додають 1-2 грами натрію лимоннокислого трьохзаміщеного.

Встановлюють на магнітну мішалку електролізер №3, включають відкоректовану програму інверсії цинку у передбаченому інтервалі концентрацій (табл. 6.1) і проводять вимірювання фону (аналогічно п. 6.1). Далі електролізер №3 замінюють на електролізер №4 і не змінюючи режиму інверсії визначають вміст цинку.

Визначення кадмію

Встановлюють на магнітну мішалку електролізер №3, включають відкоректовану програму інверсії кадмію у передбаченому інтервалі концентрацій (таблиця 6.1) і вимірюють показники фону. Далі електролізер №3 замінюють на електролізер №4 і визначають концентрацію кадмію.

Вміст цинку в сировині і харчових продуктах та багатьох інших об'єктах навколишнього середовища перевищує вміст кадмію на 2-3 порядку, однак при визначенні кадмію цинк не заважає, оскільки при потенціалі концентрування кадмію, що дорівнює $-1,000\text{ В}$, цинк не відновлюється.

Розрахунок нормуючих коефіцієнтів

Для вираження результатів аналізу досліджуваних об'єктів у традиційних одиницях виміру у програми обробки результатів вводять розрахований нормуючий коефіцієнт.

Як приклад, наведено розрахунок нормуючого коефіцієнта K , що дозволяє подати результати аналізу в міліграмах металу в 1 кг продукту (мг/кг).

Вихідні дані:

- H - маса проби вихідного матеріалу (наважка), яка взята для мінералізації, г.;
- V_1 - об'єм розчину, в якому розчинено мінералізатор, см³;
- V_2 - об'єм розчину мінералізатору в електролізері, взятий для аналізу, см³;
- h - маса металу, що міститься в об'ємі V_2 , мкг.

Розраховують масу металу в об'ємі V_1 , яка відповідає наважці:

$$V_2 - h$$

$$V_1 - X_1 \qquad X_1 = \frac{V_1 \cdot h}{V_2} \qquad [\text{мкг}]$$

Далі розраховують масу металу, що міститься в 1 кг проби

$$\frac{V_1 \cdot h}{V_2} - H$$

$$X_2 - 1000 \qquad X_2 = \frac{V_1 \cdot h \cdot 1000}{V_2 \cdot H} \qquad [\text{мкг/кг}] \quad \text{або}$$

$$X_2 = \frac{V_1 \cdot h}{V_2 \cdot H} \qquad [\text{мг/кг}]$$

Таким чином величина нормуючого коефіцієнта, визначається із співвідношення:

$$K = \frac{V_1}{V_2 \cdot H}$$

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Правова база з питань екології та охорони природного середовища: зб. нормативно-правових актів/ укладач М.І. Камлик. – К.: Атіка, 2001. – 632 с.
2. Guidelines for drinking-water quality. First addendum 18. to third edition. Volume 1. Recommendations. Electronic version for the Web. World Health Organization 2006. – 493 p.
3. ГОСТ 17.1.2.03-90. Охрана природы. Гидросфера. Критерии и показатели качества воды для орошения. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – с. 16.
4. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник / Фомин Г.С. [2-е изд. перераб. и доп.]. – М.: Протектор, 1995. – 624 с.
5. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / [Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.] – К.: Наук. думка, 1980. Ч. 2. – С. 1005–1091.
6. Безопасные уровни содержания вредных веществ в окружающей среде. – Северодонецк: Изд-во ГНИИТБ химических производств, 1994. – 572 с.
7. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: Изд-во ВНИРО, 1999. – 304 с.
8. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання.

Гігієнічні і екологічні вимоги щодо якості води та правил вибирання. Прийнято та надано чинності 05.07.2007. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.

9. Хімія навколишнього середовища: [навчальний посібник] / В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко, С.Д. Мельничук, М.Д. Мельничук. – К.: Фенікс, 2004. – 408 с.: іл.

10. СОУ 41.00-37-688:2007. Води стічні та їх осади в тваринництві та птахівництві. Компости на їх основі. Стандарт Мінагрополітики України. – К., 2007. – 18 с.

11. СОУ 41.00-37-422:2006. Води поверхневі та підземні. Настанови щодо використання у тваринництві та птахівництві. Стандарт Мінагрополітики України. – К., 2006. – 18 с.

12. Реуце К. Борьба с загрязнением почвы / К. Реуце, С. Кырстя; пер. с рум. – М.:Агропромиздат, 1986. – 222 с.

13. Клименко М.О. Моніторинг довкілля: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Клименко М.О., Прищепя А.М., Вознюк Н.М. – К.: Видавничий центр «Академія», 2006. – 360 с. (Альма-матер).

14. Білявський Г.О. Основи екології: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Білявський Г.О., Фурдуй Р.С., Костіков І.Ю. – К.: Либідь, 2004. – 408 с.

15. Ладонин Д.В. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами / Д.В. Ладонин, С. Е. Марголина // Почвоведение. – 1997. – №7. – С.806–811.

16. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – М.: Госстандарт СССР, 1983. – 7 с.

17. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – с. 16.

18. СанПиН 2.1.7.573-96 "Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения" (утв. постановлением

Госком-санэпиднадзора РФ от 31 октября 1996 г. № 46). – М.: Изд-во стандартов, 1996. – с. 25.

19. ГН 2.1.7.2042-06 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – с. 16.

20. Беспамятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации веществ в окружающей среде./ Г.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов – Л.: Химия, 1985. – 528 с.

21. Человек и природа: геохимические и экологические аспекты рационального природопользования. / Лукашев К.И. Минск, 1984. – 295 с.

22. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.

23. Donald L. Sparks. Environmental Soil Chemistry / Donald L. – New York: Academic Press, 2003. – 300 p.

24. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / [Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. и др.]; пер. с англ. Е.Я. Неймана. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

25. Визначення важких металів в об'єктах навколишнього середовища та в сільськогосподарській продукції за допомогою автоматичного приладу М-ХА1000-5. / [Карнаухов О.І., Копілевич В.А., Галімова В.М., Войтенко Л. В.] – К.: Видавничий центр НАУ, 2003. – 31с.

26. Агрохімічний аналіз: практикум / [Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П.]; за ред. М.М. Городнього. – К.: Вища шк., 1995. – 319 с.

27. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод / Сніжко С.І. – К., 2001. – 264 с.

ДОДАТКИ**Додаток №1****Звіт по аналізам осадів Бортничівської станції аерації
(2002 р.)**

Обстежувались зразки осадів Бортничівської станції аерації: (проби відібрані 30.08.2001 р.)

Проба № 2 - активний мул (зворотній активний, поступаючий на аэротенки);

Проба № 3 – сирий осад;

Проба № 4 – зброжений осад (з метантенка, T=49 °C);

Проба № 7 – обезвожений осад (29.08.2001 г.);

Проба № 8 – обезвожений осад (29.08.2001 г.);

Проба № 9 – обезвожений осад 1992 г.

В залежності від визначаємого показника осадів використовувались різні методи їх підготовки:

Вологість визначалася ваговим методом (T=105 °C);

pH для проб, які знаходилися у вигляді рідкої суспензії (проби № 2,4,5,8) вимірювалося безпосередньо в пробі електрометричним методом, для волого-сухих проб (№7, 9) вимірювання pH ґрунту проводилось після отримання суспензії (10 г ґрунту змішувались з 25 мл дистильованої води, попередньо прокип'яченої, для видалення CO₂ (загально прийнятий міжнародний метод T:Ж = 1:2,5);

Вміст загального азоту визначався по окисненню сухої наважки ґрунту K₂Cr₂O₇ (2,5 мл 10 % розчину та 5 мл H₂SO₄ (конц.) з наступною нейтралізацією розчину лугом, відгонкою парів аміаку і визначення вмісту азоту титриметричним методом;

Вміст життєздатних личинок та яєць гельмінтів визначався в лабораторії медичної паразитології при Київській СЭС;

Вміст органічних речовин визначали по визначенні загального органічного вуглецю методом рідкофазного окиснення та послідуєчого газохроматографічного аналізу з використанням полум'яно-іонізаційного детектора;

Σβ-активність осадів визначали радіометрично на бета-радіометрі КРК1-01А (калібровка прибора для визначення даного показника проводилась з використанням солі КСІ, враховуючи, що 1 г КСІ відповідає 14,77 Бк/г соли);

Для визначення вмісту K₂O та P₂O₅ осади обробляли наступним чином:

1-ий спосіб обробки

Проби висушивали, прокалювали (при T=500 °C 2 години), обробляли в Pt-чашці концентрованою сірчаною, плавиковою кислотами до повного розкладу проби, вилуговували соляною кислотою (1:1) з відділенням від H₂SiO₃ фільтруванням. В отриманих витяжках визначали вміст токсичних елементів та К, Р:

Калій - визначали атомно-абсорбційним методом;

Фосфор - визначали фотометричним методом з молибдатом амонію;

Важкі метали – атомно-абсорбційним методом.

2-ий спосіб обробки:

Крім того, вміст ВМ визначали при розчиненні проби у ц. горілці на протязом 2 годин. Така обробка проб (повний розклад проби і вилуговування іонів ВМ «царською горілкою» дозволила зрівняти дані. Останні не можуть бути охарактеризовані як «бідодоступні», але значно менше фіксовані в матриці ґрунту.

Чутливість визначення елементів ААМ методом та довжина хвилі, по якій визначались елементи в таблицях.

Як видно з даних табл., спосіб підготовки проб суттєво впливає на визначення тільки деяких елементів, таких як:

K, Se, Cr, Zn, Pb, Co, Cd, Ni, Al.

Практично для всіх токсичних елементів спостерігаємо перевищення ПДК, крім As, Hg, які практично відсутні в ґрунтах, не дивлячись на те, що вилуговування проб кислотами проводили з використанням зворотнього холодильника тільки для унеможливлення випаровування AsH₃.

У відношенні радіоактивності всі осади практично безпечні, але активність осадів 1992 р. в 2 рази вища в порівнянні з 2001 р. та 1996 р.

**Таблица. Характеристика осадів стічних вод Бортничівської станції
аэрації**

Наименование показателя	Виды осадков.*						
	Активный ил	Сырой осадок	Сброженный осадок	Обезвоженный осадок			
				1992 г.	1996 г.	2001 г	2001 г.**
Влажность, %	99,6	91,6	99,4	60,7	75,9	83,3	-
pH	6,75	6,15	7,06	6,52	6,25	6,54	-
Азот общий, % (на сухое в-во осадка)	2,6	2,3	2,7	1,9	2,4	2,6	-
P ₂ O ₅ (на сухое в-во осадка)	5,65	3,2	3,65	3,6	3,7	3,8	-
K ₂ O, % (на сухое в-во осадка)	1,29	0,24	0,60	0,39	0,53	0,55	0,77
Pb, мг/кг (на сухое в-во осадка)	53	68	93	85	109	88	110
Cd, мг/кг (на сухое в-во осадка)	16	9	13	53	15	14	15
Ni, мг/кг (на сухое в-во осадка)	57	47	66	207	81	65	196
Hg, мг/кг (на сухое в-во осадка)	≤1	0	0	≤2	≤2	≤1	≤1
Cu, мг/кг (на сухое в-во осадка)	229	186	298	920	394	298	603

Zn, мг/кг (на сухое в-во осадка)	686	759	1041	2261	1256	980	3310
Сг, мг/кг (на сухое в-во осадка)	230	180	293	2170	364	326	3310
As, мг/кг (на сухое в-во осадка)	отсутствует						
Se, мг/кг (на сухое в-во осадка)	22	19	26	37	34	26	25
Al, мг/кг (на сухое в-во осадка)	425	3296	6050	10655	9930	5762	21470
Pb, мг/кг (на сухое в-во осадка)	отсутствует		≤6	≤6	≤6	≤6	≤6
Σактивность, Бк/кг (на сухое в-во осадка)	132	140	181	158	162	309	
Общий органический углерод, г/кг (на сухое в-во осадка)	189	150	132	117	152	152	

*Осадки подвергались обработке смесью концентрированных кислот ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) в колбе с обратным холодильником на протяжении 2 часов при медленном нагревании и слабом кипении смеси.

**Осадки обжигали в Pt-чашках при $t=550^\circ\text{C}$ с последующей обработкой концентрированными H_2SO_4 и HF и разбавленной (1:1) HCl .

Гранично допустимі концентрації ВМ у ґрунті та орієнтовно допустимі концентрації їх у ґрунтах із різними фізико-хімічними властивостями

Назва речовини	Величина ГДК важких металів у ґрунтах із урахуванням фону (кларку), мг/кг	Лімітуючий показник шкідливості
Рухома форма		
Мідь	3,0	загальносанітарний
Свинець	6,0	загальносанітарний
Цинк	23,0	транслокаційний
Орієнтовно допустимі концентрації (ОДК), валовий вміст, мг /кг		
Мідь:	33,0	загальносанітарний
Цинк	55,0	транслокаційний
Кадмій	0,5	транслокаційний
Свинець	32,0	загальносанітарний

**Параметри вмісту важких металів у ґрунтах, що визначають
рівень продуктивності сільськогосподарських наук**

Клас оцінки	Кларк елементів	ГДК елементів	Рівень врожаю на забруднених ґрунтах у відношенні до незабруднених, %	Примітка
1	1–2	<0,5	100	Можливе вирощування продукції для дитячого харчування
2	2–3	0,5–1,0	100–95	Якість врожаю вирощуваних сільськогосподарських культур відповідає санітарно-гігієнічним вимогам
3	3-4	1,0-1,5	95–90	Забороняється вирощування у відкритому ґрунті кормових і овочевих культур
4	4–5	1,5–2,0	90–85	Якість врожаю кукурудзи, цукрового буряка, соняшнику, картоплі нижча санітарно-гігієнічних вимог
5	5–6	2,0-2,5	85–70	Допускається вирощування окремих сільськогосподарських культур для використання продукції в технічних цілях
6	>6	>2,5	<70	Сільськогосподарські культури вирощувати не рекомендується

Оцінка ґрунтів сільськогосподарського використання по ступеню забруднення хімічними речовинами (Госкомгідромет СРСР, № 02-10.51-233 від 10.12.90)

Категорія ґрунтів по ступеню забруднення	Zc	Забруднення відносно ГДК	Можливе використання ґрунтів	Необхідні заходи
Припустиме	<16,0	Перевищує фонове, але не вище ГДК	Використання під будь-які культури	Зниження рівня впливу джерел забруднення ґрунтів. Зниження доступності токсикантів для рослин.
Помірно небезпечно	16, 1-32,0	Перевищує ГДК за загальсанітарним та міграційним водним показником шкідливості, але нижче ГДК по транслокаційному показнику	Використання під будь-які культури за умови контролю якості продукції рослинництва	Заходи, аналогічні категорії 1. Проводять контроль за вмістом токсикантів у поверхневих і підземних водах.
Високо-небезпечно	32, 1-128	Перевищує ГДК за транслокаційним показником шкідливості	Використання під технічні культури без одержання з них продуктів харчування та кормів.	Заходи аналогічні категорії 1. Обов'язковий контроль за вмістом токсикантів у рослинах, які використовують для виробництва продуктів харчування та кормів. Обмеження використання зеленої маси на корм худобі, особливо рослин-концентраторів.
Надзвичайно небезпечно	> 128	Перевищує ГДК за всіма показниками	Виключити із с/г використання	Зниження рівня забруднення і зв'язування токсикантів в атмосфері, ґрунті та водах.

**Орієнтовно допустимі концентрації (ОДК) вмісту ВМ і миш'яку у
грунтах з різними фізико-хімічними властивостями (валовий вміст,
мг/кг) (доповнення №1 до переліку ГДК і ОДК № 6229-91) [59].**

Елемент	Група ґрунтів	ОДК із урахуванням фону	Агрегатний стан речовини у ґрунтах	Класи безпеки	Особливості дії на організм
Мідь	Піщані й супіщані	33	Твердий: у вигляді солей, органічно-мінеральних сполук, у сорбованому виді, у складі мінералів	2	Підвищує клітинне проникання, інгібує глутатіон-редуктазу, порушує метаболізм, взаємодіючи з -SH, -NH ₂ і COOH групами
	Кислі (суглинні й глинисті), рН КСl <5,5	66			
	Близькі до нейтральних, (суглинні й глинисті), рН КСl >5,5	132			
Цинк	Піщані й супіщані	55	Твердий: у вигляді солей, органічно-мінеральних сполук, у сорбованому виді, у складі мінералів	1	Недолік або надлишок викликають відхилення у розвитку. Отруєння при порушенні технології внесення пестицидів, що вміщують цинк
	Кислі (суглинні й глинисті), рН КСl <5,5	110			
	Близькі до нейтральних, (суглинні й глинисті), рН КСl >5,5	220			
Миш'як	Піщані й супіщані	2	Твердий: у вигляді солей, органічно-мінеральних сполук, у сорбованому виді, у складі мінералів	1	Отрута, інгібує різні ферменти, має негативну дію на метаболізм. Можлива канцерогенна дія
	Кислі (суглинні й глинисті), рН КСl <5,5	5			
	Близькі до нейтральних, (суглинні й глинисті), рН КСl >5,5	10			

Важки метали як мікроелементи
Ферменти, що активуються металами

Металоінзим	Метал	Металоінзим	Метал
Металоінзими, які містять мікроелементи і відзначаються специфічністю до певного металу			
Алкоголь-дегідраза	Zn	Цитохроми	Fe
Карбоангідраза	Zn	Поліфенолоксидаза	Cu
Дегідропептидаза	Zn	Лактаза	Cu
Гліцилгліцин-дипептидаза	Zn	Аскорбіноксидаза	Cu
Неорганічна пірофосфатаза	Mg	Бутирил-коадегідрогеназа	Cu
Карбоксипептидаза	Mg	Пролідаза	Mn
Пероксидаза	Fe	Ксантиноксидаза	Mo
Каталаза	Fe	Трипсин	Cr
Металоензими із слабо виявленою специфічністю до певного металу			
Естерази:		Ферменти переносу (ферази):	
Лужна фосфатаза	Zn, Mg, Co	Гексокіназа	Mg, Mn
Фосфомоноестераза II	Mg, Mn	Фосфоглюкомутаза	Mg, Mn, Co
Пірофосфатаза I	Mg, Mn, Zn, Fe	Фосфоенолтрансфосфорилаза	Mg, Mn, K
Аденозинтрифосфатаза	Mg, Mn		
Лецитиназа	Ca, Mg, Co, Zn, Mn		
Амідази:	Co, Mn, Fe, Ni	Десмолази:	
Аргіназа	Zn, Mn	Альдолаза	Zn, Co, Fe, Cu
Пептидази:		карбоксил аза піровиноградної кислоти	Mg, Mn
Гліцин-I-лейциндипептидаза	Zn, Mn	Кокарбоксилаза	Mg, Mn
Карнозиназа	Zn, Mg	Оксидаза піровиноградної кислоти	Mg, Mn
Лейцил-пептидаза	Mg, Mn	Дегідрогенази	Mg, Mn
Ферменти розщеплення:		Оксалоцтова карбоксилаза	Mg, Mn
Енолаза	Mg, Mn, Zn,	Карбоксилаза піровиноградної і яблучної кислот	Mg, Mn

Застосування мікроелементів для лікування деяких захворювань

Мікроелемент або комплекс мікроелементів	Назва хвороби
Кобальт, мідь, марганець	Анемії, пов'язані з вагітністю і родами
Кобальт	Для стимуляції родової діяльності
Кобальт	При післяродових кровотечах
Кобальт, мідь, марганець	При функціональних маткових кровотечах
Цинк, мідь, йод	Гіпогалактія
Йод, кобальт, мідь	Ендемічний зоб
Мідь	Цукровий діабет
Марганець	Радикулоневрит
Йод, ртуть, уран	Нейролюес
Мідь, марганець	Ендартеріїти
Кобальт	Глаукома
Кобальт	Гіпертонічна хвороба
Марганець, цинк	Атеросклероз
Кобальт, мідь, марганець	Вторинні анемії у дітей
Кобальт, мідь	Гіпотрофія у дітей
Мідь	Туберкульоз очей
Мідь	Туберкульоз легенів
Кремнефториста мідь	Туберкульоз емпієми

Константи іонізації для деяких кислот і основ при 25⁰ С

Сполука	Вираз константи іонізації	Кіон	pK = - lg Kрис
1	2	3	4
HF	$K = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,20
HCl	$K = \frac{[H^+][Cl^-]}{[HCl]}$	$1,0 \cdot 10^7$	-7,00
HBr	$K = \frac{[H^+][Br^-]}{[HBr]}$	$1,0 \cdot 10^9$	-9,00
HI	$K = \frac{[H^+][I^-]}{[HI]}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	-11,00
HClO	$K = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
HClO ₂	$K = \frac{[H^+][ClO_2^-]}{[HClO_2]}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
HBrO	$K = \frac{[H^+][BrO^-]}{[HBrO]}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,66
HIO	$K = \frac{[H^+][IO^-]}{[HIO]}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
HIO ₃	$K = \frac{[H^+][IO_3^-]}{[HIO_3]}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	10,80
H ₂ S	$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$	$2,5 \cdot 10^{-18}$	12,60
H ₂ SO ₃	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	$K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
H ₂ SO ₄	$K_1 = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$	$1,0 \cdot 10^3$	-3,00
	$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94

1	2	3	4
HNO ₂	$K = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$	6,9·10 ⁻⁴	3,16
H ₃ PO ₄	$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ $K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	7,1·10 ⁻³ 6,2·10 ⁻⁸ 5,0·10 ⁻¹³	2,15 7,21 12,00
H ₄ P ₂ O ₇	$K_1 = \frac{[H^+][H_3P_2O_7^-]}{[H_4P_2O_7]}$ $K_2 = \frac{[H^+][H_2P_2O_7^{2-}]}{[H_3P_2O_7^-]}$ $K_3 = \frac{[H^+][HP_2O_7^{3-}]}{[H_2P_2O_7^{2-}]}$ $K_4 = \frac{[H^+][P_2O_7^{4-}]}{[HP_2O_7^{3-}]}$	1,2·10 ⁻¹ 7,9·10 ⁻³ 2,0·10 ⁻⁷ 4,8·10 ⁻¹⁰	0,91 2,10 6,70 9,32
H ₃ AsO ₄	$K_1 = \frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]}$ $K_3 = \frac{[H^+][AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]}$	5,6·10 ⁻³ 1,7·10 ⁻⁷ 3,0·10 ⁻¹²	2,25 6,77 11,53
HAsO ₂	$K = \frac{[H^+][AsO_2^-]}{[HAsO_2]}$	6·10 ⁻¹⁰	9,22
HCOOH	$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$	1,6·10 ⁻¹²	11,80
CH ₃ COOH	$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	1,75·10 ⁻⁵	4,75
HCN	$K = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$	5,0·10 ⁻¹⁰	9,30
H ₂ CO ₃ (“удавана” константа)	$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ $K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	4,45·10 ⁻⁷ 4,69·10 ⁻¹¹	6,35 10,33

1	2	3	4
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
H_2SiO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSiO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SiO}_3]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SiO}_3^{2-}]}{[\text{HSiO}_3^-]}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$	9,66 11,80
H_2SnO_2	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSnO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{SnO}_2]}$	10^{-15}	15,00
H_2SnO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSnO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SnO}_3]}$	10^{-10}	10,00
H_2PbO_2	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPbO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{PbO}_3]}$	10^{-11}	11,00
H_3BO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HBO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}$ $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{HBO}_3^{2-}]}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$	9,22 12,74 13,80
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HB}_4\text{O}_7^-]}{[\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{B}_4\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HB}_4\text{O}_7^-]}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$ $1,0 \cdot 10^{-9}$	4,00 9,00
HAlO_2	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{AlO}_2^-]}{[\text{HAlO}_2]}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	14,22
H_2MnO_4	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HMnO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{MnO}_4]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{MnO}_4^{2-}]}{[\text{HMnO}_4^-]}$	$\sim 10^{-1}$ $7,1 \cdot 10^{-11}$	1 10,15
HMnO_4	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{MnO}_4^-]}{[\text{HMnO}_4]}$	$2,0 \cdot 10^2$	-2,3

1	2	3	4
H ₂ CrO ₄	$K_1 = \frac{[H^+][HCrO_4^-]}{[H_2CrO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]}$	<p>1,6·10⁻¹</p> <p>3,2·10⁻⁷</p>	<p>0,80</p> <p>6,50</p>
H ₂ MoO ₄	$K_1 = \frac{[H^+][HMoO_4^-]}{[H_2MoO_4]}$ $K_2 = \frac{[H^+][MoO_4^{2-}]}{[HMoO_4^-]}$	<p>2,9·10⁻³</p> <p>1,4·10⁻⁴</p>	<p>2,54</p> <p>3,86</p>
H ₂ PbO ₂	$K_1 = \frac{[H^+][HPbO_2^-]}{[H_2PbO_2]}$	<p>1·10⁻¹²</p>	<p>12,00</p>
AgOH	$K = \frac{[Ag^+][OH^-]}{[AgOH]}$	<p>1,1·10⁻⁴</p>	<p>3,96</p>
Al(OH) ₃	$K_3 = \frac{[Al^{3+}][OH^-]}{[AlOH^{2+}]}$	<p>1,38·10⁻⁹</p>	<p>8,86</p>
Ba(OH) ₂	$K_2 = \frac{[Ba^{2+}][OH^-]}{[Ba(OH)^-]}$	<p>2,3·10⁻¹</p>	<p>0,64</p>
Ca(OH) ₂	$K_2 = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]}{[Ca(OH)^-]}$	<p>4,0·10⁻³</p>	<p>1,40</p>
Cd(OH) ₂	$K_2 = \frac{[Cd^{2+}][OH^-]}{[CdOH^+]}$	<p>5,0·10⁻³</p>	<p>2,80</p>
Co(OH) ₂	$K_2 = \frac{[Co^{2+}][OH^-]}{[CoOH^+]}$	<p>4,0·10⁻⁵</p>	<p>4,4</p>
Cr(OH) ₃	$K_3 = \frac{[Cr^{3+}][OH^-]}{[CrOH^{2+}]}$	<p>1,02·10⁻¹⁰</p>	<p>9,99</p>
Cu(OH) ₂	$K_2 = \frac{[Cu^{2+}][OH^-]}{[CuOH^+]}$	<p>3,4·10⁻⁷</p>	<p>6,47</p>
Fe(OH) ₂	$K_2 = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{[FeOH^+]}$	<p>1,3·10⁻⁴</p>	<p>3,89</p>
Fe(OH) ₃	$K_2 = \frac{[FeOH^{2+}][OH^-]}{[Fe(OH)_2^+]}$ $K_3 = \frac{[Fe^{3+}][OH^-]}{[FeOH^{2+}]}$	<p>1,8·10⁻¹¹</p> <p>1,4·10⁻¹²</p>	<p>10,74</p> <p>11,87</p>

1	2	3	4
Hg(OH) ₂	$K_1 = \frac{[\text{Hg}(\text{OH})^+][\text{OH}^-]}{[\text{Hg}(\text{OH})_2]}$ $K_2 = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{HgOH}^+]}$	$7 \cdot 10^{-12}$ $2 \cdot 10^{-23}$	11,15 22,70
LiOH	$K = \frac{[\text{Li}^+][\text{OH}^-]}{[\text{LiOH}]}$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Mn(OH) ₂	$K_2 = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{MnOH}^+]}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Mg(OH) ₂	$K_2 = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{MgOH}^+]}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
NaOH	$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NaOH}]}$	5,9	- 0,77
Ni(OH) ₂	$K_2 = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{NiOH}^+]}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
NH ₄ OH ("удавана" константа)	$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Pb(OH) ₂	$K_1 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})^+][\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}$ $K_2 = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})^+]}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Sr(OH) ₂	$K_2 = \frac{[\text{Sr}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{SrOH}^+]}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,82
Zn(OH) ₂	$K_2 = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Zn}(\text{OH})^+]}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40

Густина водних розчинів деяких основ 18 °С, г/см³

%	KOH	NaOH	NH₃	%	KOH	NaOH	NH₃
4	1,033	1,046	0,983	34	1,334	1,374	0,889
6	1,048	1,069	0,973	36	1,358	1,395	0,884
8	1,065	1,092	0,967	38	1,384	1,416	-
10	1,082	1,115	0,960	40	1,411	1,437	-
12	1,100	1,137	0,958	42	1,437	1,458	-
14	1,118	1,159	0,946	44	1,460	1,478	-
16	1,137	1,181	0,939	46	1,485	1,499	-
18	1,156	1,203	0,932	48	1,511	1,519	-
20	1,176	1,225	0,926	50	1,538	1,540	-
22	1,196	1,247	0,919	52	1,564	1,560	-
24	1,217	1,268	0,913	54	1,590	1,580	-
26	1,240	1,289	0,908	56	1,616	1,601	-
28	1,263	1,310	0,903	58	-	1,622	-
30	1,286	1,332	0,898	60	-	1,643	-
32	1,310	1,352	0,893				

Густина водних розчинів деяких кислот при 18 °С, г/см³

%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
4	1,027	1,020	1,018	52	1,415	1,322	-
6	1,038	1,031	1,028	54	1,435	1,334	-
8	1,052	1,043	1,038	56	1,456	1,345	-
10	1,066	1,054	1,047	58	1,477	1,356	-
12	1,080	1,066	1,057	60	1,498	1,367	-
14	1,095	1,078	1,068	62	1,520	1,377	-
16	1,109	1,090	1,078	64	1,542	1,387	-
18	1,124	1,103	1,088	66	1,565	1,396	-
20	1,139	1,115	1,098	68	1,587	1,405	-
22	1,155	1,128	1,108	70	1,611	1,413	-
24	1,170	1,140	1,119	72	1,634	1,422	-
26	1,176	1,153	1,129	74	1,657	1,430	-
28	1,202	1,167	1,139	76	1,681	1,438	-
30	1,219	1,180	1,149	78	1,704	1,445	-
32	1,235	1,193	1,159	80	1,727	1,452	-
34	1,252	1,207	1,169	82	1,749	1,459	-
36	1,268	1,221	1,179	84	1,769	1,466	-
38	1,286	1,234	1,189	86	1,787	1,372	-
40	1,303	1,246	1,198	88	1,802	1,477	-
42	1,321	1,259	-	90	1,814	1,483	-
44	1,338	1,272	-	92	1,824	1,487	-
46	1,357	1,285	-	94	1,8312	1,491	-
48	1,376	1,298	-	96	1,8355	1,495	-
50	1,395	1,310	-	98	1,8395	1,501	-
				100	1,8305	1,513	-

Розчинність солей та основ в воді

Аніон и	Катіони											
	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
OH^-	P	P	P	P	P	BP	P	H	H	H	H	H
F^-	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	H	BP	BP	BP
Cl^-	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
Br^-	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
I^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S^{2-}	P	P	P	P	P	P	BP	-	-	H	H	H
SO_3^{2-}	P	P	P	H	H	H	BP	-	-	-	H	-
SO_4^{2-}	P	P	P	H	BP	BP	P	P	P	P	P	P
PO_4^{3-}	P	P	P	H	H	H	H	H	BP	H	H	H
CrO_4^{2-}	P	P	P	H	BP	P	P	-	-	-	-	H
CO_3^{2-}	P	P	P	H	H	H	H	-	-	-	H	H
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO_2^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примітка: P - розчинні у воді; BP - важкорозчинні (малорозчинні); H - практично нерозчинні; риска означає, що речовина не існує або розкладається водою.

Підписано до друку 5 грудня 2015 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Ум.друк.арк. 9,0.
Тираж 30.Зам. № 11065

Свідоцтво 31200617 від 30.11.2000р.
ДДП «Експо-Друк»
03680, м. Київ, пр. ак. Глушкова, 1
251-92-33