

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІГІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ
ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ**

для студентів напряму підготовки
6.051701 «Харчові технології та інженерія»

Обговорено і рекомендовано
на засіданні кафедри харчових
технологій
Протокол № 5 від 22.01.2016

Чернігів ЧДТУ 2016

Охорона навколишнього середовища. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» / Укл.: О.М.Савченко, О.І.Сиза, В.М.Челябієва – Чернігів: ЧНТУ, 2016 – 101 с.

Укладачі: Савченко Олеся Миколаївна,
кандидат технічних наук, доцент

Сиза Ольга Іллівна,
доктор технічних наук, професор

Челябієва Вікторія Миколаївна,
кандидат технічних наук, доцент

Рецензент: Костенко І. А., кандидат технічних наук, доцент
кафедри харчових технологій Чернігівського
національного технологічного університету

Зміст

Вступ	4
Лабораторна робота № 1 Визначення загального феруму в поверхневих і стічних водах	5
Лабораторна робота № 2 Визначення амоній-йонів у поверхневих, підземних та зворотних водах.....	12
Лабораторна робота № 3 Основні органолептичні показники якості води...	16
Лабораторна робота № 4 Хіміко-органолептичні показники якості води: загальна лужність та загальна мінералізація питної води.....	25
Лабораторна робота № 5 Твердість води. Методи видалення солей твердості.....	30
Лабораторна робота № 6 Вимірювання масової концентрації кальцію та магнію у поверхневих, підземних та очищених стічних водах титриметричним методом	33
Лабораторна робота № 7 Вимірювання масової концентрації хлоридів у поверхневих, підземних та очищених стічних водах титриметричним методом.....	38
Лабораторна робота № 8 Вимірювання масової концентрації фторид-йонів потенціометричним методом.....	41
Лабораторна робота № 9 Вимірювання масової концентрації нітрат-йонів фотометричним методом.....	46
Лабораторна робота № 10 Вимірювання масової концентрації нітрат-йонів потенціометричним методом у продуктах харчування.....	50
Лабораторна робота № 11 Визначення масової концентрації нітрит-йонів фотометричним методом.....	55
Лабораторна робота № 12 Вимірювання вимірювань масової концентрації сульфатів у поверхневих і очищених стічних водах гравіметричним методом.....	58
Лабораторна робота № 13 Ґрунти. Вимірювання водневого показника (рН) ґрунту електрометричним методом.....	64
Лабораторна робота № 14 Ґрунти. Вимірювання масової частки хлоридів титриметричним методом.....	67
Лабораторна робота № 15 Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки сірководню у ґрунтах титриметричним методом.....	69
Лабораторна робота № 16 Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки сульфатів турбідиметричним методом.....	75
Лабораторна робота № 17 Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) з метиленовим блакитним екстракційно-фотометричним методом.....	80
Додатки	88
Рекомендована література	101

Вступ

Курс охорони навколишнього середовища у вищій технічній школі передбачає формування умінь і навиків аналізу стану навколишнього середовища та змін, що відбуваються в ньому під впливом господарської діяльності людини, забезпечення засвоєння методологічних, організаційно-правових та практичних основ природокористування та екологічного впорядкування виробництва і всього навколишнього життєвого простору. Відповідно до вимог кваліфікаційної характеристики фахівця інженера-технолога харчового виробництва “Охорона навколишнього середовища” є теоретичною основою для засвоєння дисциплін циклу професійної та практичної підготовки.

Обов'язковою умовою викладання дисципліни є проведення лабораторних робіт із застосуванням сучасних методик дослідження довкілля. Виконання лабораторних робіт забезпечить закріплення теоретичних знань, набутих студентами на лекціях та в процесі самостійної підготовки, оволодіння навичками дослідницької роботи, вирішення практичних ситуацій, пов'язаних з майбутньою професійною діяльністю, що є необхідним для працівників різних галузей народного господарства, зокрема й майбутніх інженерів технологів харчового виробництва.

Даний практикум містить 17 лабораторних робіт із охорони навколишнього середовища, які укладено відповідно до навчальної програми дисципліни “Охорона навколишнього середовища” підготовки фахівців напряму 6.051701 «Харчові технології та інженерія» та навчальною програмою. При цьому особливу увагу приділено сучасним методам дослідження стану навколишнього середовища, основним поняттям та законам екології, будови довкілля та ін. Спеціальні питання відображено в роботах з вивчення методик визначення основних показників якості води, ґрунту та повітря, що знаходять застосування в промисловості. Перед тим, як приступити до виконання лабораторних робіт, кожний студент повинен ознайомитися з правилами роботи і технікою безпеки у лабораторії (Додаток А).

Лабораторна робота № 1

Визначення загального феруму в поверхневих і стічних водах

1.1 Мета: засвоїти методику визначення загального феруму з ортофенантроліном в поверхневих і стічних водах.

1.2 Короткі теоретичні відомості

Однією з найважливіших ланок у розв'язанні багатьох екологічних проблем є контроль за станом природного середовища. Для оцінки якості природних вод їх піддають фізико-хімічному аналізу. Останній поділяється на фізичні та хімічні визначення. При визначенні хімічних показників даються відповіді на питання, чи придатна вода для побутових і технічних потреб (додаток В). Крім того, на основі співставлення результатів хімічного аналізу природних вод з вимогами, які пред'являються до очищеної води, судять про те, яким процесам очистки слід піддати природну воду для покращення її якості.

Специфічна проблема України – підвищений вміст у питній воді феруму, що значно перевищує норми, прийняті в європейських країнах. Гранично допустима концентрація йонів феруму у воді водойм і питній воді – 0,3 мг/л. Невисокий вміст розчиненого кисню та високий рН води сприяють тому, що неорганічний ферум міститься, в основному, у формі Fe^{2+} (71% від загального його вмісту). Має місце також комплексоутворення: комплексоутворювачами виступають гумінові кислоти, які надають природним водам жовтуватого кольору. Питна вода з підвищеним вмістом феруму (1–5 мг/л) негативно впливає на шкіру людини та репродуктивну функцію організму, призводить до зниження артеріального тиску та ураження печінки, підвищує ризик інфаркту міокарда.

Фотометрія – один з основних методів визначення концентрації неорганічних забруднювачів води. Колориметричні визначення засновані на порівнянні поглинання чи пропускання світла стандартним і досліджуваним забарвленим розчинами. На практиці перевагу має фотоколориметрія, де для замірів використовують фотоелементи, оскільки візуальні заміри менш об'єктивні.

В основі методу лежить об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера, який можливо виразити рівнянням:

$$D = \varepsilon C_M l, \quad (1.1)$$

де D – оптична густина ($D = \lg \frac{I_0}{I}$);

C_M – концентрація розчиненої речовини, моль/л;

ε – молярний коефіцієнт погашення;

l – товщина поглинаючого шару, см;

I – інтенсивність падаючого потоку світла, кд;

I_0 – інтенсивність потоку світла після проходження через розчин, кд.

Молярний коефіцієнт погашення уявляє з себе оптичну густину 1 М розчину, поміщеного у кювету з товщиною шару 1 см. Він залежить від довжини падаючого світла, температури розчину і природи розчиненої речовини та розчинника, але зберігається постійним при зміні товщини шару поглинання, концентрації розчиненої речовини і інтенсивності падаючого світла.

Співвідношення I/I_0 характеризує прозорість розчину і називається пропусканням (T). Величина пропускання може змінюватися від 0 до 1. Іноді цю величину виражають у відсотках:

$$T = (I/I_0) 100\% \quad (1.2)$$

Якщо величина T віднесена до товщини шару в 1 см, то вона називається коефіцієнтом пропускання. Таким чином, $D = -\lg T$, чи, якщо T виражено у відсотках:

$$D = \lg \frac{100}{T} = 2 - \lg T \quad (1.3)$$

Оптична густина може приймати значення від 0 до ∞ , проте сучасні прилади дозволяють замірювати її значення у межах $0 \div 2$.

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедливий лише для монохроматичного випромінювання у середовищах з постійним показником заломлення. Якщо розчин пропускає світло у відповідності з законом Бера, то на графіку залежності оптичної густини від концентрації виходить пряма лінія, яка йде від початку координат (рис. 1.1). Відхилення від прямолінійності однак не означає, що система непридатна до колориметричного аналізу. Одержана за експериментальними даними залежність $D = f(C)$ у вигляді кривої може далі служити каліброваним графіком. За допомогою цієї кривої може бути визначена концентрація даного компонента у розчині.

Для вимірювання оптичної густини речовини використовують фотометр фотоелектричний КФК-3 (рисунок 1.1).

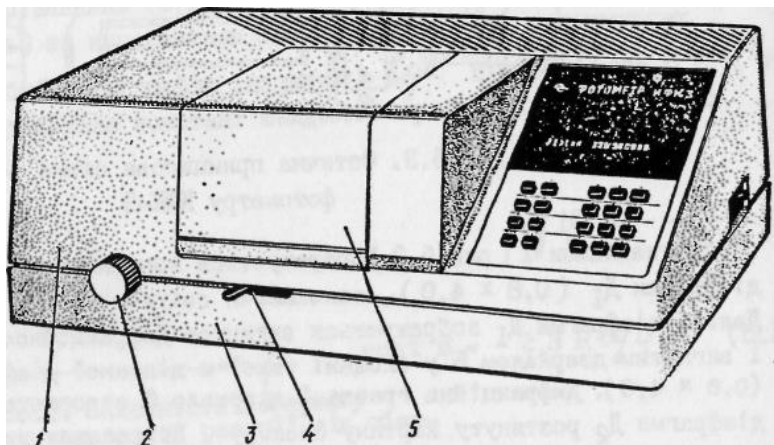


Рисунок 1.1 – Загальний вигляд фотометра

Принцип дії фотометра базується на порівнянні інтенсивності світлового потоку I_0 , який пройшов через розчинник чи контрольний розчин, по відношенню до якого проводять заміри, і інтенсивності світлового потоку I , який пройшов через досліджуване середовище.

Світлові потоки I_0 і I фотоприймачем перетворюються у електричні сигнали, які обробляються мікро-ЕОМ фотометра і відображаються на цифровому табло у вигляді коефіцієнта пропускання, оптичної густини, концентрації.

Нитка лампи 1 (рисунок 1.2) зображується конденсором 2 у площині діафрагми D_1 (0,8 · 4,0), заповнюючи світлом щілину діафрагми. Далі, діафрагма D_1 зображується вигнутою дифракційною ґраткою 4 і вигнутим дзеркалом 5 у площині такої ж щілинної діафрагми D_2 (0,8·4,0). Дифракційна ґратка і дзеркало 5 створюють у площині діафрагми D_2 розтягнуту картину спектру. Повертаючи дифракційну ґратку навколо вісі паралельної штрихам ґратки, виділяють щілиною діафрагми D_2 випромінювання будь-якої довжини хвилі від 315 до 990 нм. Об'єктив 7, 8 створює у кюветному відділенні слабо сходжений пучок світла і формує збільшене зображення щілини D_2 перед лінзою 10. Лінза 10 зводить пучок світла на приймачі 11 у вигляді рівномірно освітленого світлового кола. Для зменшення впливу розсіяного світла в ультрафіолетовій області спектру, за діафрагмою D_1 розташовано світлофільтр 3, який працює у схемі при вимірюванні у спектральній області 315-400 нм, а потім автоматично відводиться.

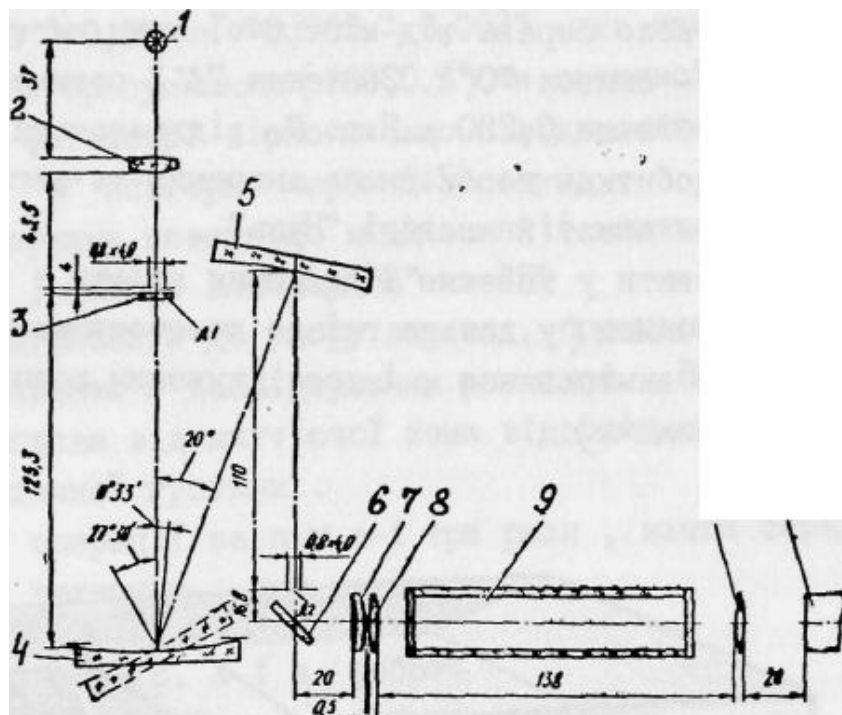


Рисунок 1.2 – Оптична принципова схема фотометру КФК-3

У кюветне відділення (між об'єктивом 7, 8 і лінзою 10) установлюються прямокутні кювети 9.

Порядок роботи на фотометрі КФК-3

а) Підключити фотометр до мережі 220 В, 50/60 Гц і увімкнути тумблер "Мережа".

б) Нажати клавішу "Пуск" – на цифровому табло з'явиться символ „Г”, відповідне йому значення і значення довжини хвилі. Витримати фотометр 30 хвилин з відкритою кришкою.

в) Провести вимірювання та облік нульового відрахунку (n_0), нажавши клавішу "Нуль" (кришка кюветного відділення відкрита). На цифровому табло справа від мигтючої коми висвічується значення n_0 , зліва – символ "0". Значення n_0 повинно бути не менше 0,005 і не більше 0,200. Якщо n_0 відхиляється від заданих значень, треба добитися необхідного значення за допомогою резистора „Уст. 0” при нажатій клавіші „Нуль”.

г) Встановити у кюветне відділення кювети з розчинником чи контрольним розчином (у дальнє гніздо кюветоутримувача), відносно якого проводиться вимірювання, і досліджуванним розчином (у ближнє гніздо кюветоутримувача).

д) У світловий пучок встановити кювету з розчинником – ручка 4 (рис. 2.2) повернута вліво до упору.

е) Встановити ручкою 2 довжину хвилі, на якій проводяться вимірювання розчину. Довжина хвилі висвітиться на верхньому цифровому табло.

ж) При закритій кришці кюветного відділення нажати клавішу „Г”. На нижньому цифровому табло зліва від мигтючої коми висвітиться символ „Г”. Нажати клавішу „П” чи „Е”. Зліва від мигтючої коми висвітиться відповідно символ „П” чи „Е”, а справа – відповідно значення „100,0 ± 0,2” чи „0,000 ± 0,002”, яке означає, що початковий відрахунок пропускання (100,0 %) чи оптичної густини (0,000) установився на фотометрі вірно. Якщо є відхилення, нажати клавіші „Т”, „П”, „Е” повторно через 3-5 секунд.

з) Відкрити кришку кюветного відділення і нажати клавішу „Нуль”. Закрити кришку, нажати клавішу „П” чи „Е”.

і) Ручку 4 встановити до упору вправо, при цьому у світловий пучок вводиться кювета з досліджуванним розчином. Відрахунок на світловому табло справа від мигтючої коми відповідає коефіцієнту пропускання чи оптичної густини.

к) Повторити операції за п.п. (а-і) три рази, взяти середнє арифметичнє значення величини, яку заміряють.

Фотометричне визначення загального феруму

Методика встановлює алгоритм визначення загального феруму (Fe^{2+}, Fe^{3+}) у незабарвлених та малозабарвлених очищених стічних та природних водах у діапазоні вмісту від 0,1 до 100 мг/ дм³.

Метод базується на взаємодії йонів Fe^{2+} з о-фенантроліном з утворенням червоного комплексу з максимумом світлопоглинання при 510 нм. Відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} ведуть за допомогою гідроксиламіну. Забарвлення комплексу не залежить від pH у границях від 3 до 9 і воно стійке тривалий час.

Пропорційна залежність між світлопоглинанням та концентрацією феруму зберігається у діапазоні 0,05-2,0 мг/дм³ Fe²⁺ при аналізі у кюветі 10 або 50 мм. Спектрофотометр, або фотоелектроколориметр, на якому можна замірювати оптичну густину при 510 нм, прогрівають 15 хвилин перед вимірюванням. Прилад має пройти держперевірку.

Визначенню йонів феруму цим методом перешкоджають манган, органічні сполуки, сильні окиснювачі, нітрити, поліфосфати, хром, цинк у концентраціях, які перевищують концентрацію феруму у 10 разів, мідь та кобальт у концентраціях вище 5 мг/дм³, нікель – вище 2 мг/дм³. Вісмут, кадмій, меркурій, аргентум та молібдат – йони осаджують фенантролін.

Усунення перешкоджаючого впливу деяких металів досягається додаванням надлишку орто-фенантроліну та підтриманням $pH = 3,5 - 5,5$.

При наявності органічних сполук, мангану, нітрит-йонів, хрому пробу попередньо обробляють 2 см³ концентрованої нітратної кислоти і 2 см³ концентрованої сульфатної кислоти, кип'ятять розчин до появи густої білої пари сульфатної кислоти. Потім розчин охолоджують до кімнатної температури і додають дистильовану воду для розчинення солей, що випали у осад.

У разі необхідності визначити валовий вміст йонів феруму у пробі в цілому, її консервують концентрованою хлоридною кислотою: 2 см³ на кожні 100 см³ проби; концентрованою нітратною кислотою: 2,5 см³ на кожні 100 см³ проби. При необхідності визначити розчинений ферум, пробу після відбору зразу фільтрують через мембранний фільтр (0,35-0,45 мкм) у колбу з концентрованою хлоридною кислотою по 1 см³ на кожні 100 см³ проби. Об'єм проби має бути 100-250 см³ у залежності від вмісту йонів феруму.

Цей метод не дає правильних результатів при великому вмісті нафтопродуктів, ПАР, лігніну.

Для проведення вимірювань за даною методикою готують такі розчини:

– **розчин о-фенантроліну:** 0,280 г ± 0,01 г моногідрату орто-фенантроліну (C₁₂H₈N₂H₂O) переносять у 100 см³ мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді і об'єм доводять до позначки. Розчин зберігають у темній склянці, на холоді;

– **10%-й розчин солянокислого гідроксиламіну:** 10 г + 0,1 г солянокислого гідроксиламіну розчиняють у дистильованій воді і об'єм доводять до 100 см³;

– **буферний розчин:** 250 г і 0,1 г оцтовокислого амонію розчиняють у 150 см³ дистильованої води. Додають 70,0 см³ оцтової кислоти і доводять об'єм до 1 дм³ дистильованою водою;

– **основний розчин** для градування солі феруму готують одним з приведених варіантів.

Перший варіант. 5 см³ стандартного зразка з атестованим вмістом йонів феруму 1 мг/дм³ вносять у 50 см³ мірну колбу, доводять об'єм нітратною кислотою до позначки, 1 см³ розчину містить 0,1 мг йонів феруму. Розчин можна зберігати один місяць.

Другий варіант. 0,8634 залізоамонійного галу ну розчиняють у дистильованій воді, додають 2 см³ соляної кислоти густиною 1,19г/дм³ і розводять дистильованою водою до 1 дм³. 1 см³ розчину містить 0,1 мг йонів феруму.

– **робочий розчин** солі феруму (для градування) готують у день проведення аналізу розведенням основного розчину у 10 разів. 1 см³ розчину містить 0,010 мг йонів феруму.

– **0,1%-ний розчин** гідрохлориду орто-фенантроліну готують з 0,1 г ± 0,01 г цієї речовини, розчиненої у 100 см³ дистильованої води. Реактив зберігають у темній склянці з притертою пробкою, на холоді.

1.3 Експериментальна частина

1.3.1 Приготування розчинів для побудови градувального графіка

У 150 см³ стаканчики з термостійкого скла вносять 0,00; 0,10; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 7,50; 10,00 см³ робочого (для градування) розчину солі феруму, додають по 40 см³ дистильованої води та 1 см³ 10%-го розчину гідроксил аміну, доводять рН розчину до 2 (за індикаторним універсальним папером), додаючи краплями концентровану хлоридну кислоту. Розчини кип'ятять до зменшення об'єму на 1/3. Після охолодження кількісно переносять розчини у мірні 50 см³ колби, додають по 2 см³ розчину о-фенантроліну, 10 см³ ацетатно-амонійного буферу, доводять до позначки дистильованою водою і через 10-15 хв. вимірюють світлопоглинання при 510 нм, або зі відповідним світлофільтром у кюветах 10 або 50 мм проти дистильованої води. Кювети після попереднього аналізу промивають етиловим спиртом і обполіскують дистильованою водою; за необхідності обробляють хромовою сумішшю і ретельно обполіскують дистильованою водою.

1.3.2 Побудова градувального графіка

Вимірюють оптичну густину градувальних розчинів і холостої проби за допомогою фотоелектроколориметра, підготовленого відповідно до вимог у паспорті, з використанням довжини хвилі 510 нм для КФК-3 або світлофільтру 440 нм для КФК-2 (розчин порівняння – вода безаміачна). Для кожного значення масової концентрації виконують по п'ять паралельних вимірювань оптичної густини відповідно до кількості градувальних розчинів у серії.

При побудові графіка від заміряного значення віднімають значення оптичної густини холостого розчину (цей розчин майже завжди слабо забарвлений, бо навіть дуже чисті реактиви часто-густо містять домішки йонів феруму).

Градувальний графік будують у координатах: **оптична густина – вміст йонів феруму, мг/дм³**, з урахуванням поправки на холосту пробу. Вміст феруму перераховують, прийнявши до відома, що 1 см³ робочого розчину містить 0,010 мг феруму.

Одержані результати записують у таблицю 1.1.

Таблиця 1.1 – Результати дослідів

Об'єм робочого розчину, см ³	Концентрація йонів феруму, мг/дм ³	D	$D - D_x$

1.3.3 Виконання вимірювань проби води

Відбирають 50 см³ перемішаної або профільтрованої проби, що аналізують, або менший об'єм у залежності від припущення вмісту йонів феруму. При необхідності проводять пробопідготовку, приливають 1 см³ 10%-го розчину гідрохлориду гідроксиламіну і кип'ятять до зменшення об'єму приблизно на половину. Пробу охолоджують і, при необхідності, фільтрують у 50см³ мірну колбу. Додають 10 см³ ацетатно-амонійного буферного розчину та 2 см³ розчину о-фенантроліну і доводять до позначки дистильованою водою. Ретельно перемішують і залишають на 10-15 хвилин до повного розвитку забарвлення. Одночасно проводять холосте визначення.

Оптичну густину отриманого розчину заміряють при 510 нм, або зі світлофільтром у кюветі 10 або 50 мм проти дистильованої води.

Якщо проба перед додатком буфера була дуже кисла, то після додатку треба перевірити pH і при необхідності довести концентрованим аміаком водним до $pH \sim 2,0$.

1.3.4 Обчислення результатів вимірювання

Вміст йонів феруму ρ , мг/дм³ у пробі води обчислюють за формулою:

$$\rho = \rho^* \cdot 50/V, \quad (1.4)$$

де ρ^* - концентрація йонів феруму, знайдена за градувальним графіком, мг/дм³;

V - об'єм води, взятої для аналізу, см³.

1.3.5 Контроль відтворюваності та похибки результатів вимірювань

Результат вимірювань масової концентрації феруму розраховують за формулою (1.5) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ρ_1, ρ_2

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (1.5)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{3\sigma}$, %:

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_{3\sigma} \quad (1.6)$$

Значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ не перевищує 20 % при $0,01 - 1,0$ мг/дм³ феруму у природній та питній воді, при $1 - 5$ мг/дм³ – 15 %.

1.4 Висновки

1.5 Контрольні питання

1. Який метод визначення загального феруму в поверхневих і стічних водах застосований у лабораторній роботі?
2. Який прилад використовували для проведення аналізу.
3. Поясніть принцип визначення загального феруму у стічних водах фотометричним методом.
4. Навіщо будують градувальні графіки?
5. Яка якісна реакція лежить в основі визначення заліза в стічних водах у даній лабораторній роботі?

Лабораторна робота № 2

Визначення амоній-йонів у поверхневих, підземних та зворотних водах

2.1 Мета: засвоїти методику визначення амоній-йонів з реактивом Несслера в у поверхневих, підземних та зворотних водах.

2.2 Короткі теоретичні відомості

Зростаючий антропогенний вплив урбанізованих міст, промислових та сільськогосподарських підприємств на водойми призводить до їх забруднення органічними і мінеральними речовинами. Це обумовлює зміни у стані їх екосистем, викликає порушення процесів формування та функціонування біоценозів різних трофічних рівнів, погіршення якості води. Наприклад, сполуки Нітрогену проявляють широкий спектр токсичної дії на організм гідробіонтів, у тому числі і риб. Особливо токсичним з них є аміак. При цьому встановлено, що його суміші з іншими токсичними речовинами, такими як важкі метали та ін., є високотоксичними. У водоймах амонійний нітроген утворюється при біохімічному розкладі органічних сполук рослинного і тваринного походження (автохтонний), а також може потрапляти разом зі стічними водами (алохтонний). Крім того, джерелом алохтонного мінерального нітрогену для водних екосистем є його доплив з неглибоких водоносних горизонтів, які забруднюються внаслідок проникнення до них поверхневих вод з сільськогосподарських угідь, тваринницьких комплексів, складів мінеральних добрив тощо. Чисті поверхневі води містять до 0,1 мг/л амонійного нітрогену, а підповерхневі води, розташовані поблизу господарств, – до кількох мг/л $N-NH_4$. Відомо, що аміак присутній у воді в двох формах – йонізованій (NH_4^+) і неіонізованій (NH_3) і значними токсичними властивостями володіють

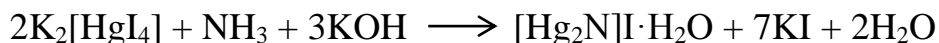
неіонізований аміак. Мінімальною концентрацією аміаку, що викликає загибель чутливих видів риб, прийнято вважати 0,5-1 мг/л. Треба зазнати, що ГДК для водойм рибогосподарського призначення неіонізованої форми становить 0,1, а у вигляді йону (N-NH_4^+) – 0,39 мг/л. Гранично допустима концентрація в воді водойм господарсько-питного і культурно-побутового водовикористання встановлена в розмірі 2 мг/л по нітрогену або 2,6 мг/л в вигляді йону NH_4^+ .

Фотометричне визначення амоній-йонів з реактивом Несслера в стічних водах

Методика встановлює алгоритм кількісного визначення вмісту йонів амонію у поверхневих, підземних та зворотних водах. Діапазон вимірювань масової концентрації амоній-йонів становить від 0,1 до 50 мг/дм³ включно.

Визначенню амоній-йонів не заважають спирти у концентраціях менше, ніж 20 г/дм³, фенол у концентраціях менше, ніж 2 мг/дм³, аміни у концентраціях менше, ніж 1 мг/дм³. Визначенню амоній-йонів заважають жорсткість, завислі речовини, хлор, гумінові речовини, ферум, сульфіді, мутність. Усунення їх впливу передбачено ходом пробопідготовки.

Метод базується на взаємодії йонів амонію з тетраїодо-меркуроатом калію у лужному середовищі (реактивом Несслера $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$) з утворенням коричневої, нерозчинної у воді йодистої солі основи Міллона $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$, яка переходить у колоїдний стан при малому вмісті йонів амонію:



йодид основи Міллона

Аналіз виконують у день відбору проб або консервують додаванням 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти на 1 дм³. Консервовану пробу можна зберігати дві доби.

Фотоколориметричним методом вимірюють оптичну густина забарвлених розчинів. Оптимальним для вимірювання оптичної густини є використання довжини хвилі $\lambda = 425$ нм.

За градуовальною характеристикою визначають масову концентрацію амоній-йонів в аліквоті проби. Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію амоній-йонів у вихідній пробі.

Для виконання вимірювань готують такі розчини:

– **основний розчин** амоній хлориду: 2,9650 г амоній хлориду, висушеного при 100-105 °С у сушильній шафі, розчиняють у мірній колбі місткістю 1000 см³ у невеликому об'ємі води, а потім доводять до мітки.

1 см³ містить 1 мг амоній-йонів. Приготовлений розчин зберігають у банці з темного скла на протязі одного року;

– **робочий розчин** амоній хлориду: 1 см³ основного розчину доводять до мітки безаміачною водою у мірній колбі до 200 см³. **1 см³ розчину містить 0,005 мг амоній-йонів.** Застосовують свіжеприготовлений розчин;

– **реактив Несслера:** використовують промисловий реактив за ТУ 6-09-2089. При його відсутності готують у лабораторних умовах з меркурій (II) оксиду.

2.3 Експериментальна частина

2.3.1 Приготування розчинів для побудови градуювального графіка

У мірну колбу місткістю 50 см³ піпеткою відміряють необхідний об'єм робочого розчину з масовою концентрацією амоній-йонів 5 мг/дм³, піпетками додають 0,5-1,0 см³ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б, 1 см³ реактиву Несслера і доводять об'єм розчину до позначки водою безаміачною, ретельно перемішують.

У такий спосіб готують усі градуювальні розчини.

Холосту пробу готують додаванням у мірну колбу місткістю 50 см³ приблизно 10 см³ води безаміачної, піпетками 0,5-1,0 см³ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б, 1 см³ реактиву Несслера. Доводять об'єм розчину до позначки водою безаміачною, ретельно перемішують.

Відомості про необхідні піпетки, об'єми вихідного розчину для приготування розчинів для побудови градуювальної характеристики, відповідні масові концентрації амоній-йону у цих розчинах наведено у таблиці 2.1.

Для кожного значення масової концентрації амоній-йонів готують серію з п'яти градуювальних розчинів.

Виконання вимірювань оптичної густини проводять через 10 хвилин після завершення процедури приготування градуювальних розчинів.

Таблиця 2.1 – Відомості про розчини для побудови градуювальної характеристики

№ розчину для побудови градуювальної характеристики	Номінальна місткість піпетки, см ³		Об'єм робочого розчину, см ³	Масова концентрація амоній-йонів у розчині для побудови градуювальної характеристики, $\rho_{гр}$, мг/дм ³
1	1,0	–	1,0	0,1
2	2,0	–	2,0	0,2
3	–	5,0	3,0	0,3
4	–	5,0	4,0	0,4
5	5,0	–	5,0	0,5
6	10,0	–	10,0	1,0
7	20,0	–	20,0	2,0
8	–	50,0	30,0	3,0
9	–	50,0	40,0	4,0

2.3.2 Побудова градуювального графіка

Вимірюють оптичну густину градуювальних розчинів і холостої проби за допомогою фотоелектроколориметра, підготовленого відповідно до вимог у паспорті, з використанням довжини хвилі 425 нм для КФК-3 або світлофільтру 440 нм для КФК-2 (розчин порівняння – вода безаміачна). Для вимірювання оптичної густини градуювальних розчинів №1-№5 (0,1-0,5 мг/дм³) використовують кювети з оптичною довжиною шляху 50 мм. Для вимірювання

оптичної густини градувальних розчинів №5-№9 (0,5-4,0 мг/дм³) використовують кювети з робочою довжиною 10 мм. Для кожного значення масової концентрації виконують по п'ять паралельних вимірювань оптичної густини відповідно до кількості градувальних розчинів у серії. Оптичну густину холостої проби віднімають від оптичної густини градувального розчину. Одержані результати записують у таблицю 2.2.

Таблиця 2.2 – Результати дослідження

Об'єм робочого розчину, мл	Концентрація йонів-амонію, мг/дм ³	D	$D - D_x$

Градувальний графік будують у координатах: оптична густина – вміст йонів амонію, мг/дм³, з урахуванням поправки на холосту пробу.

2.3.3 Встановлення масової концентрації амоній-йонів у досліджуваній пробі води

У мірну колбу місткістю 50 см³ вміщують 40 см³ підготованої вихідної проби (або менший її об'єм у залежності від вмісту амоній-йонів), піпеткою додають 0,5-1,0 см³ розчину солі сегнетової або розчину трилону Б, 1 см³ реактиву Несслера. Доводять об'єм до позначки водою безаміачною, ретельно перемішують.

Виконання вимірювань оптичної густини проводять через 10 хвилин після завершення процедури приготування розчину. Оптичну густину холостої проби віднімають від оптичної густини підготовленої проби.

2.3.4 Обчислення результатів вимірювання

Масову концентрацію амоній-йонів в аліквоті проби, мг/дм³ знаходять за допомогою попередньо встановлених параметрів відповідної градувальної характеристики. Результат записують до третьої значущої цифри.

Результат одиничного вимірювання масової концентрації амоній-йонів у вихідній пробі, ρ_i , мг/дм³ знаходять за формулою (3.1):

$$\rho_i = \frac{\rho_{гр} \cdot k \cdot 50}{V} \quad (2.1)$$

$\rho_{гр}$ – масова концентрація амоній-йонів, знайдена за допомогою попередньо розрахованих параметрів градувальної характеристики, мг/дм³;

k – ступінь попереднього розбавлення вихідної проби ($k = 1$, якщо попереднє розбавлення вихідної проби не проводили);

50 – об'єм мірної колби, яку використовують для підготовки аліквоти проби до фотоколориметрування, см³;

V – об'єм аліквоти проби (попередньо розбавленої проби), взятий для аналізу, см³;

i – номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результат обчислень за формулою (2.1) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

Результат вимірювань масової концентрації амоній-йонів розраховують за формулою (2.2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ρ_1, ρ_2

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \quad (2.2)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{3\sigma}$, %:

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_{3\sigma} \quad (2.3)$$

Для масових концентрацій амоній-йонів від 0,1 до 0,5 мг/дм³ включно значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ становить 40 %;

Для масових концентрацій амоній-йонів понад 0,5 до 50 мг/дм³ включно значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ становить 10 %.

2.4 Висновки

2.5 Контрольні питання

1. У якій формі міститься аміак у воді?
2. Скільки складає ГДК у водоймах рибогосподарського призначення для різних форм аміаку?
3. Чому небезпечний перевищений вміст аміаку у водоймах?
4. Яка якісна реакція лежить в основі фотометричного визначення аміаку у стічних водах?
5. Як консервують відібрану для аналізу воду?

Лабораторна робота № 3

Основні органолептичні показники якості води

3.1 Мета: вивчити основні органолептичні показники якості води та визначити кольоровість, запах і присмак питної води.

3.2 Короткі теоретичні відомості

Питна вода, яку безпосередньо використовує населення, повинна бути доброякісною, тобто маги хороші органолептичні властивості, бути

нешкідливою за хімічним, у тому числі радіонуклідним, складом, безпечною в епідемічному плані та фізіологічно повноцінною. Воду з хорошими органолептичними ознаками вважаємо такою, що не має запаху, без смаку та присмаку. Прозору, некаламутну, не забарвлену, тобто такою, яка не містить помітних на око домішок (плівок, осаду, завислих частинок тощо), прохолодну. Така вода не справлятиме негативного впливу на нервово-психічний стан людини, дивись ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Державними санітарними нормами та правилами "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (додаток Б).

Органолептичні властивості води – це ті її ознаки, що сприймаються органами чуття людини і оцінюються за інтенсивністю сприйняття. Нюхові, смакові, зорові, теплові відчуття зумовлені фізико-хімічними характеристиками води й передусім наявністю певних хімічних речовин (органічних, мінеральних солей, газів). Саме вони й надають воді запаху, смаку, присмаку, забарвлення, каламуті тощо. Тому органолептичні якості води характеризуються показниками двох підгруп: фізико-органолептичними, які становлять собою сукупність органолептичних ознак, що сприймаються органами чуття, та хіміко-органолептичними, які свідчать про вміст певних хімічних речовин, здатних подразнювати рецептори відповідних аналізаторів і зумовлювати ті чи ті відчуття.

Хороші органолептичні властивості води позитивно впливають на організм людини. Так, приємна на смак вода підвищує гостроту зору і частоту сердечних скорочень, а неприємна — знижує. Неможливо не враховувати й естетичний вплив органолептичних властивостей води. Тут доречно згадати слова Ф.Ф. Ерісмана: “Було б непробачною помилкою вважати задоволення цієї естетичної потреби розкішшю, бо тут естетика і гігієна поєднуються так, що роз’єднати їх практично не є можливим”.

Запах – здатність наявних у воді хімічних речовин випаровуватися і, створюючи тиск пари над поверхнею води, подразнювати рецептори слизових оболонок носа та синусних пазух, зумовлюючи відповідне відчуття.

За характером розрізняють природні (ароматичний, болотний, гнильний, рибний, трав’яний і т. ін.), специфічні (аптечний) і невизначені запахи. Але для гігієнічного оцінювання й порівняння якості води недостатньо такої характеристики. Зрозуміло, що один і той самий запах може мати різну інтенсивність.

До того ж у різних людей неоднакова чутливість аналізатора нюху. У деякого вона надто висока. Саме вони можуть відчувати запах води тоді, коли звичайна людина його не відчуває.

Враховуючи сказане, для характеристики інтенсивності запахів води ще в 1914 р. у США запропонували п’ятибальну шкалу: 0 – без запаху, його не виявляє навіть досвідчений одоратор; 1 – дуже слабкий, споживач не виявляє, але відчуває досвідчений одоратор; 2 – слабкий, споживач відчуває тільки тоді, коли привернути його увагу; 3 – помітний, споживач легко виявляє і негативно

реагує; 4 – чіткий, вода непридатна для вживання; 5 – дуже сильний, через що вода непридатна для вживання.

З підвищенням температури погіршується розчинність у воді газів. До того ж збільшується леткість розчинених у воді органічних речовин, що призводить до зростання тиску їхньої пари над поверхнею води. Через це у одиниці об'єму повітря міститься більше молекул речовини, а відтак рецептори аналізатора нюху подразнюються більшою мірою. Тобто посилюється запах. Крім того, під впливом високої температури у воді можуть відбуватися хімічні перетворення і з'являтися нові речовини із запахом. Тому запах води оцінюють як за кімнатної температури (20 °С), так і за її підвищення до 60 °С.

Якісною можна вважати лише таку воду, яка, на думку споживачів, не має запаху. Пересічні люди не відчують запах інтенсивністю 0 і 1 бал за п'ятибальною шкалою. Запах інтенсивністю 2 бали відчують лише деякі споживачі (до 10% населення), і лише тоді, коли звернути їхню увагу. За підвищення інтенсивності запах стає відчутним для всіх споживачів без будь-якого попередження. Тому зрозуміло, що інтенсивність запаху питної водопровідної води не повинна перевищувати 2 балів. Крім того, слід урахувати, що воду підігрівають для приготування гарячих напоїв та перших страв, а це може призвести до посилення її запаху. Саме тому питна вода повинна мати не вищий за 2 бали запах за температури як 20 °С, так і 60 °С. Це відображено у державному стандарті на питну водопровідну воду.

Смак і присмак – здатність наявних у воді хімічних речовин після взаємодії зі слиною подразнювати смакові сосочки, розташовані на поверхні язика, і зумовлювати відповідне відчуття.

За характером розрізняють солоний, гіркий, кислий і солодкий смаки. Решта – присмаки: лужний, болотний, металічний, нафтопродуктів і т. ін. Але для гігієнічного оцінювання й порівняння якості питної води не досить лише якісної характеристики смаків і присмаків. Зрозуміло, що один і той самий присмак може мати різну інтенсивність. До того ж у різних людей неоднакова чутливість смакового аналізатора. Тому для характеристики інтенсивності смаків і присмаків води було запропоновано п'ятибальну шкалу (аналогічну п'ятибальній шкалі інтенсивності запахів).

Запах, смак і присмак води мають суттєве гігієнічне значення. По-перше, якщо вони неприємні та легко виявляються споживачами, то це обмежує споживання питної води і змушує шукати нові джерела. По-друге, специфічні запах, смак і присмак свідчать про забруднення води внаслідок потрапляння у водойму (джерело водопостачання) стічних вод промислових підприємств або поверхневого стоку із сільськогосподарських ланів. По-третє, природні запах, смак і присмак свідчать про те, що у воді є певні органічні і неорганічні речовини, що утворилися внаслідок життєдіяльності водних організмів (водоростей, актино-міцетів, грибів і т. ін.) та біохімічних процесів перетворення органічних сполук (гумінових речовин), які потрапили у воду з ґрунту. Ці речовини можуть бути біологічно активними, небайдужими для

здоров'я, мати алергенні властивості тощо. І нарешті, запах, смак і присмак є показниками ефективності очищення води на водопровідних станціях.

Якісною можна вважати лише таку воду, яка, на думку споживачів, не має смаку і присмаку. Пересічні люди не відчують смак і присмак інтенсивністю 0 і 1 бал. Смак і присмак інтенсивністю 2 бали відчують лише деякі споживачі (до 10% населення) і лише за умов попередження, тобто якщо повернути їхню увагу. За підвищення інтенсивності смак і присмак стає відчутним для всіх споживачів без будь-якого попередження. Тому, інтенсивність смаку і присмаку питної водопровідної води не повинна перевищувати 2 бали, що й відображено у державному стандарті на питну водопровідну воду.

Інтенсивність запахів та присмаків питної води вимірюється в балах (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 - Інтенсивність запахів і присмаків питної води за балами

Інтенсивність запаху або присмаку	Ніякого	Дуже слабкий	Слабкий	Помітний	Виразний	Дуже сильний
Бал	0		2	3	4	5

Забарвленість – показник, що характеризує інтенсивність забарвлення води, яке зумовлене вмістом забарвлених органічних речовин.

Забарвленість природна властивість води, що залежить від наявності в ній гумінових речовин, які вимиваються у воду з ґрунту під час формування поверхневих та підземних водойм. Гумінові речовини утворюються в ґрунті внаслідок мікробіологічного руйнування сторонніх органічних сполук і синтезу ґрунтовими мікроорганізмами нової органічної речовини, притаманної ґрунту, яка зветься гумусом. Останній має коричневий колір, а тому гумінові речовини надають воді забарвлення від жовтого до коричневого. На кількість цих речовин впливають геологічні умови, водоносні горизонти, характер ґрунту. наявність боліт і торфовищ у басейнах річок і т. ін. Невелика кількість гумінових речовин утворюється безпосередньо в поверхневих водоймах унаслідок мікробіологічного руйнування водних рослин (водоростей). Що більше у воді гумінових речовин, то інтенсивніше забарвлення води й вища її кольоровість.

Для вимірювання рівня забарвленості води було розроблено хромово-кобальтову шкалу, яка імітує кольоровість природної води. Ця шкала становить собою розчини калію хромату, кобальту сульфату і сульфатної кислоти у воді.

Що вища концентрація цих речовин, то інтенсивніше жовто-коричневе забарвлення розчину й більша кольоровість. Забарвленість води вимірюють у градусах шляхом порівняння її інтенсивності із забарвленням розчинів хромово-кобальтової. Раніше це порівняння здійснювали візуально. Візуально вивчають колір, відтінок, інтенсивність забарвлення води. Для цього воду наливають у циліндр з плоским дном. На відстані 4 см від дна розміщують аркуш білого паперу. Через стовпчик води у циліндрі розглядають і оцінюють колір цього аркуша. Воду з циліндра зливають доти, доки колір не сприйматиметься білим, притаманним усьому аркушу. Вимірюють висоту стовпчика, за якого зникає забарвлення. Забарвлення води не повинно виявлятися в стовпчику заввишки 20 см. Інколи, якщо дуже інтенсивне забарвлення, виникає потреба у розведенні води, що досліджується, дистильованою водою.

Нині для визначення забарвленості використовують спектрофотометри та фотоколориметри.

Якісною можна вважати лише таку воду, забарвленість якої не перевищує 20 градусів. Якщо більшість споживачів скаже, що вода жовтувата, то її кольоровість за імітуючою шкалою перевищує 20 градусів. Саме тому в державному стандарті на питну водопровідну воду зазначено, що її кольоровість не повинна перевищувати 20 градусів.

Крім слід пам'ятати й про те, що забарвлення води може бути пов'язане з її забрудненням речовинами органічного і неорганічного походження, зокрема барвниками, які можуть потрапляти у водойми зі стічними водами підприємств легкої промисловості, деякими неорганічними сполуками заліза, марганцю, міді як природного, так і техногенного походження. Так, залізо і марганець можуть спричиняти забарвлення води від червоного до чорного, мідь – від блідо-блакитного до синьо-зеленого. Тобто забруднена стоками промислових підприємств вода може мати неприродний колір.

Вода з високою забарвленістю може бути біологічно активною за рахунок гумінових органічних речовин. Переконливих даних про вплив води з високою забарвленістю на здоров'я людини в літературі немає. Але відомо, що внаслідок дії гумінових кислот на 50–100% підвищується проникність стінки кишечника для катіонів Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, сульфат-іону. І нарешті, забарвленість є показником ефективності очищення (знебарвлення) води на очисних спорудах.

Каламутність – природна властивість води, зумовлена вмістом завислих речовин органічного і неорганічного походження (глини, мулу, органічних колоїдів, планктону і т. ін.). Протилежна характеристика води прозорість, тобто здатність її пропускати світлові промені. Що більше у воді завислих речовин, то вища її каламутність, тобто менша прозорість.

Для кількісного оцінювання прозорості води було запропоновано метод Снеллена. Воду наливають у циліндр з плоским дном. На відстані 4 см від дна розміщують стандартний шрифт. Висота букв становить 4 мм, а товщина – 0,5 мм. Воду з циліндра зливають доти, доки через її стовпчик можна буде прочитати літери. Висота цього стовпчика (у сантиметрах) і характеризує

прозорість води. Прозора, на погляд споживачів, вода у разі вимірювання за методом Снеллена має прозорість, не меншу за 30 см.

Для вимірювання рівня каламутності води було запропоновано імітуючу каолінову шкалу. Це набір суспензій білої глини (каоліну) у дистильованій воді. Вміст каоліну в суспензіях коливається від 0,1 до 0,5 мг/л:



Каламутність води вимірюють у міліграмах на літр шляхом порівняння її оптичної щільності зі щільністю стандартних розчинів каоліну. Раніше це порівняння здійснювали візуально. Нині використовують нефелометри, спектрофотометри та фотоколориметри.

Якщо воду, яку споживачі оцінили як прозору, оцінити за імітуючою каоліною шкалою, то виявиться, що її каламутність не більша за 1,5 мг/л. Коли ж переважна кількість споживачів вважають, що вода непрозора, то її каламутність перевищує 1,5 мг/л. Саме тому в державному стандарті на питну водопровідну воду зазначено, що її каламутність не повинна перевищувати 1,5 мг/л.

Каламутність тісно пов'язана з іншими властивостями води, насамперед з кольоровістю, запахом та присмаком. Так, гумінові речовини, які зумовлюють кольоровість води, роблять її каламутною (за рахунок колоїдної фракції), надають природного запаху і присмаку. Червонуватий колір свідчить про наявність у воді заліза гідроксиду (III). Така вода каламутна, зі специфічним в'язким присмаком.

Каламутність впливає на мікробіологічні показники якості води. Більшість мікроорганізмів сорбуються на поверхні або містяться в середині завислих частинок, органічні і неорганічні речовини яких захищають бактерії і віруси. Дані літератури свідчать, що знезараження каламутної води хлором протягом 30 хв навіть за залишкового вільного активного хлору на рівні 0,3-0,5 мг/л неефективне стосовно кишкових бактерій і вірусів (наприклад, збудників гепатиту А). У той же час прояснення і знебарвлення води на очисних спорудах спрямовані на видалення завислих частинок та гумінових речовин, сприяють видаленню 90% бактерій.

Встановлено, що хлорована каламутна вода може бути небезпечною для здоров'я внаслідок утворення хлорорганічних сполук – токсичних і навіть канцерогенних. Це хлорфеноли, хлорціани, тригалогідметани, хлоровані поліцик- лічні ароматичні вуглеводні, поліхлоровані біфеніли.

Каламутна, непрозора вода зумовлює у людини відчуття відрази. Це обмежує її споживання і змушує шукати нові джерела водопостачання, вода в яких може виявитися небезпечною в епідеміологічному плані й містити

шкідливі речовини. Каламутність води свідчить про її забруднення органічними і неорганічними речовинами, які можуть бути шкідливими для здоров'я людини або утворювати шкідливі речовини під час реагентного оброблення води (наприклад, хлорування). Каламутність є показником ефективності прояснення води на водоочисних спорудах. І нарешті, каламутність є одним із чинників, що впливають на ефективність знезаражування води, тобто на ефективність очищення її від патогенних бактерій і особливо ентеровірусів.

3.3 Експериментальна частина

3.3.1 Визначення запаху та присмаку питної води

Відберіть у стакан 100 см³ водопровідної води та визначте її смак за таблицею 3.1 при 20°C. Підігрійте відібрану пробу до 60°C та визначте за таблицею 3.1 запах питної води.

Результати досліджень заносять до таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати досліджень проби питної води

Інтенсивність присмаку проби питної води	
Бал присмаку проби питної води	
Інтенсивність запаху проби питної води	
Бал запаху проби питної води	

3.3.2 Визначення кольоровості питної води

Метод вимірювання кольоровості засновано на порівнянні кольоровості проб води з кольоровістю імітаційних розчинів кольоровості. Імітаційні розчини кольоровості являють собою розчини суміші калію хромату, кобальту сульфату і сульфатної кислоти і відповідають стандартним розчинам кольоровості, за які прийнято розчини суміші калію гексахлорплатинату (IV) та кобальту хлориду.

Фотометричним методом вимірюють оптичну густину проби води (попередньо розбавленої проби води) при довжинах хвиль 364 та 400 нм. За градууювальною характеристикою: різниця оптичних густин – кольоровість встановлюють значення кольоровості проби води (попередньо розбавленої проби води).

При підготовці до виконання вимірювань кольоровості виконують:

- підготовку до роботи фотоелектроколориметра;
- приготування розчинів;
- приготування градууювальних розчинів;
- побудову градууювальної характеристики;
- відбір проб;
- пробопідготовку.

Підготовку фотоелектроколориметра до вимірювань проводять згідно вимог до експлуатаційної документації на прилад.

Приготування розчину кислоти сульфатної (1 : 1000): в мірну колбу місткістю 1000 см³ вносять приблизно 500 см³ води дистильованої і додають піпеткою 1 см³ кислоти сульфатної концентрованої ($d = 1,83 \text{ г/см}^3$). Розчин перемішують і доводять об'єм до позначки водою дистильованою.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом шести місяців.

Приготування імітаційного розчину для побудови градуювальної характеристики: наважку калію хромату масою ($0,0875 \pm 0,0008$) г та наважку кобальту сульфату гептагідрату масою ($2,000 \pm 0,001$) г переносять кількісно в мірну колбу місткістю 1000 см³ і розчиняють у воді дистильованій. Додають піпеткою 1 см³ кислоти сульфатної концентрованої ($d=1,83 \text{ г/см}^3$), перемішують і доводять об'єм до позначки водою дистильованою.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом шести місяців.

Приготування градуювальних розчинів

В мірну колбу місткістю 100 см³ піпеткою відміряють необхідний об'єм імітаційного розчину і доводять об'єм до позначки і доводять об'єм до позначки розчином кислоти сірчаної. У такий спосіб готують всі градуювальні розчини, після чого вимірюють їх оптичну густину.

Холосту пробу готують зі 100 см³ розчину кислоти сірчаної.

Відомості про необхідні піпетки, об'єми імітаційного розчину для приготування розчинів для побудови градуювальної характеристики, відповідні значення кольоровості у цих розчинах та відносні похибки їх приготування наведено у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Відомості про розчини для побудови градуювальної характеристики

№ розчину для побудови градуювальної характеристики	Номінальна місткість піпетки, см ³	Об'єм імітаційного розчину, см ³	Кольоровість у розчині для побудови градуювальної характеристики, °
1	2	3	4
1	1	1	5
2	2	2	10
3	5	3	15
4	5	4	20
5	5	5	25
6	10	6	30
7	10	8	40
8	10	10	50
9	25	12	60

1	2	3	4
10	25	14	70
11	25	16	80

Для кожного рівня кольоровості готують серію щонайменше з трьох градуовальних розчинів.

Побудова градуовальної характеристики

Вимірюють оптичну густину розчинів (розчин порівняння – вода дистильована) за допомогою фотоелектроколориметра. Вимірювання виконують при довжинах хвиль 364 та 400 нм. Використовують кювети з оптичною довжиною шляху 50 мм. Вираховують різницю оптичних густин.

Відбір проб

Відбір проб поверхневих вод виконують згідно з ГОСТ 17.1.5.05. Проби відбирають у поліетиленові ємності. Об'єм проби води для вимірювання кольоровості повинен бути не менше 200 см³.

Проби для визначення кольоровості аналізують не пізніше ніж через 2 - 3 години після відбору.

Пробопідготовка

Каламутні води фільтрують через паперовий фільтр “синя” стрічка, відкидаючи першу порцію фільтрату об'ємом 10 см³.

Якщо кольоровість проби більша ніж 80°, пробу розбавляють, але не більше ніж в два рази. При розбавленні проби зберігають рН

Для запобігання похибки за рахунок кюветної різниці вимірювання проводять з використанням однієї пари кювет, причому одну з них використовують тільки для вимірювань холостої проби, іншу – тільки для вимірювань градуовальних розчинів та проб води

Результати вимірювання оптичних густин та різниці оптичних густин записують до третьої значущої цифри.

3.3.3 Обробка результатів

Значення кольоровості у вихідній пробі, C° , знаходять за формулою:

$$C = C_{zp} \cdot k, \quad (3.1)$$

де C_{zp} – значення кольоровості, знайдене за градуовальною характеристикою, °; k – ступінь попереднього розбавлення вихідної проби ($k = 1$, якщо попереднє розбавлення вихідної проби не проводили).

Результат обчислень заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

3.4 Висновок

3.5 Контрольні питання

1. Назвіть органолептичні показники якості води.
2. Як визначають кольоровість води?
3. В яких одиницях вимірюються кольоровість води?
4. Методика оцінки каламутності води.
5. Яка вода вважаються якісною?

Лабораторна робота № 4

Хіміко-органолептичні показники якості води: загальна лужність та загальна мінералізація питної води

4.1 Мета: вивчити основні хіміко-органолептичні показники якості води та визначити загальну лужність, загальну мінералізацію питної води.

4.2 Короткі теоретичні відомості.

Природна вода містить у своєму складі різні домішки – солі та гази, механічні домішки, що знаходяться у зваженому стані, іноді органічні речовини, тощо. Якість питної води повинна відповідати ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Державними санітарними нормами та правилами "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (додаток Б).

Крім органолептичних показників основної групи (фізико-органолептичних), слід звернути увагу на групу хімікоорганолептичних показників. Ці показники поділяють на підгрупи: хімічні речовини, що зустрічаються в природних водах, з'являються у воді внаслідок забруднення водою або в процесі водопідготовки.

До показників, які характеризують природний хімічний склад води, належать: сухий залишок (мінералізація загальна), водневий показник (рН), жорсткість загальна, вміст заліза, сульфатів, хлоридів, марганцю, міді, цинку.

Сухий залишок (мінералізація загальна) – це кількість розчинених речовин, передусім мінеральних солей, в 1 л води. Кількість органічних речовин у сухому залишку становить не більше ніж 10%, тому можна вважати, що цей показник характеризує загальну мінералізацію води.

Воду із сухим залишком до 1000 мг/л називають прісною. Саме така мінералізація притаманна воді річок, більшості прісних озер та водосховищ. Воду називають солонуватою, якщо її мінералізація становить 1000—3000 мг/л, і навіть солоною за мінералізації понад 3000 мг/л. Це характерно для води морів та океанів.

Найважливішими у природній воді є такі йони: аніони Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} і катіони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ . Залежно від того, який аніон або група аніонів переважає, природні води поділяють на три класи: 1) гідрокарбонатні і карбонатні (HCO_3^- і CO_3^{2-}); 2) сульфатні (SO_4^{2-}); 3) хлоридні (Cl^-).

Здавна з хімічним (мінеральним) складом води пов'язували її смакові якості та можливість розвитку в населення масових захворювань. У сучасних умовах цікавість до питання впливу мінералізації води на організм людини збільшилася, а об'єм досліджень розширився. Цьому сприяло й те, що в багатьох районах світу дефіцит прісної води нині є дуже гострим. Особливого значення набуло гігієнічне оцінювання електролітного складу питної води з появою технічних можливостей його зміни. На сьогодні можна вважати, що вплив загальної мінералізації води або її електролітного складу на організм людини достатньо вивчений.

Перший у світі норматив сухого залишку у воді було прийнято Брюссельською комісією в 1853 р. Встановили його (500 мг/л) на підставі середнього значення сухого залишку у воді водойм Саксон-Веймарського герцогства, яка вважалася доброякісною за органолептичними властивостями і не спричиняла захворювань серед населення. Але згодом з'явилися інші пропозиції.

Обґрунтовуючи норматив сухого залишку в питній водопровідній воді, передусім треба врахувати його вплив на органолептичні властивості. Відомо, що значний вміст мінеральних солей надає воді солоного та (або) гіркого смаку. Солоного смаку надають воді переважно натрію і кальцію хлориди, гіркого – магнію сульфати і хлориди. Споживачі відчують цей смак, якщо загальна мінералізація води перевищує 1000 мг/л.

Щоб вода не мала гіркого та солоного смаку інтенсивністю понад 2 бали, її сухий залишок не повинен перевищувати 1000 мг/л. Саме таку воду називають прісною. Тобто верхня межа мінералізації (сухого залишку) питної води – 1000 мг/л – встановлена на підставі впливу на органолептичні властивості води.

Крім того, досліди на лабораторних тваринах та волонтерах засвідчили, що вживання високомінералізованої води небайдуже для організму: воно може призводити до розладу багатьох метаболічних і біохімічних процесів і розвитку різних порушень як на функціональному, так і на морфологічному рівнях. Так, вживання води із сухим залишком, що перевищує 1000 мг/л, супроводжується підвищенням гідрофільності тканин, затримкою води в організмі, зменшенням на 30-60% діурезу. Внаслідок цього підвищується навантаження на серцево-судинну систему, а відтак стає тяжчим перебіг хронічних недуг, ішемічної хвороби серця, міокардіодистрофії, гіпертонічної хвороби. Підвищується ризик їхнього загострення, що може призвести до інфаркту міокарда тощо.

Вода з підвищеною мінералізацією може спричинити диспепсичні розлади в осіб, що змінили місце проживання. Це пов'язано з умістом у воді солей магнію і передусім сульфатів, які подразнюють слизові оболонки тонкої і товстої кишок, посилюючи їхню перистальтику. Крім цього, під впливом такої води змінюються секреторна і моторна функції шлунка.

Встановлено, що тривале вживання високомінералізованої води сприяє розвитку і тяжкості перебігу сечокам'яної і жовчнокам'яної хвороб.

З розвитком технології опріснення солоних вод для питних потреб виникла проблема гігієнічного нормування нижньої межі мінералізації. Відомо, що вода з надто низькою мінералізацією (твердий залишок – до 50-100 мг/л) неприємна на смак. Її тривале вживання може призвести до порушень водно-електролітного балансу й обміну мінеральних речовин. Так, у дослідах на лабораторних тваринах і волонтерах встановлено, що систематичне вживання дистильованої води призводить до порушення водно-електролітного гомеостазу, яке ґрунтується на реакції осморорецептивного поля печінки, що зумовлює підвищений викид натрію в кров. Це супроводжується перерозподілом води між позаклітинною та внутрішньоклітинною рідинами.

Нижньою межею мінералізації, за якої гомеостаз організму підтримується адаптивними реакціями, є 100 мг/л. Оптимальний рівень мінералізації питної води перебуває в діапазоні 200-400 мг/л. При цьому мінімальний вміст кальцію повинен бути не меншим за 25 мг/л, магнію – 10 мг/л.

Таким чином, оптимальною вважається мінералізація води на рівні 300-500 мг/л. Вода із сухим залишком 100-300 мг/л вважається задовільно мінералізованою, 500-1000 мг/л – підвищено, але допустимо мінералізованою. Солонувата і солоната вода (з мінералізацією понад 1000 мг/л) неприємна на смак, її вживання призводить до порушень у стані здоров'я. Тому якісною слід вважати питну воду, що має сухий залишок до 1000 мг/л, що й відображено у державному стандарті на питну водопровідну воду.

Лужність природної води зумовлена присутністю аніонів HCO_3^- та CO_3^{2-} . Розрізняють загальну, вільну та активну лужність. Загальну лужність – показник, що характеризує властивість води, зумовлену наявністю у ній аніонів слабких кислот, головним чином вугільної кислоти (карбонатів, гідрокарбонатів) – води визначають титруванням соляною кислотою у присутності індикатору метилоранжу до появи рожевого забарвлення. Вимірюється загальна лужність у ммоль/дм³ (раніше – у мг-екв/л). Якщо загальна лужність води перевищує встановлену для питної води норму лужності, визначають вільну лужність. Вільна лужність зумовлена наявністю домішок вільних основ, розчинних солей, карбонатів, силікатів, сульфідів. Вільну лужність води визначають титруванням проби води соляною кислотою у присутності індикатору фенолфталеїну до зникнення його рожевого забарвлення. Вільна лужність також вимірюється у ммоль-екв/л. Активна лужність відповідає рОН. $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$.

Мінералізація води обумовлена присутністю в ній розчинних солей. Мінералізована вода має солонуватий або в'язучий присмак, її використання для господарчо-побутових потреб обмежене. Загальний вміст нелетких неорганічних та частково органічних сполук у питній воді характеризується величиною сухого залишку. Мінералізація води визначається за сухим залишком у г/дм³. Мінералізація питної води не повинна перевищувати 1,0 г/дм³ (за вимогами ДСанПіН 2.2.4-171-10). Використання води з більшою мінералізацією допускається тільки при відсутності інших джерел водопостачання, але за обов'язковою згодою з органами санітарного нагляду. У посушливих, бідних на підземні і поверхневі води районах для пиття нерідко використовують воду з мінералізацією до 2,5-3,0 г/дм³.

4.3 Експериментальна частина

4.3.1 Визначення сухого залишку (загальної мінералізації) води гравіметричним методом

Метод визначення масової концентрації сухого залишку (розчинених речовин) полягає у випаровуванні вологи з 50 - 1000 см³ профільтрованої проби води, висушуванні залишку протягом 3-х годин при температурі 105 °С і

зважуванні його на аналітичних терезах. Маса сухої речовини повинна знаходитись в границях 50 - 500 мг.

Підготовка до виконання вимірювань

При підготовці до виконання вимірювань сухого залишку у воді виконують:

- підготовку порцелянових чашок для випарювання;
- приготування розчинів;
- відбір проб.

Пусті пронумеровані порцелянові чашки висушують до сталої маси при температурі (105 ± 2) °С, для чого їх вміщують в сушильну шафу, нагріту до 105°С, витримують 3 години. Після цього чашки ставлять в ексикатор на 30-50 хвилин для охолодження до кімнатної температури і зважують на лабораторних терезах. Повторні висушування, охолодження і зважування повторюють, витримуючи чашки в сушильній шафі, нагрітій до 105 °С, 30 хвилин, до тих пір, поки різниця між двома послідовними зважуваннями буде не більшою, ніж 0,001 г.

Відбір проб поверхневих вод виконують за ГОСТ 17.1.5.05-85 та ДСТУ ISO 5667-6, зворотних вод – за КНД 211.1.0.009; зберігання та поводження з пробами – за ДСТУ ISO 5667-3. Об'єм проби води повинен бути не менше ніж 3,5 дм³; пробу води не консервують, аналіз проводять не пізніше, ніж через добу з моменту відбору. Пробу води фільтрують через фільтр “синя стрічка”. Суху мірну колбу місткістю 50 -1000 см³, в залежності від очікуваного вмісту солей (таблиця 4.1), заповнюють до позначки фільтрованою пробєю води. Порцелянову чашку заповнюють пробєю не більше, ніж на 3/4 об'єму і ставлять на водяну баню. По мірі випаровування пробу доливають, поки весь об'єм не випариться досуха.

Таблиця 4.1 – Залежність необхідного для виконання вимірювань об'єму проби від очікуваної масової концентрації сухого залишку

Очікувана масова концентрація сухого залишку, мг/дм ³	Місткість мірної колби для заповнення проби, см ³
від 50 до 500	1000
від 100 до 1000	500
від 200 до 2000	250
від 500 до 5000	100
від 1000 до 10000	50

Після випаровування всієї води зовнішню поверхню чашки ретельно обтирають фільтрувальним папером, змоченим розбавленою (1:5) кислотою хлоридною, потім споліскують водою дистильованою, сушать паперовим фільтром, ставлять чашку з сухим залишком в сушильну шафу, нагріту до 105°С і витримують при цій температурі протягом 3 годин, охолоджують в ексикаторі протягом 30-50 хвилин і швидко зважують з точністю до 0,0001 г.

Перевірку повноти висушування проводять повторним висушуванням протягом 30 хвилин. Різниця в масах двох повторних зважувань не повинна перевищувати 2 % від маси залишку.

4.3.2 Визначення загальної лужності води титриметричним методом

У конічну колбу на 100-200 см³ відбирають піпеткою 20-50 см³ водопровідної води і титрують її 0,1н розчином соляної кислоти із бюретки у присутності індикатору метилоранжу до появи рожевого забарвлення (підкласти під колбу білий папір). Визначають об'єм кислоти, що пішов на титрування.

4.3.3 Обробка результатів

4.3.3.1 Результат одиничного вимірювання масової концентрації сухого залишку у вихідній пробі, ρ_i , мг/дм³ знаходять за формулою:

$$\rho_i = (m_2 - m_1) \times 1000 / V, \quad (4.1)$$

де m_1 – маса пустої порцелянової чашки, мг;

m_2 – маса чашки з висушеним залишком, мг;

V – об'єм води, взятий для аналізу, см³;

i – номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2, 3$.

Результат обчислень за формулою (4.1) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

Результат вимірювань масової концентрації сухого залишку розраховують як середнє арифметичне результатів трьох паралельних одиничних вимірювань.

4.3.3.2 Загальну лужність води (Л) розраховують за формулою:

$$Л = \frac{N \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2}, \text{ ммоль} \cdot \text{екв/л} \quad (4.2)$$

де N – нормальність соляної кислоти, $N=0,1$;

V_1 – об'єм кислоти витрачений на титрування, мл;

V_2 – об'єм води, взятої для титрування, мл;

4.4 Висновки

4.5 Контрольні питання

1. Які показники характеризують природний хімічний склад води?
2. Який документ визначає вимоги до якості питної води?
3. Який аналітичний метод лежить в основі визначення загальної мінералізації води?
4. Який аналітичний метод аналізу застосовують для визначення лужності воли?
5. Як здійснюють відбір проб для проведення аналізу на загальну мінералізацію та лужність питної води?

Лабораторна робота № 5

Твердість води. Методи видалення солей твердості

5.1 Мета: вивчити методи очистки води від солей твердості, комплексометричним методом визначити їх вміст до очищення та після йонітної очистки води.

5.2 Короткі теоретичні відомості

Твердість води має велике практичне значення. Особливі вимоги ставляться до промислового водопостачання, коли вода виконує роль сировини, розчинника або теплоносія, тощо. Наприклад, вода, яка використовується для пивоваріння повинна мати твердість не більше 2,5 ммоль/дм³, для виготовлення горілки та спирту не більше 0,36 ммоль/дм³, для виготовлення безалкогольних напоїв, майонезів не більше 10 ммоль/дм³. Твердість води для парових котлів повинна бути $\leq 0,017$ ммоль/дм³. Для промислової електроніки використовується демінералізована (знесолена) вода, яка за якістю вища від бідистиляту (дистильована вода подвійної перегонки). Вміст солей Mg²⁺, Ca²⁺ в такій воді – $10^{-1} \dots 10^{-2}$ ммоль/дм³. Вода, що використовується в шкіряній промисловості, повинна мати твердість для багатьох процесів не більше 6 ммоль/дм³, для фарбування, промивки після нейтралізації не більше – 3,6 ммоль/дм³, для знезолування, хромового та танідно-сантанового дубіння не більше 7 ммоль/дм³.

Твердість води зумовлена солями кальцію та магнію. Розрізняють три види твердості води: карбонатну, некарбонатну та загальну. Карбонатна твердість обумовлена гідрокарбонатами кальцію Ca(HCO₃)₂ та магнію Mg(HCO₃)₂. Ці солі порівняно легко вилучаються при кип'ятінні. Некарбонатна твердість зумовлена наявністю у воді сульфатів та хлоридів Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, тощо, які при кип'ятінні не видаляються. Наявність у воді солей обох видів твердості становить загальну твердість води, яка вимірюється у ммоль/дм³, у ммоль/дм³: дуже м'яка вода - 1,5; м'яка вода - 3,0; помірно тверда - 6,0; тверда - 8,5; дуже тверда 11 ммоль/дм³.

Обґрунтовуючи норматив загальної твердості у питній водопровідній воді, передусім враховують її вплив на органолептичні властивості. Відомо, що значний вміст солей твердості, особливо магнію сульфату, надає воді гіркового смаку. Споживачі відчують цей смак, якщо загальна твердість води перевищує 7 ммоль/дм³. Щоб вода не мала гіркового смаку інтенсивністю понад 2 бали, її загальна твердість не повинна перевищувати 7 ммоль/дм³. Інакше кажучи, доброякісна питна вода повинна бути м'якою (із загальною твердістю до 3,5 ммоль/дм³) або помірно твердою (від 3,5 до 7 ммоль/дм³). Тобто верхню межу загальної твердості питної води – 7 ммоль/дм³ – встановлено на підставі впливу її на органолептичні властивості (ДСанПіН 2.2.4-171-10).

Згодом було доведено, що залежно від твердості вода по-різному впливає на здоров'я людей. Так, різкий перехід від м'якої води до твердої може

призвести до диспепсії, зумовленої насамперед наявністю у воді магнію сульфату. У районах зі спекотним кліматом користування водою з високою твердістю призводить до погіршення перебігу сечокам'яної хвороби.

Солі твердості погіршують всмоктування жирів унаслідок їхнього омилення і утворення в кишечнику нерозчинних кальцієво-магнієвих мил. При цьому обмежується надходження в організм людини есенціальних речовин – поліненасичених жирних кислот, жиророзчинних вітамінів, деяких мікроелементів. Зокрема, вода із твердістю понад 10 ммоль/дм³ у регіонах, ендемічних щодо гіпомікроелементозу йоду (організм людини потребує мінімум 50 – 60 мкг йоду на добу, оптимально – 200 мкг), підвищує ризик захворювання на ендемічний зоб.

Вода з високою твердістю сприяє виникненню дерматиту. Механізм цього явища полягає в омиленні солями твердості шкірного сала з утворенням нерозчинних у воді кальцієво-магнезіальних мил, яким властива подразна дія.

До того ж треба враховувати, що з підвищенням твердості води ускладнюється кулінарне оброблення харчових продуктів, а саме: гірше розварюються м'ясо і бобові, погано заварюється чай, утворюється накип на стінках посуду. Крім цього, підвищуються витрати мила, волосся після миття стає жорстким, шкіра грубішає, тканини жовтіють, втрачають м'якість, гнучкість через імпрегнацію кальцієво-магнезіальних мил.

Але й дуже м'яка вода може негативно впливати на організм унаслідок зменшення надходження передусім кальцію.

Для пом'якшення води існує ряд методів: для усунення карбонатної твердості шляхом осадження використовують вапняний, натронний та содовий метод, для усунення некарбонатної твердості содовий та фосфатний метод.

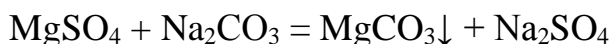
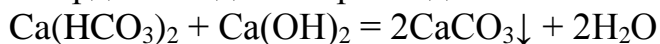
Для усунення жорсткості води, тобто її пом'якшення, з води потрібно видалити йони Ca²⁺ і Mg²⁺ у вигляді нерозчинних солей.

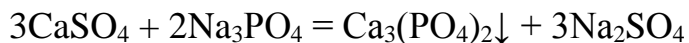
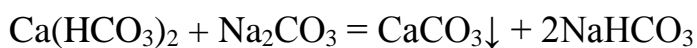
Тимчасову твердість води усувають кип'ятінням:



Під час нагрівання йони Ca²⁺ і Mg²⁺ виводяться з розчину у вигляді нерозчинних карбонатів. Саме легкість усунення тимчасової твердості води під час нагрівання зумовлює назву – «тимчасова».

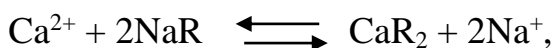
Постійну твердість води, зумовлену сульфатами та хлоридами Кальцію і Магнію, неможливо усунути кип'ятінням, оскільки ці солі не розкладаються. Назва «постійна твердість» походить саме від того, що її не можна усунути простим нагріванням води. Її усувають введенням у воду деяких реагентів – натрій карбонату (кальцинована сода), кальцій гідроксиду (вапняна вода), натрій ортофосфату. Одночасно усувається як тимчасова, так і постійна, тобто загальна твердість води. Наприклад:





Для пом'якшення води останнім часом широко застосовується йонообмінний метод. Йоніти – це неплavкі та нерозчинні або мало розчинні речовини, які обмежено набухають у воді та містять у своїй структурі функціональні групи кислотного та основного характеру, що здатні обмінюватися на йони речовин, розчинених у воді. В залежності від характеру функціональних груп йоніти можуть обмінюватись катіонами (катіоніти) або аніонами (аніоніти). Частіше за все йоніти являють собою тверді високомолекулярні полікислоти та поліоснови або їх солі. Використовують також неорганічні природні катіоніти, наприклад, цеоліти (алюмосилікати) або пермутити (штучно отримані неорганічні сполуки), які відповідають складу Na -катіоніту та звичайно позначаються Na_2R .

Суть методу. Тверда вода пропускається через шар катіоніта. При цьому відбувається, наприклад, такий процес:



де R – залишок молекули катіоніту.

При проходженні води через катіоніт в Na^+ формі йони кальцію та магнію обмінюються на йони натрію, і вода пом'якшується, бо йони кальцію та магнію, що зумовлюють її твердість зв'язуються йонітом.

5.3 Експериментальна частина

5.3.1 Визначення загальної твердості води

Для визначення загальної твердості беруть піпеткою пробу води 5мл. Розводять її дистильованою водою до 100 см³ в мірній колбі і добре перемішують, додають 5мл аміачного буферного розчину (суміш NH_4Cl та NH_4OH) і індикатор (декілька краплин) – еріохром чорний до утворення помітного винно-червоного з фіолетовим відтінком кольору. Потім титрують з бюретки розчином трилону Б до переходу забарвлення в синій колір із зеленуватим відтінком. Іншу пробу води (5мл) пропускають через Na -катіонітну колонку для пом'якшення води (очистка від солей твердості) і знову визначають твердість води зазначеним методом.

5.3.2 Обробка результатів

$$T.в. = (N_{\text{тр}} \cdot V_{\text{тр}} \cdot 1000) / V_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ ммоль/дм}^3 \quad (5.1)$$

де N – нормальність трилону Б, н;

$V_{\text{тр}}$ – об'єм трилону, який пішов на титрування, см³;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'єм проби, взятої для аналізу з мірної колби, см³;

5.4 Висновки

5.5 Контрольні питання

1. Як впливає твердість води на технологічні процеси?
2. Чим зумовлена твердість води?
3. Які Ви знаєте методи пом'якшення води? У чому сутність йонітної очистки води?
4. Який аналітичний метод лежить в основі визначення загальної твердості води?
5. Яка максимальна твердість допускається для питної води?

Лабораторна робота № 6

Вимірювання масової концентрації кальцію та магнію у поверхневих, підземних та очищених стічних водах титриметричним методом

6.1 Мета: титриметричним методом визначити вміст кальцію та магнію у поверхневих і очищених стічних водах.

6.2 Короткі теоретичні відомості.

Відомо, що Кальцій виконує в організмі багато функцій: є пластичним матеріалом, що вкрай потрібний для остеогенезу і репарації кісток (у кістках міститься 99% Кальцію), бере участь в утворенні дентину. Кальцій потрібний для підтримки нервово-м'язового збудження, бере участь у процесах згортання крові, впливає на проникність біологічних мембран. Добова потреба дорослої людини в Кальції коливається від 800 до 1100 мг (від 1000 мг на добу у віці до 7 років і майже 1400 мг – у 14-18 років). Під час вагітності потреба в ньому збільшується до 1500 мг на добу.

Потреба людини в Кальції задовольняється за рахунок насамперед молока і молокопродуктів. З водою твердістю 3,5-7 ммоль/дм³ в організм надходить приблизно 15-25% Кальцію від фізіологічної добової потреби. Дефіцит кальцію в організмі створюється досить швидко, бо виведення його є сталим і не залежить від надходження. Тому тривале користування м'якою водою, збідненою на Кальцій, може призвести до дефіциту його в організмі. Так, встановлено, що у дітей, які мешкають у районах з м'якою водою (до 3,5 ммоль/дм³), на зубній емалі утворюються лілові плями, які є наслідком декальцинації дентину.

Магній є кофактором і активатором більш ніж 300 ферментативних реакцій, включаючи гліколіз, синтез АТФ, транспорт мінералів через мембрани, синтез білків і нуклеїнових кислот, нервово-м'язову збудливість і м'язові скорочення.

Важливою є роль Магнію як фізіологічного антагоніста Кальцію, здатного попереджувати або усувати спазм гладких м'язів, причому Магній конкурує з

Кальцієм на одних і тих самих каналах мембрани м'язевих клітин. Цей макроелемент тісно пов'язаний не тільки з обміном Кальцію, але й Калію. Сприяючи фіксації Калію в клітинах, Магній забезпечує нормальну функцію клітинних мембран і бере участь у підтримці нормальної температури тіла.

Особливе значення має Магній у функціонуванні нервової тканини і провідної системи серця. Добра забезпеченість організму Магнієм сприяє кращій протидії стресовій ситуації та депресії. Потреба організму в Магнії суттєво збільшується у разі фізичних навантажень, у спортсменів в процесі тривалих і інтенсивних тренувань, під час відповідальних змагань, а також при стресових ситуаціях.

Магній надходить в організм з їжею, водою і сіллю. У дорослої людини щоденна потреба в Магнії становить 300-400 мг. Значну кількість Магнію містять горіхи, зернові культури (пшеничні висівки, борошно грубого помелу), урюк, курага, сливи (чорнослив), фініки, какао (порошок). Багаті на магній риба (особливо лососеві), соя, свіжі фрукти (особливо банани) та кавуни. Магній містять крупи (вівсяна, пшоняна, гречана), бобові (квасоля, горох), морська капуста, деякі сорти морської риби (скумбрія, оселедець), філе кальмарів, м'ясо, яйця, хліб, зелень (шпинат, петрушка, салат, кріп), лимони, грейпфрути, мигдаль, халва (соняшникова і тахінна), яблука, ревінь, броколі.

Питна вода в загальному споживанні кальцію і магнію не є основним їх джерелом. Проте, Магній, що міститься у воді у формі гідратованих йонів, характеризується вищим ступенем біонакопичення, ніж Магній у продуктах харчування. Продукти харчування не можуть компенсувати дефіцит Кальцію і, особливо, Магнію, якщо питна вода бідна цими елементами. На користь «водного Магнію» свідчить краща його засвоюваність з води (до 60%), ніж з їжі (30%). Тому зазначається значна роль саме Магнію в питних вод у зниженні серцево-судинної патології. В дослідженнях проведених на добровольцях - жінках, в раціонах яких був різний вміст магнію, було продемонстрована лінійна залежність надходження магнію в організм від жорсткості води та зазначено, що кожні 2 ммоль/дм³ жорсткості є джерелом 6-7% загального надходження магнію, тобто навіть при нормальній жорсткості води (7 ммоль/дм³) надходить додатково 27% магнію. Оптимальний вміст Магнію в питних столових водах високої якості складає 1:2- 1:3 від вмісту Кальцію, але не більше 30 мг/дм³.

Метод вимірювань масової концентрації Кальцію та Магнію в поверхневих і очищених стічних водах базується на утворенні комплексів кальцію та магнію з трилоном Б. Комплекс йона кальцію з аніоном кислоти етилендіамінтетраоцтової стійкий у дуже лужному середовищі при рН 12-13, а комплекс йона магнію в цьому середовищі руйнується, і Магній знаходиться у вигляді гідроксиду. Кальцій титрують трилоном Б з індикатором мурексидом. Кальцій з мурексидом утворює комплекс рожевого кольору. Після зв'язування всього Кальцію в комплекс з трилоном Б з'являється колір вільного індикатора – бузково-фіолетовий. Після розкладу мурексиду бромною водою або кип'ятінням створюють середовище з рН 10 і титрують Магній трилоном Б з

індикатором еріохромом чорним Т (хромогеном чорним). Магній з індикатором еріохромом чорним Т утворює комплекс бузково-фіолетового кольору. Після зв'язування всього Магнію в комплекс з трилоном Б з'являється колір вільного індикатору – синій.

Титриметричним методом вимірюють об'єми розчину трилону Б, які пішли на титрування Кальцію з індикатором мурексидом і титрування Магнію з індикатором еріохромом чорним Т.

Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію Кальцію та Магнію.

Діапазон вимірювань масової концентрації Кальцію та Магнію в поверхневих і очищених стічних водах становить від 10 до 150 мг/дм³ включно.

Визначенню заважають метали, які також дають комплексні сполуки з трилоном Б. Це проявляється в нечіткій зміні кольору в точці еквівалентності.

Визначенню заважає висока лужність проби, яку нейтралізують хлоридною кислотою та кип'ятять для повного видалення вуглекислоти. Визначенню заважають завислі речовини. При вмісті Феруму більше 50 мг/дм³ цей метод непридатний для визначення Кальцію та Магнію без попереднього видалення Феруму. Визначенню Кальцію заважає Магній, якщо його концентрація у воді, що аналізується, більше 50 мг/дм³, бо він адсорбує мурексид і заважає чіткій фіксації кінця титрування Кальцію.

Відбір проб природних вод виконують згідно з ГОСТ 17.1.5.05, очищених стічних вод – згідно з КНД 211.1.0.009. Проби відбирають у скляні або поліетиленові ємності. Об'єм проби, призначеної для вимірювання масової концентрації Кальцію та Магнію за даною методикою, повинен бути не менше 300 см³.

Проби не консервують. Їх можна зберігати при кімнатній температурі протягом 1 місяця профільтрованими через паперовий фільтр «синя стрічка» одразу після відбору і підкисленими до 2 одиниць рН.

6.3 Експериментальна частина

6.3.1 Пробопідготовка

Якщо у профільтрованій пробі у період зберігання випав осад кальцій карбонату, перед виконанням аналізу його розчиняють якнайменшим об'ємом кислоти хлоридної. Якщо проба забарвлена, її пропускають через колонку з активованим вугіллям.

В об'ємі для титрування вміст Кальцію не повинен перевищувати 7 мг, Магнію – 3 мг. Якщо в пробі масова концентрація фосфатів перевищує 75 мг/дм³ та/або Магнію – 50 мг/дм³, то для аналізу відбирають найменший можливий об'єм проби і доводять його в конічній колбі до 100 см³ або попередньо проводять точне розведення проби і піпеткою відбирають для титрування 100 см³.

Перед проведенням аналізу визначають лужність проби. Якщо лужність проби перевищує 6 ммоль/дм³, то до відібраної для титрування аліквоти

додають еквівалентну кількість кислоти хлоридної (0,1 моль/дм³), кип'ятять 1 хвилину для повного видалення вуглекислоти і охолоджують.

Якщо у пробі Купруму більше 2 мг/дм³, Феруму (II) та (III) більше 20 мг/дм³, Мангану більше 10 мг/дм³, Цинку, Плюмбуму, Алюмінію, Стануму більше 5 мг/дм³, то у попередньо нейтралізовану пробу перед створенням необхідного для титрування Кальцію рН додають піпеткою 2 см³ розчину натрію сульфідру з масовою часткою 10 % та 5 крапель спиртового розчину гідроксиламіну гідрохлориду з масовою часткою 4,5 %.

6.3.2 Вимірювання масової концентрації Кальцію та Магнію титриметричним методом. До обробленої проби об'ємом 100 см³ додають піпеткою 2 см³ розчину натрію гідроксиду з молярною концентрацією 1 моль/дм³, 15 мг сухої суміші індикатору мурексиду (наважку мурексиду масою 0,2 г змішують зі 100 г натрію хлориду та ретельно розтирають до тонкого порошку) і за допомогою бюретки об'ємом 25 см³ титрують Кальцій розчином трилону Б з молярною концентрацією 0,025 моль/дм³ до зміни забарвлення з рожевого на бузково-фіолетове, відмічають об'єм розчину трилону Б, який пішов на титрування Кальцію. Потім до проби додають 1,5 см³ кислоти хлоридної з молярною концентрацією 1 моль/дм³ та кип'ятять пробу до зникнення забарвлення. Після охолодження до проби додають піпеткою 5 см³ буферного розчину, 15 мг індикатору еріохрому чорного Т (наважку еріохрому чорного Т масою 0,5 г змішують зі 100 г натрію хлориду та суміш ретельно розтирають до тонкого порошку) і після перевірки об'єму на бюретці або доведення його до нульової позначки титрують Магній розчином трилону Б до зміни забарвлення з бузково-фіолетового на синє, відмічають об'єм трилону Б, який пішов на титрування Магнію.

Якщо виявилось, що в об'ємі для титрування присутні більші кількості Кальцію та Магнію, ніж ті, що вимагаються, титрування повторюють з меншим об'ємом проби, доведеним водою дистильованою до 100 см³.

Якщо вміст Магнію менше ніж 30 мг/дм³, для титрування Магнію використовують бюретку ємністю 5 см³. Об'єм, який пішов на титрування, відмічають з точністю 0,02 см³.

Виконують два паралельні титрування.

Для кожної серії проб виконують холосте титрування 100 см³ води дистильованої.

Результати титрувань записують до третьої значущої цифри.

6.3.3 Обробка результатів

Результат одиночного вимірювання масової концентрації Кальцію у вихідній пробі (ρ_{Cai} , мг/дм³) розраховують за формулою:

$$\rho_{\text{Cai}} = \frac{(V_{\text{Cai}} - V_x) \cdot 0,025 \cdot k \cdot 40,08 \cdot 1000}{V_{\text{пр}}} = \frac{(V_{\text{Cai}} - V_x) \cdot k \cdot 1002}{V_{\text{пр}}}, \quad (6.1)$$

де V_{Cai} – об'єм розчину трилону Б, який пішов на i -те титрування Кальцію, см^3 ;
 V_x – об'єм розчину трилону Б, який пішов на холосте титрування, см^3 ;
0,025 – точна концентрація розчину трилону Б, мг/дм^3 ;

k – коефіцієнт поправки для приведення концентрації розчину трилону Б до концентрації 0,025 моль/ дм^3 ;

40,08 – молярна маса еквіваленту Кальцію при комплексонометричному титруванні;

1000 – коефіцієнт перерахунку концентрації Кальцію на мг/дм^3 ;

$V_{\text{пр}}$ – об'єм вихідної проби, взятий для титрування, см^3 ;

i – номер одиничного вимірювання масової концентрації, $i = 1, 2$.

Результат одиничного вимірювання масової концентрації Магнію у вихідній пробі ρ_{Mgi} , мг/дм^3 , розраховують за формулою:

$$\rho_{\text{Mgi}} = \frac{(V_{\text{Mgi}} - V_x) \cdot 0,025 \cdot k \cdot 24,32 \cdot 1000}{V_{\text{пр}}} = \frac{(V_{\text{Mgi}} - V_x) \cdot 607,8}{V_{\text{пр}}}, \quad (6.2)$$

де: V_{Mgi} – об'єм розчину трилону Б, який пішов на i -те титрування Магнію, см^3 ;

V_x – об'єм трилону Б, який пішов на холосте титрування, см^3 ;

0,025 – точна концентрація розчину трилону Б, моль/ дм^3 ;

k – коефіцієнт поправки для приведення концентрації розчину трилону Б до концентрації 0,025 моль/ дм^3 ;

24,32 – молярна маса еквіваленту Магнію при комплексонометричному титруванні;

1000 – коефіцієнт перерахунку концентрації Магнію на мг/дм^3 ;

$V_{\text{пр}}$ – об'єм вихідної проби, взятий для титрування, см^3 ;

i – номер одиничного вимірювання масової концентрації, $i = 1, 2$.

Результати обчислень за формулами (6.1, 6.2) заокруглюють і записують до третьої значущої цифри.

Результат вимірювань масової концентрації Кальцію (Магнію) розраховують за формулою (6.3) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань $\rho_{\text{Ca(Mg)1}}$, $\rho_{\text{Ca(Mg)2}}$:

$$\rho_{\text{Ca(Mg)}} = \frac{\rho_{\text{Ca(Mg)1}} + \rho_{\text{Ca(Mg)2}}}{2}, \quad (6.3)$$

6.4 Висновки

6.5 Контрольні питання

1. Роль питної води як джерела йонів Кальцію та Магнію для організму людини.
2. Порядок відбору та підготовки проб води для аналізу вмісту йонів Кальцію та Магнію.
3. Який аналітичний метод використовують для аналізу на вміст йонів Кальцію та Магнію?

Лабораторна робота № 7

Вимірювання масової концентрації хлоридів у поверхневих, підземних та очищених стічних водах титриметричним методом

7.1 Мета: засвоїти методику виконання вимірювань масової концентрації хлоридів у поверхневих та очищених стічних водах титриметричним методом.

7.2 Короткі теоретичні відомості.

Хлориди поширені у природі у формі солей натрію, калію, кальцію, магнію та інших металів. Вони складають більшу частину сухого залишку прісних вод. Наявність хлоридів у воді водойми може бути зумовлена природними процесами вимивання з ґрунту, а також забрудненням водойми різноманітними стічними водами. Природний вміст хлоридів у воді поверхневих водойм незначний і здебільшого коливається в межах кількох десятків міліграмів на літр.

Природний вміст хлоридів у воді залежно від умов формування водойми може бути різним: від десятків до сотень (в умовах солончакових ґрунтів) міліграмів на літр. У проточних водоймах вміст хлоридів звичайно невеликий – до 20-30 мг/л. Незабруднені криничні води в місцевостях із несолончаковим ґрунтом містять до 30-50 мг/л хлоридів. Вода, що фільтрується через солончаковий ґрунт або осадові породи може містити сотні й навіть тисячі міліграмів хлоридів в 1 л, будучи бездоганною щодо інших параметрів.

Хлорид-йон – найпоширеніший в організмі людини аніон, який відіграє важливу роль у забезпеченні осмотичного тиску міжклітинної рідини і крові та підтриманні водно-електролітного балансу. Щодобово в організм людини разом з продуктами харчування в умовах підсолювання їжі надходить від 6 до 12 г хлоридів, більшість з яких виводиться переважно (85-90%) нирками. Середнє добове надходження хлоридів з питною водою становить приблизно 100 мг, що значно менше, ніж кількість хлоридів, які використовують для підсолювання їжі. Тому зрозуміло, що хлориди води суттєво не впливають на фізіологічні та біохімічні процеси в організмі людини. Доведено лише, що вода, котра містить багато хлоридів, несприятливо позначається на шлунковій секреції.

У той же час хлориди здатні надавати воді солоного смаку, тобто погіршувати її органолептичні властивості. Тому вони й належать до хіміко-органолептичних показників якості води. Доведено, що пороги відчуття смаку для натрію, калію та кальцію хлоридів становлять відповідно 210, 310 і 222 мг/л. Споживачі відчувають солоний смак води, якщо вміст хлоридів у ній більший за 350 мг/л.

Діапазон вимірювань масових концентрацій хлоридів складає:

- у поверхневих водах – від 10 до 500 мг/дм³ включно;
- у очищених стічних водах – від 10 до 1500 мг/дм³ включно.

Не можна титрувати кислі та лужні розчини. У кислому середовищі хромат переходить у біхромат, який утворює з йонами аргентуму червоний осад, розчинний у кислотах. У лужному розчині утворюються аргентум оксид та гідроксид. При титруванні рН розчину має бути не менше ніж 5,0 і не більше ніж 9,5. У присутності солей амонію рН розчину має бути в межах від 5,5 до 7,5.

Титруванню перешкоджають йони, які утворюють з хромат-йонами осади, а саме: Меркурій, Плюмбум, Барій та інші.

Титруванню заважають фосфати у концентраціях вище 25 мг/дм³, а також броміди, йодиди, ціаніди, сульфідиди, амоній-іони, які утворюють з йонами аргентуму осади або комплекси.

Ферум заважає титруванню, якщо його вміст перевищує 2,5 мг в об'ємі для титрування, бо затрудняє фіксацію кінцевої точки титрування за рахунок утворення ферму оксидів та гідроксидів буро-коричневого кольору.

Титруванню заважають великі кількості ферум (II) та сульфідид-йони, бо вони відновлюють хромат-йони.

Титруванню заважають забарвлення та завислі речовини.

Якщо є підстави вважати, що у воді, яка аналізується, наявні сульфідиди, сульфідиди, тіосульфідиди, їх перешкоджаючий вплив усувають додаванням до нейтральної або лужної проби декількох крапель розчину пероксиду водню з масовою часткою 30 %.

Метод вимірювань масової концентрації хлоридів базується на осадженні хлорид-йонів розчином аргентум нітрату у вигляді малорозчинного аргентум хлориду. Добуток розчинності аргентум хлориду при температурі 25 °С складає $1,56 \cdot 10^{-10}$. Як індикатор використовують розчин калію хромату, який реагує з надлишком аргентум-йонів, утворюючи осад аргентум хромату оранжево-цегляного кольору. Для утворення осаду аргентум хромату в точці еквівалентності необхідно, щоб концентрація хромату в розчині була щонайменше 0,02 моль/дм³.

Титрометричним методом вимірюють об'єм аргентум нітрату, який пішов на осадження хлоридів.

Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію хлоридів.

Відбір проб поверхневих вод виконують згідно з ГОСТ 17.1.5.05-85, очищених стічних вод – згідно з КНД 211.1.0.009. Проби відбирають у скляні ємності. Об'єм проби, яка відбирається, має бути не менше 300 см³.

Проби не консервують. Їх можна зберігати при кімнатній температурі.

Якщо у воді, яка аналізується, присутні інші сполуки хлору, наприклад, активний хлор, аналіз виконують одразу після відбору проб.

7.3 Експериментальна частина

7.3.1 Пробопідготовка

Якщо проба води, відібрана для аналізу, прозора, але має забарвлення, його усувають струшуванням з вугіллям активованим, яке додають з

розрахунку 0,5 г на кожні 100 см³ проби. Активоване вугілля попередньо перевіряють на відсутність хлоридів з водою бідистильованою (Додаток В). Після знебарвлення пробу води фільтрують через фільтр «синя стрічка».

Якщо забарвлена проба каламутна, пробу освітлюють суспензією алюмінію гідроксиду. Для цього на кожні 100 см³ води додають 3 см³ суспензії алюмінію гідроксиду і суміш струшують до знебарвлення рідини, після чого фільтрують через фільтр «біла стрічка».

Якщо проба води, підготовлена до титрування лужна або кисла, її нейтралізують до рН від 5,0 до 9,5 од. рН додаванням краплями розчину кислоти нітратної або розчину натрію гідрооксиду. Якщо у пробі присутні йони амонію в концентрації вище 10 мг/дм³, встановлюють рН від 5,5 до 7,5. Контроль рН здійснюють рН-метром.

7.3.2 Вимірювання масової концентрації хлоридів титриметричним методом. Піпеткою відбирають аліквоту підготовленої проби об'ємом від 5 до 100 см³. Вміст хлориду в аліквоті має знаходитись в межах від 1 до 8 мг. Аліквоту вміщують у конічну колбу і, за необхідності, мірним циліндром додають води бідистильованої до 100 см³.

Одночасно готують холосту пробу, для чого піпеткою відбирають 100 см³ води бідистильованої і вміщують у конічну колбу.

У підготовлену пробу додають 1,5 см³ 10 % розчину калій хромату і титрують розчином аргентум нітрату з молярною концентрацією 0,05 моль/дм³. Титрування ведуть на білому фоні, додаючи титрант порціями не більшими ніж 0,5 см³, а наприкінці титрування краплями, постійно і ретельно перемішуючи розчин, що титрується. Титрування закінчують після зміни кольору з зеленувато-жовтого на оранжево-цегляний.

Виконують два паралельні титрування.

Одночасно титрують холосту пробу.

Результати титрування записують до третьої значущої цифри.

7.3.3 Обробка результатів

Результат одиничного вимірювання масової концентрації хлоридів у вихідній пробі ρ_i , мг/дм³, розраховують за формулою:

$$\rho_i = \frac{(V - V_x) \cdot 0,02 \cdot k \cdot 35,453 \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \quad (7.1)$$

де V – об'єм розчину аргентум нітрату, який пішов на титрування проби, см³;

V_x – об'єм розчину аргентум нітрату, який пішов на холосте титрування, см³;

0,02 – задана концентрація аргентум нітрату, моль/дм³;

k – коефіцієнт поправки для приведення концентрації аргентум нітрату до концентрації 0,02 моль/дм³;

35,453 – молярна маса хлорид-іону;

1000 – коефіцієнт для перерахунку концентрації в мг/дм³;

$V_{\text{пр}}$ – об'єм вихідної проби, взятої для титрування, см³;

i – номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результати обчислень за формулою (7.1) заокруглюють і записують до третьої значущої цифри.

Результат вимірювань масової концентрації хлоридів, ρ , розраховують за формулою (7.2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ρ_1, ρ_2 :

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (7.2)$$

7.4 Висновки

7.5 Контрольні питання

1. Джерела природного вмісту хлоридів у воді?
2. Роль хлорид-іону у організмі людини.
3. Який аналітичний метод аналізу лежить в основі визначення хлоридів у воді?
4. Що включає пробопідготовка для проведення аналізу з визначення хлорид-іонів у питній воді?
5. Які фактори можуть заважати точності проведення аналізу?

Лабораторна робота № 8

Вимірювання масової концентрації фторид-йонів потенціометричним методом

8.1 Мета: засвоїти методику вимірювання масової концентрації фторид-йонів у поверхневих, підземних та зворотних водах потенціометричним методом.

8.2 Короткі теоретичні відомості

Показники нешкідливості води за хімічним складом визначаються хімічними речовинами, які можуть негативно впливати на здоров'я людини, спричинюючи розвиток різноманітних хвороб. Їх поділяють на хімічні речовини природного походження; речовини, які додають до води як реагенти; хімічні речовини, що надходять у воду внаслідок промислового, сільськогосподарського і побутового забруднення джерел водопостачання.

Хімічні речовини природного походження (Берилій, Молібден, Миш'як, Плюмбум, нітрати, Фтор, Селен, Стронцій) зумовлюють ендемічні хвороби. Деякі з них (Молібден, Селен, Фтор) належать до так званих біомікроелементів, тобто елементів, вміст яких у тканинах не перевищує 0,01%, але які є есенціальними для людини. Вони обов'язково повинні надходити в організм людини в оптимальних добових дозах. За недотримання цієї умови може розвинути гіпо- або гіпермікроелементоз. Інші речовини (Берилій, Миш'як,

Плюмбум, нітрати, Стронцій), позитивна роль яких в організмі поки що не встановлена і які не є есенціальними, за надмірного надходження здатні чинити токсичну дію.

Найбільш всебічно вивчений вплив на організм Фтору. Ще на початку ХХ ст. довели роль Фтору в розвитку захворювання, проявом якого є плямистість емалі зубів. Через значне поширення серед мешканців певних геохімічних провінцій, де вода містила високі концентрації Фтору (2-8 мг/л), хвороба дістала назву “ендемичний флюороз”.

Оскільки до 85% добової потреби у Фторі (3,2-4,2 мг) задовольняється за рахунок води і лише 15% – аліментарного походження, ступінь (стадія) розвитку ендемічного флюорозу тісно пов'язаний з умістом Фтору в питній воді. За концентрації 1,6-1,8 мг/л у деякого на симетричних зубах з'являються спочатку крейдоподібні, а згодом жовтувато-коричневі плями. У місцевостях, де рівень фтористих сполук у воді вищий за 2 мг/л, коричнюваті плями на багатьох зубах виявляють у більшості обстежених. Якщо його рівень перевищує 2,5 мг/л, емаль стає жорсткою і темнішає, а згодом стає крихкою і починає руйнуватися коронка зуба. Внаслідок тривалого (протягом 10-20 років) вживання води з концентрацією Фтору 10 мг/л і вище можливі біль і обмеження рухомості в суглобах, прогресуюча форма деформації скелета, що зрештою призводить до інвалідизації.

Ступінь ураження населення карієсом, так само як і флюорозом, залежить від умісту Фтору у воді. За надто низької концентрації Фтору – до 0,3 мг/л – ураження населення карієсом зубів у 3-4 рази перевищує рівень, що спостерігається в умовах оптимальної концентрації. У дітей спостерігаються затримка скостеніння і дефекти мінералізації кісток. Низькою вважається концентрація фтору від 0,3 до 0,7 мг/л, за якої ураження населення карієсом у 2-3 рази більше, ніж за оптимальної концентрації. Оптимальна концентрація, коли ураження карієсом майже мінімальне, становить 0,7-1,1 мг/л. Підвищеною, але допустимою за відсутності інших джерел водопостачання вважають концентрацію Фтору 1,1-1,5 мг/л. При цьому захворюваність на карієс зубів мінімальна, а легкі форми флюорозу спостерігаються у 20% населення. Якщо концентрація перевищує гранично допустиму і становить 1,5-2 мг/л, захворюваність на карієс зубів дещо вища за мінімальну, а флюорозом (зазвичай у легкій формі) уражено 30-40% населення. За високої концентрації Фтору – 2-6 мг/л – захворюваність на карієс вища від мінімальної, флюорозом уражено 30 – 100% населення. Причому у багатьох людей спостерігається тяжка його форма (плями й ерозії емалі коричневого кольору, підвищене стирання і ламкість зубів). У дітей часто діагностують відставання в розвитку, скостенінні та мінералізації кісток. За дуже високої концентрації Фтору – від 6 до 15 мг/л – захворюваність на карієс значно вища за мінімальну. До 80 – 100% населення уражено флюорозом, причому переважають важкі форми, які супроводжуються значним стиранням і ламкістю зубів. У дітей часто спостерігаються порушення розвитку і мінералізації кісток, у дорослих – зміни в кістках на зразок остеосклерозу.

Заслуговує на увагу той факт, що Фтор має надвузкий діапазон фізіологічних доз. У разі вживання води з умістом Фтору 1,5 мг/л у 20% випадків можуть спостерігатися легкі форми флюорозу, тоді як за користування водою з умістом Фтору 0,7 мг/л і менше підвищується захворюваність на карієс. Вказані обставини роблять проблему гігієнічного нормування Фтору у воді дуже гострою.

Діапазон вимірювань масових концентрацій фторид-іонів у поверхневих, підземних та зворотних водах становить від 0,02 мг/дм³ до 2,0 мг/дм³ включно.

Методом прямої потенціометрії вимірюють величину рівноважного потенціалу фторид-селективного електрода, зануреного у розчин проби. Потенціал вимірюють відносно електрода порівняння, у якості якого виступає хлорсрібний або каломельний електрод, заповнений насиченим розчином калію хлористого. Для забезпечення постійної йонної сили й підтримання рН розчину використовують оцтовий або фталатний буферний розчин.

Залежність рівноважного потенціалу E від масової концентрації ρ виражається рівнянням Нернста: $E = E_0 + S \lg \rho$.

За градуовальною характеристикою визначають масову концентрацію фторид-йонів у пробі води.

8.3 Експериментальна частина

8.3.1 Приготування розчинів для побудови градуовальної характеристики

Приготування стандартного розчину фторид-іонів із масовою концентрацією 0,01 мг/см³

Піпеткою вносять 5 см³ стандартного зразка розчину фторид-іонів з масовою концентрацією 1,00 мг/см³ у мірну колбу місткістю 500 см³ і доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою. Ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій поліетиленовій ємності в умовах лабораторії протягом 1 доби.

8.3.2 Приготування градуовальних розчинів

У колби мірні місткістю 100 см³ піпетками відповідно до таблиці 1 відміряють необхідні об'єми стандартного розчину фторид-іонів, доводять об'єми розчинів до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Підготовлені таким чином розчини кількісно переносять у сухі стакани місткістю 150 см³, додають по 10 см³ оцтового буферного розчину. Перемішують за допомогою магнітної мішалки.

Відомості про необхідні піпетки, об'єми стандартного розчину для приготування градуовальних розчинів, відповідні масові концентрації фторид-йонів у цих розчинах та їх десяткові логарифми наведено у таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Відомості про необхідні піпетки, об'єми стандартного розчину для приготування градуювальних розчинів, відповідні масові концентрації фторид-іонів у цих розчинах та їх десятковий логарифми

№ град. розчину	Номинальна місткість піпетки	Номинальна місткість піпетки	Об'єм стандартного розчину	Масова концентрація фторид-іонів у градуювальному розчині, ρ , мг/дм ³	Десятковий логарифм масової концентрації фторид-іонів, $(\lg \rho)_{гр}$
1	–	1	0,2	0,02	-1,7
2	–	1	0,5	0,05	-1,3
3	1	–	1,0	0,10	-1,0
4	2	–	2,0	0,20	-0,7
5	5	–	5,0	0,50	-0,3
6	10	–	10,0	1,00	0
7	20	–	20,0	2,00	0,3

Для кожного значення масової концентрації готують серію не менше ніж із п'яти градуювальних розчинів.

8.3.3 Побудова градуювальної характеристики

У градуювальні розчини почергово (у порядку збільшення концентрації) занурюють електродну систему фторид-селективний – хлорсрібний (каломельний) електрод. Йономіром, при включеній мішалці магнітній на швидкості 400 об/хв вимірюють значення рівноважного потенціалу електродної системи. Після кожного вимірювання електроди висушують папером фільтрувальним.

Якщо конструкція йономіру не передбачає можливість використання режиму термокомпенсації, одночасно з вимірюванням потенціалу вимірюють температуру розчинів термометром.

За методом найменших квадратів розраховують параметри градуювальної характеристики: потенціал електрода, E , мВ – десятковий логарифм масової концентрації фторид-іонів, $(\lg \rho)_{гр}$, Б, що відповідає діапазону градуювання від 0,02 мг/дм³ до 2,00 мг/дм³ включно і відповідні похибки градуювання.

8.3.4 Відбір та консервування проб

Відбір проб поверхневих вод виконують за ГОСТ 17.1.5.05 та ДСТУ ISO 5667-6, зворотних вод – за КНД 211.1.0.009; зберігання та поводження із пробами – за ДСТУ ISO 5667-3.

Об'єм проби для визначення фторид-іонів повинен бути не меншим ніж 300 см³.

Пробу відбирають у чистий поліетиленовий бутель, попередньо ополіснутий 2 - 3 рази водою, що аналізується. Пробу не консервують. Термін зберігання не більше 2 діб при температурі від 3 °С до 4 °С.

8.3.5 Підготовка проб

Якщо фторид-іони зв'язані у комплекси з йонами кальцію, магнію та феруму, їх звільняють за допомогою трилону Б, який знаходиться у буферному розчині.

Для маскуванню йонів алюмінію з масовою концентрацією більш ніж 0,3 мг/дм³ використовують фталатний буферний розчин.

Пробу води об'ємом 100 см³ вміщують у стакан, піпеткою додають 10 см³ оцтового буферного розчину або фталатного буферного розчину і ретельно перемішують.

8.3.6 Виконання вимірювань

У розчин занурюють електродну систему фторид-селективний – хлорсрібний (каломельний) електрод і йономіром при включеній магнітній мішалці на швидкості 400 об/хв вимірюють стале значення рівноважного потенціалу електродної системи. Після кожного вимірювання електроди висушують папером фільтрувальним.

Якщо конструкція йономіру не передбачає можливість використання режиму термокомпенсації, одночасно з вимірюванням потенціалу вимірюють температуру розчину термометром.

Примітки. 1. За умови відсутності режиму термокомпенсації, термометром вимірюють температуру проби. За необхідності пробу термостатують, включаючи нагрів мішалки магнітної, або на водяній бані. Вимірювання проб і градуювальних розчинів проводять при одній і тій же температурі (допускається відхилення значення температури в межах ± 1 °С). 2. Час відліку потенціалу повинен відповідати умовам вимірювання проби і градуювальних розчинів.

Результати вимірювань потенціалу електрода записують до третьої значущої цифри.

8.3.7 Обробка результатів

Обробку результатів вимірювань виконують наступним способом.

Масову концентрацію фторид-іонів у пробі, підготовленій за 8.7, ρ_i , мг/дм³, знаходять за формулою:

$$\rho_i = 10^{(\lg \rho)_{гр}} \quad (8.1)$$

де $(\lg \rho)_{гр}$ – десятковий логарифм масової концентрації фторид-йонів, знайдений за допомогою попередньо встановлених параметрів градуювальної характеристики, Б;

i – номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результат обчислень заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

Результат вимірювань масової концентрації фторид-йонів розраховують за

формулою (8.2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ρ_1, ρ_2

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (8.2)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій імовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{3\sigma}$, %:

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_{3\sigma}. \quad (8.3)$$

Для поверхневих, підземних і зворотних вод у діапазоні масових концентрацій фторид-іонів від 0,02 мг/дм³ до 2,0 мг/дм³ включно значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій імовірності $P = 0,95$ становить 9 % (Додаток

Результат обчислень за формулою (8.2) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

8.4 Висновок

8.5 Контрольні питання

1. Вплив вмісту фторид-іонів у питній воді на організм людини.
2. Сутність методу прямої потенціометрії визначення фторид-іонів.
3. Порядок підготовки проби для вимірювання вмісту фторид-іонів.

Лабораторна робота № 9

Вимірювання масової концентрації нітрат-іонів фотометричним методом

9.1 Мета: засвоїти методику вимірювання масової концентрації нітрат-іонів у поверхневих, підземних та зворотних водах фотометричним методом.

9.2 Короткі теоретичні відомості

Нітрати є постійними компонентами природних вод. Нагадаємо, що нітрати є природними продуктами аеробного окиснення органічних азотумісних речовин у ґрунті та воді водойм, що надає їм значення санітарно-хімічних показників епідемічної безпечності води. Але нормування нітратів у питній воді ґрунтується не на цій підставі, а на забезпеченні нешкідливості їхнього вмісту для здоров'я. З підвищеним вмістом нітратів у питній воді пов'язані: 1) водно-нітратна метгемоглобінемія у немовлят, дітей молодших вікових груп і осіб дуже похилого віку; 2) утворення нітрозамінів і нітрозамідів, які володіють мутагенною і канцерогенною активністю і підвищують ризик онкологічних захворювань.

Про водно-нітратну метгемоглобінемію у немовлят віком до 1 року вперше повідомили Комлі у 1945 р. і Уолтон у 1949-1950 рр. За наступні 10-15

років у різних країнах світу було зареєстровано понад 1000 випадків цієї хвороби в малюків. Понад 100 дітей померли. У Чехословаччині було зареєстровано 115 випадків метгемоглобінемії за використання води з концентрацією нітратів від 70 до 250 мг/л. При цьому у 40% випадків спостерігалася легка форма захворювання, у 52% – тяжка, а у 8% – смертельна. Поглиблене вивчення хронічної дії субклінічних доз нітратів виявило, що метгемоглобінемія легкого ступеня (концентрація метгемоглобіну в крові 5-15%) може розвинути у дітей за тривалого вживання води з умістом нітратів 50 мг/л.

Крім водно-нітратної метгемоглобінемії, негативний вплив нітратів на здоров'я може бути зумовленим тим, що вони є попередниками нітрозамінів та нітрозамідів, яким властива мутагенність і канцерогенна дія. На підставі епідеміологічних досліджень було виявлено прямий кореляційний зв'язок між концентрацією нітратів у питній воді та захворюваністю на атрофічний гастрит і рак шлунка. Високу захворюваність на рак шлунка пов'язують зі значними концентраціями нітратів у питній воді – 90 мг/л і більше.

Тому для профілактики негативного впливу нітратів на здоров'я людей, для запобігання виникненню водно-нітратної метгемоглобінемії та онкологічних хвороб треба, щоб концентрація нітратів у питній воді не перевищувала 45 мг/л за нітрат-іоном (або 10 мг/л за Нітрогеном нітратів), що й відображено у державному стандарті на питну водопровідну воду.

Методика визначення вмісту нітрат-іонів у воді з саліциловою кислотою

Діапазон визначення вмісту нітрат-іонів 0,5 – 110 мг/дм³. Метод базується на взаємодії нітрат-іонів з саліцилат йонами у присутності концентрованої сульфатної кислоти з утворення суміші 3-нітросаліцилової кислоти та 5-нітросаліцилової кислоти (рис. 9.1). Солі цих кислот у лужному середовищі мають жовте забарвлення

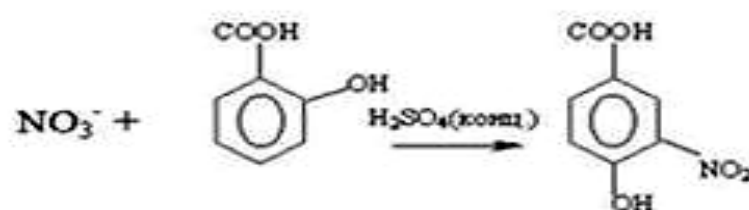


Рисунок 9.1 – Реакція взаємодії нітрат-іонів з саліциловою кислотою з утворенням сполуки 3-нітросаліцилової кислоти

Світло поглинання при довжині хвилі 410 нм, використовують кювети з товщиною поглинаючого шару 2 см.

9.3 Експериментальна частина

9.3.1 Приготування розчинів

Реактиви: стандартний зразок нітрату калію з атестованим вмістом нітрат-іонів (наприклад, 1 мг/дм³), калій нітрат, галуни алюмоамонійні, вугілля

активоване, аміак водний, амоній сірчаноокислий, спирт етиловий ректифікований, саліцилова кислота фармацевтичний препарат, сірчана кислота, натрію гідроксид, калій натрій винноокислий чотирьох водяний (сегнетова сіль), вода дистильована.

Основний розчин калій нітрату

На аналітичних терезах беруть наважку нітрату калію масою 0,1631г висушеного при температурі 105⁰С до постійної ваги та кількісно переносять в мірну колбу на 1 дм³. Наважку розчиняють в невеликому об'ємі дистильованої води, та доводять дистильованою водою до мітки. Отриманий розчин ретельно перемішують, та переливають в склянку з темного скла. 1 см³ даного розчину містить 0,1 мг нітрат-іонів.

Робочий розчин нітрату калію

Робочий розчин нітрату калію готують із основного розчину нітрату калію. Аліквоту основного розчину калій нітрату об'ємом 10,0 см³ кількісно переносять в мірну колбу на 100,0 см³ та доводять дистильованою водою до мітки. Отриманий розчин ретельно перемішують. 1,0 см³ робочого розчину містить 0,01 мг нітрат-іонів.

Змішаний реактив (гідроксид натрію та сегнетова сіль)

На технічних терезах беруть наважку гідроксиду натрію 400г та наважку сегнетової солі масою 60г. Зважені наважки розчиняють в невеликих об'ємах дистильованої води, та переносять в мірну колбу на 1 дм³ після чого охолоджують до кімнатної температури та доводять об'єм в мірній колбі до мітки дистильованою водою.

Розчин саліцилової кислоти

На аналітичних терезах беруть наважку саліцилової кислоти масою 1 г та переносять в мірну колбу на 100,0 см³. Перенесену наважку розчиняють в невеликому об'ємі етилового спирту, та доводять об'єм до мітки етиловим спиртом. Отриманий розчин ретельно перемішують.

9.3.2 Виконання аналізу

Побудова градуйованого графіку

Вимірювання оптичної густини холостої проби. В дві керамічні чашки вносять аліквоти дистильованої води об'ємами по 10,0см³, додають 2,0см³ розчину саліцилової кислоти. Після додавання саліцилової кислоти вміст чашок випарюють на водяній бані. Після випарювання вміст чашок охолоджують та додають 2,0 см³ розчину сульфатної кислоти, та залишають на 10 хв. при цьому безперервно помішують.

Після додавання сульфатної кислоти вміст чашок розводять дистильованою водою об'ємом 15 см³, та переносять в колби на 100,0 см³. В колби на 100,0см³ приливають 15,0см³ змішаного реактиву, та переносять вміст колб в мірну колбу на 50,0 см³.

Відразу ж вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 410 нм, проти дистильованої води з товщиною поглинаючого шару 2 мг.

Вимірювання оптичної густини стандартних градувальних розчинів

В керамічні чашки вносять такі об'єми робочих розчинів калій нітрату, що містить мг нітрат йонів та додають певні об'єми дистильованої води, для того щоб довести об'єм до 10,0 см³, (об'єми робочого розчину та дистильованої води можна побачити в таблиці 9.1) та додають 2,0 см³ розчину саліцилової кислоти.

Після додавання саліцилової кислоти вміст чашок випарюють на водяній бані. Після випарювання вміст чашок охолоджують та додають 2,0 см³ розчину сульфатної кислоти, та залишають на 10 хв. при цьому безперервно помішують.

Після додавання сульфатної кислоти вміст чашок розводять дистильованою водою об'ємом 15 см³, та переносять в колби на 100,0 см³.

В колби на 100,0 см³ приливають 15,0 см³ змішаного реактиву, та переносять вміст колб в мірну колбу на 50,0 см³.

Відразу ж вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 410 нм, проти дистильованої води з товщиною поглинаючого шару 2 мг.

Таблиця 9.1 – Дані до приготування стандартних розчинів

Об'єм робочого розчину нітрату калію см ³	Кількість мг/дм ³ нітрат йонів що міститься в аліквоті робочого розчину	Об'єм дистильованої води який необхідно додати для того щоб довести об'єм до 10,0 см ³
0,5	0,005	9,5
1,0	0,01	9,0
2,0	0,02	8,0
3,0	0,03	7,0
4,0	0,04	6,0
5,0	0,05	5,0
8,0	0,06	2,0
10,0	0,1	---

9.3.3 Проведення аналізу проби води

Пробу об'ємом 100,0 см³ обробляють (при необхідності) як вказано в розділі (метод вимірювання).

Для аналізу використовують фільтрат, об'ємом 0,5-10,0 см³, в залежності від концентрації нітрат-йонів у воді, але так щоб у відібраній аліквоті було не менше 0,03 мг нітрат-йонів.

В дві керамічні чашки вносять аліквоти досліджуваної води об'ємами по 10,0 см³, додають 2,0 см³ розчину саліцилової кислоти.

Після додавання саліцилової кислоти вміст чашок випарюють на водяній бані. Після випарювання вміст чашок охолоджують та додають 2,0 см³ розчину сульфатної кислоти, та залишають на 10 хв. при цьому безперервно помішують.

Після додавання до сульфатної кислоти вміст чашок розводять дистильованою водою об'ємом 15 см³, та переносять в колби на 100,0 см³. В колби на 100,0 см³ приливають 15,0 см³ змішаного реактиву, та переносять вміст колб в мірну колбу на 50,0 см³. Відразу ж вимірюють оптичну густину досліджуваної води при довжині хвилі 410 нм, проти дистильованої води з товщиною поглинаючого шару 2 мг.

9.3.4 Обробка результатів

Вміст нітрат-іонів вираховують за формулою 9.1 у мг/дм³ у перерахунку на нітратний азоту:

$$X=C, \quad (9.1)$$

де C – вміст нітрат-іонів, знайдений за графіком, мг/дм³

9.4 Висновок

9.5 Контрольні питання

1. Вплив вмісту нітрат-іонів у питній воді на організм людини.
2. Який метод визначення нітрат-іонів використаний в лабораторній роботі?
3. Яка якісна реакція покладена в основу застосованого в роботі методу визначення нітрат-іонів?
4. Який документ визначає допустимий вміст нітрат-іонів у питній воді?

Лабораторна робота № 10

Вимірювання масової концентрації нітрат-йонів потенціометричним методом у продуктах харчування

10.1 Мета: засвоїти методику визначення концентрації нітрат-іонів у продуктах харчування.

10.2 Короткі теоретичні відомості

Принцип методу полягає в екстракції нітратів з матеріалу, що аналізується, розчином алюмокалієвого галуна з подальшим визначенням концентрації нітратів в одержаній витяжці за допомогою йоноселективних електродів. Аналізуючи рослинну продукцію родини хрестоцвітих (капуста, редис, гірчиця тощо), для усунення домішок, що заважають визначенню вмісту нітратів проводять їх окиснення калій перманганатом.

Метод використовують тільки у тому випадку, коли вміст хлоридів у досліджуваному матеріалі не перевищує вміст нітратів більше ніж у 50 разів. Якщо аналізують рослинну продукцію, яка містить значні кількості хлоридів, використовують фотометричний метод визначення нітратів, який ґрунтується на їх відновленні до нітритів та визначенні нітритів за реакцією з реактивом Грісса.

Чутливість йонометричного визначення нітратів становить 6 мг/л розчину, що досліджується. Сумарна похибка методу оцінюється за коефіцієнтом варіації і становить $\pm 12\%$.

10.3 Експериментальна частина

10.3.1 Підготовка проби

Відбирають проби поштучно. Якщо продукти складені в кілька шарів, то відбирають пробу з кожного шару. З загальною пробую, готуючись до аналізу, чинять так:

Картопля. Картоплини миють водою, обсушують фільтрувальним папером або чистою ганчіркою. З кожної картоплини відбирають четвертину. Відібраний матеріал перемішують і відбирають пробу для аналізу вагою не менше 0,25 кг.

Буряк столовий та інші коренеплоди. Коренеплоди миють водою, витирають, відрізають шийку і тонкий кінець кореня. Великі коренеплоди розрізають хрестоподібно вздовж вертикальної осі, для аналізу використовують їх половину або четвертину. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,25-0,5 кг.

Капуста. Кожний качан розрізають на 4 частини за вертикальною віссю і беруть по одній четвертині для аналізу. При цьому зрізають та видаляють поверхню попереднього зрізу, видаляють верхні неїстівні листки і залишок качана. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,5 кг.

Листові овочі очищують від землі, неїстівних частин та включень і відбирають пробу для аналізу вагою 0,25 кг.

Цибулькові рослини. Видаляють неїстівні частини. З цибулин видаляють верхнє лушпиння, зрізають і видаляють основу кореня і суху шийку. Цибулини поділяють на дві частини по вертикалі і беруть для аналізу тільки одну половинку. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,25 кг.

Томати, огірки. Плоди миють водою, просушують фільтрувальним папером або чистою ганчіркою, видаляють плодоніжки. Великі плоди розрізають на 2-4 частини вздовж осі. Для аналізу беруть половину або четвертину плоду. З одержаного матеріалу відбирають для аналізу пробу вагою 0,5 кг.

Баштанні культури. Плоди очищують від верхнього шару, який не вживають у їжу, видаляють насіння та досліджують тільки їстівну частину. Плоди розрізають на 2 частини по лінії від місця кріплення стеблatak, щоб до кожної половини потрапили затемнені і освітлені сонцем частини плоду. Якщо плоди дуже великі, їх розрізають на сегменти 6-8 см по колу плоду і беруть 2-4 сегменти з протилежних боків. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,5 кг.

Проби для аналізу подрібнюють за допомогою терки або гомогенізатора до одержання однорідної маси. Зелені культури попередньо подрібнюють

ножем до розміру частин 0,5-1 см. Подрібнену пробу ретельно перемішують і використовують для аналізу.

10.3.2 Приготування розчинів

Приготування розчину алюмокалієвого галуна з масовою часткою 1% (екстрагуючий розчин): 10,0 г алюмокалієвого галуна зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять у мірну колбу на 1000 мл. Розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину до мітки і перемішують.

Приготування екстрагуючого розчину для культур родини хрестоцвітих (капуста, редис, хрін, гірчиця тощо): 10,0 г алюмокалієвих галунів зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять в мірну колбу на 1000 см³. Розчиняють у дистильованій воді. Після цього зважують 1,0 г калій перманганату з точністю до першого десяткового знаку, переносять наважку у цю саму колбу та додають до колби 0,6 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Одержану суміш перемішують до розчинення всіх інгредієнтів і розчин доводять до мітки дистильованою водою. Розчин може зберігатись не більше 1 року.

Приготування основного розчину калій нітрату концентрацією 0,1 моль/л ($pC(NO_3^-) = -\lg C(NO_3^-) = 1$): 10,11 г калій нітрату, який попередньо висушений за температури 100-105°C до постійної маси, зважують на аналітичних вагах та переносять у мірну колбу на 1000 см³. Розчиняють в екстрагуючому розчині та доводять об'єм до мітки екстрагуючим розчином. Розчин може зберігатись не більше 1 року. При появі каламуті або осаду розчин замінюють свіжоприготовленим.

Приготування градуювальних розчинів калій нітрату: градуювальні розчини калій нітрату готують з основного розчину калій нітрату у день проведення аналізу. Для розведення використовують 1% розчин алюмокалієвого галуна.

Градуювальний розчин з концентрацією калій нітрату 0,01 моль/л ($pC(NO_3^-) = -\lg C(NO_3^-) = 2$). Основний розчин калій нітрату розбавляють в 10 разів розчином алюмокалієвого галуна. Для цього відбирають піпеткою 10 см³ розчину з ($pC(NO_3^-) = -\lg C(NO_3^-) = 1$) в мірну колбу на 100 см³, доводять об'єм до мітки розчином алюмокалієвого галуна і перемішують.

Градуювальний розчин з концентрацією калій нітрату 0,001 моль/л ($pC(NO_3^-) = -\lg C(NO_3^-) = 3$). Розчин калій нітрату з концентрацією 0,01 моль/л розбавляють в 10 разів розчином алюмокалієвого галуна.

Градуювальний розчин з концентрацією калій нітрату 0,0001 моль/л ($pC(NO_3^-) = -\lg C(NO_3^-) = 4$). Розчин калій нітрату з концентрацією 0,001 моль/л розбавляють в 10 разів розчином алюмокалієвого галуна.

Градуювальні розчини використовують для градуювання приладу, перевірки електродів і побудови градуювального графіка.

10.3.3 Підготовка електродів до роботи

Мембранний йоноселективний нітратний електрод та хлоросрібний електрод порівняння готують до роботи відповідно до інструкцій до електродів. У проміжках між проведеннями досліджень мембранний йоноселективний електрод занурюють у дистильовану воду, а якщо перерва між вимірюваннями більше доби, електрод зберігають у розчині калій нітрату з концентрацією 0,1 моль/л. При тривалих перервах між дослідженнями (5 діб і більше) електрод зберігають на повітрі. У всіх випадках перед початком вимірювань електрод витримують у дистильованій воді не менше 10 хв. Хлоросрібний електрод порівняння, в перервах, між вимірюваннями зберігають в насиченому розчині калій хлориду.

10.3.4 Проведення досліджень

10,0г подрібненого матеріалу зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять у склянку гомогенізатора. До досліджуваного матеріалу додають 50 см³ 1 % розчину алюмокалієвого галуноу та гомогенізують суміш протягом 1 хв. При відсутності гомогенізатора використовують мішалку, тривалість перемішування суміші 3 хв. Одержану суспензію використовують для визначення концентрації нітрат іонів.

При аналізі рослинної продукції родини хрестоцвітих 10,0 г подрібненого матеріалу зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять в склянку на 100 см³, додають 50 см³ екстракційного розчину та перемішують протягом 3-5 хв. Після цього додають 2-3 краплі 30 %-го водного розчину гідроген пероксиду до знебарвлення розчину. В одержаній суспензії визначають концентрацію нітрат-йонів.

10.3.5 Визначення концентрації нітрат-іонів

Вимірювання концентрації нітрат-йонів проводять в одиницях $pC(NO_3^-)$ за шкалою приладу. При безпосередньому вимірюванні $pC(NO_3^-)$, прилад щоденно настроюють в режимі "pX" у відповідності до інструкції заводу виробника за градуювальними розчинам з $pC(NO_3^-)$, що дорівнюють 2 і 4. Розчин порівняння з $pC(NO_3^-)=3$ використовують для контролю показів. Відхилення значення $pC(NO_3^-)$ від номінального значення 3 не повинно перевищувати 0,02 одиниці $pC(NO_3^-)$.

Після градуювання приладу електроди ретельно промивають дистильованою водою, витирають фільтрувальним папером та занурюють у досліджувану пробу. Покази приладу фіксують не раніше ніж через хвилину після припинення дрейфу стрілки. Переходячи від однієї проби до іншої, електроди промивають дистильованою водою. Температура досліджуваних проб і градуювальних розчинів повинна бути однаковою.

10.3.6 Обробка результатів аналізу

Якщо для аналізу використали наважку подрібненої проби, то вміст нітратів у досліджуваному матеріалі (X) у мг/кг розраховують за формулою:

$$X = \frac{\left(V + \frac{\omega \cdot m}{100 \cdot \rho} \right) \cdot 10^{-pC(\text{NO}_3^-)} \cdot 62 \cdot 10^6}{1000 \cdot m}, \text{ мг/кг}, \quad (10.1)$$

де 62 – молярна маса йону нітрату г/моль; m – наважка проби, що взята для аналізу, г;

V – об'єм екстрагуючого розчину, см³;

$10^{-pC(\text{NO}_3^-)}$ – концентрація нітратів у витяжці, моль/л;

1000 – коефіцієнт переводу мл в л; ω – масова частка води у пробі, %;

100 – коефіцієнт перерахунку з відсотків; ρ – густина води, г/см³;

10^6 – коефіцієнт перерахунку у мг/кг.

Якщо взяти до уваги, що $V=50$ см³, $m=10$ г і провести відповідні скорочення та перетворення, формула для розрахунку набуває вигляду:

$$X = \left(50 + \frac{\omega}{10} \right) \cdot 10^{-pC(\text{NO}_3^-)} \cdot 6200, \text{ мг/кг} \quad (10.2)$$

Оцінка результатів аналізу

Розрахунок проводять до цілих чисел, мг/кг. За кінцевий результат аналізу приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань.

Для зручності оцінювання результатів дослідження наведено деякі значення ГДК нітратів (мг/кг) для рослинної продукції, взяті з СанПіН 42-123-4619-88: картопля – 250; капуста рання (до 1 вересня) – 900, пізня – 500; морква рання (до 1 вересня) – 400, пізня – 250; томати (відкритий ґрунт) – 150, (закритий ґрунт) – 300; огірки (відкритий ґрунт) – 150, (закритий ґрунт) – 400; буряк столовий – 1400; ріпчаста цибуля – 80; цибуля-перо (відкритий ґрунт) – 600, (закритий ґрунт) – 800; зелені культури (відкритий ґрунт) – 2000, (закритий ґрунт) – 3000; дині – 90; кавуни – 60; перець солодкий (відкритий ґрунт) – 200, (закритий ґрунт) – 400; кабачки – 400; яблука – 60; груші – 60.

10.4 Висновок

10.5 Контрольні питання

1. Який метод застосований у лабораторній роботі для визначення вмісту нітратів у продуктах харчування?
2. Як відбувається підготовка продуктів для аналізу?
3. Який документ визначає гранично допустиму концентрацію нітратів в рослинних продуктах?

Лабораторна робота № 11

Визначення масової концентрації нітрит-іонів фотометричним методом

11.1 Мета: засвоїти методику визначення масової концентрації нітритів у воді за допомогою фотометричного методу.

11.2 Короткі теоретичні відомості

Нітрит – сіль нітратної кислоти HNO_2 . Нітритами термічно менш стійкі, ніж нітратами використовуються у виробництві азобарвників та в медицині.

Нітритами потрапляють в кров людини двома способами: через воду чи харчові продукти безпосередньо або ж у формі нітратів, які в крові перетворюються в нітритами. Вони являються «отрутою» для гемоглобіну людини. Двохвалентний ферум в гемоглобіні крові окислюється до трьохвалентного і перетворюється в метгемоглобін. Він не здатний переносити O_2 або ж CO_2 .

Вода являється одним з шляхів потрапляння нітритів до організму людини. Найбільша концентрація нітритів у воді спостерігається літом, що пов'язано з діяльністю деяких мікроорганізмів і водоростей. Підвищений вміст нітритів вказує на посилення процесів розкладу органічних речовин в умовах повільного окислення NO_2^- в NO_3^- , це вказує на забрудненість водойми. Вміст нітритів являється важливим санітарним показником.

ГДК нітритів у воді складає 3 мг/дм^3 . Нітритами на багато небезпечніші за нітратами, тому їх вміст у воді контролюється більш строго (ГДК нітратів 45 мг/дм^3).

Нітритами визначають фотометричним методом з реактивом Гріса, який являє собою суміш сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну. Нітритами є нестійкими сполуками, тому їх необхідно визначати одразу після відбору проб води. Якщо це неможливо, пробу конзервують додаванням 1 см^3 концентрованої сірчаної кислоти або $2-4 \text{ см}^3$ хлороформу на 1 л відібраної проби. Можна також охолоджувати пробу до $3-4^\circ\text{C}$.

Результати аналізу визначають в ммоль/л нітрит-іонів.

У кислому розчині нітритами взаємодіють з первинними амінами з утворенням солей діазонію. При подальшому їх сполученні з ароматичними сполуками, що містять аміни та гідроксогрупи, утворюється азобарвник, концентрацію якого визначають фотометрично. Для визначення нітрит-іонів у водах запропоновано метод, який ґрунтується на діазотуванні сульфанілової кислоти присутніми в пробах води нітритами і взаємодії утвореної солі діазонію з 1 -нафтиламіном, що спричинює утворення червоно-фіолетового барвника.

Визначенню нітритів заважають завислі речовини та каламутність води, тому пробу перед аналізом бажано фільтрувати.

11.3 Експериментальна частина

11.3.1 Підготовка стандартних і робочих розчинів

Основний розчин А із масовою концентрацією нітрит-іонів 1 мг/мл готують по ГОСТ 4212.

Для приготування робочого розчину Б піпеткою на 2 см³ відбирають 2 см³ розчину А, переносять в колбу місткістю 1000 см³, доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою і перемішують вміст колби. Отриманий розчин Б містить 0,002 мг нітрит-іонів в 1 см³ розчину.

Готують розчин оцтової кислоти з молярною концентрацією 5 моль/дм³. Для цього 285 см³ льодяної укусної кислоти розбавляють дистильованою водою до 1 дм³.

Приготування розчину сульфанілової кислоти здійснюють наступним чином: наважку сульфанілової кислоти зважують з точністю до 0,01 г, розчиняють у невеликій кількості гарячої води, переносять в мірну колбу на 1000 см³, охолоджують, додають 285 см³ льодяної оцтової кислоти і доводять до мітки дисцильованою водою.

Розчин готувати не менше ніж за добу до використання і зберігають в скляній посудині з добре притертою кришкою.

Для приготування розчину 1-нафтиламіну наважку а-нафтиламіну масою 5 г зважують з точністю до 0,01 г, розчиняють в 200 см³ гарячого розчину оцтової кислоти з молярною концентрацією 5 моль/л, охолоджують. Потім розчин розміщують в мірну колбу на 1000 см³, доводять до мітки розчином оцтової кислоти з концентрацією 5 моль/л, перемішують і використовують через добу після приготування.

Розчин зберігають в посудині із темного скла в холодильнику. Він придатний до використання протягом місяця.

11.3.2 Побудова градуувального графіку

В мірні колби на 100 см³ поміщують розчини в послідовності і кількостях, вказаних в таблиці 11.1

Таблиця 11.1 – Складання градуувальних графіків

V розчину Б, см ³	NO ₂ , мг/л	C(NO ₂), мг/дм ³	V(H ₂ O), см ³	V розчину сульфанілової кислоти, см ³	V розчину а-нафтиламіну, см ³	V розчину ацетату натрію, см ³
0	0	0	до 50	1	1	1
0,5	0,001	0,01	до 50	1	1	1
1,0	0,002	0,02	до 50	1	1	1
3,0	0,006	0,06	до 50	1	1	1
5,0	0,01	0,10	до 50	1	1	1
7,5	0,015	0,15	До 50	1	1	1

Після додавання розчину сульфанілової кислоти вміст колб перемішують і через 5 хв додають решту реактивів. Доводять об'єми розчинів до міток дистильованою водою і ретельно перемішують вміст колб.

Через 10 хв вимірюють оптичну густину градувальних розчинів по відношенню до розчину порівняння, що не вміщує розчин Б, на фотоелектроколориметрі (ФЕК) із світлофільтром із максимальним пропусканням при довжині хвилі (540 ± 10) нм в кюветах із товщиною поглинаючого шару 50 мм.

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис значення мас (або масових концентрацій) нітрит-іонів (або мг/л), по осі ординат – відповідні значення оптичних густин.

11.3.3 Відбір і зберігання проб

Проби води, відібрані в скляні чи поліетиленові пляшки, попередньо промиті розчином, що відбирається. Об'єм проби води повинен бути не менше 250 см^3 . Проби аналізують в той же день або зберігають при температурі $(2-5)^\circ\text{C}$ не більше ніж 24 год. Перед аналізом пробу води центрифугують або фільтрують через мембранний фільтр (0,45 мкм), використовуючи примусове фільтрування або ж паперовий фільтр «синя стрічка». Охолоджені проби перед аналізом необхідно нагріти до кімнатної температури.

11.3.4 Виконання вимірювань

Якщо вода мутна треба проводити фільтрування як вказано в п.7.3.3. В мірну колбу на 100 см^3 вносимо об'єм аналізованої води у відповідності до таблиці 11.2

Таблиця 11.2 – Залежність об'єма проби від очікуваної концентрації нітрит-іонів

Діапазон масової концентрації нітрит-іонів, мг/л	$V_a, \text{ см}^3$
0,02-0,3	50
0,004-0,6	25
0,1-1,5	10
0,2-3	5
1-15	1

В колбу приливають 1 см^3 розчину сульфанілової кислоти, вміст ретельно перемішують протягом 5 хв, вносять пипетками 1 см^3 розчину а-нафтиламіну, 1 см^3 розчину ацетату натрію. Об'єм розчину доводять дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують вміст колби.

Через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину по відношенню до розчину порівняння як при побудові градувального графіку на ФЕК із світлофільтром із максимальним пропусканням при довжині хвилі (540 ± 10) нм в кюветах із товщиною поглинаючого шару 50 мм.

Примітка

1. Якщо досліджувана вода має сильне кисле або лужне середовище, її необхідно попередньо нейтралізувати розчинами оцтової кислоти або ацетату натрію за універсальним лакмусовим папірцем до $pH=(7,0\pm 0,5)$.

2. Якщо проба забарвлена, в мірній колбі на 100 см^3 необхідно розвести дистильованою водою точно такий же об'єм проби і виміряти оптичну густину відносно дистильованої води. Отриману оптичну густину необхідно відняти від оптичної густини основного вимірювання.

11.3.5 Розрахунки

Масову концентрацію нітритів у воді (C , мг/л) розраховують за формулою:

$$C=(m*1000)/V \quad (11.1)$$

або

$$C=(X*100)/V, \quad (11.2)$$

де m – маса нітрит-іонів, знайдена по градуовальному графіку, мг;

V – об'єм проби води, використаний на фотометричне вимірювання, см^3 ;

X – масова концентрація нітрит-іонів, знайдена по градуовальному графіку, мг/л;

11.4 Висновки

11.5 Контрольні питання

1. Джерела забруднення води нітритами.
2. У чому полягає небезпека нітрит-іонів для організму людини?
3. Який метод застосовується для визначення нітритів у питній воді?

Лабораторна робота № 12

Вимірювання вимірювань масової концентрації сульфатів у поверхневих і очищених стічних водах гравіметричним методом

12.1 Мета: засвоїти методику виконання вимірювань масової концентрації сульфатів у поверхневих і очищених стічних водах гравіметричним методом.

12.2 Короткі теоретичні відомості.

Хлориди і сульфати поширені у природі у формі солей натрію, калію, кальцію, магнію та інших металів. Вони складають більшу частину сухого залишку прісних вод. Наявність хлоридів і сульфатів у воді водойми може бути зумовлена природними процесами вимивання з ґрунту, а також забрудненням водойми різноманітними стічними водами. Природний вміст хлоридів і

сульфатів у воді поверхневих водойм незначний і здебільшого коливається в межах кількох десятків міліграмів на літр. Сульфати, так само як хлориди, впливають на органолептичні ознаки води. Вони надають їй гіркового смаку. Порогові концентрації за впливом на смак води становлять для натрію, кальцію та магнію сульфату відповідно 500, 900 і 600 мг/л. Гіркий смак стає відчутним для більшості споживачів, якщо вміст сульфатів у воді перевищує 500 мг/л. Крім того, сульфати в дозі 1-2 г чинять послаблювальну дію. Так само діє вода, якщо містить 700 мг/л магнію сульфату. Однак із часом організм людини адаптується до таких і навіть більших концентрацій сульфатів у воді.

Методику виконання вимірювань масової концентрації сульфатів у поверхневих і очищених стічних водах гравіметричним методом.

Діапазон вимірювань масових концентрацій сульфатів складає:

- у поверхневих водах від 15 до 2000 мг/дм³ включно;
- в очищених стічних водах від 50 до 5000 мг/дм³ включно.

Визначенню сульфатів заважають завислі речовини, гумусові речовини, силікати при їх присутності в об'ємі проби, що взятий для осадження, більше 2,5 мг (7,5 мг/дм³ у розчині для осадження), залізо в кількості більше 20 мг (100 мг/дм³ у розчині для осадження), кальцій в кількості більше 100 мг (500 мг/дм³ у розчині для осадження), фосфати та хромати в кількості більше 10 мг (50 мг/дм³ у розчині для осадження). Одночасно з сульфатами визначаються сульфіти.

Метод вимірювання масової концентрації сульфатів базується на утворенні малорозчинного осаду Барію сульфату при додаванні розчину Барію хлориду до проби, що аналізується. Осад Барію сульфату відділяють фільтруванням, промивають, висушують та прожарюють при 800°C до постійної маси.

Гравіметричним методом вимірюють масу осаду Барію сульфату.

Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію сульфатів.

12.3 Експериментальна частина

12.3.1 Приготування розчинів

Приготування розчину Барію хлориду з масовою концентрацією 100 г/дм³. Наважку Барій хлориду 2-х водного масою (100±1) г розчиняють у термостійкому стакані у 800 см³ води бідистильованої, підігрітої до 40 °С для полегшення розчинення. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірний циліндр місткістю 1000 см³, об'єм розчину доводять до позначки водою бідистильованою. При появі муті розчин фільтрують через фільтр "синя стрічка".

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

Приготування розчину кислоти хлоридної (1:1). У мірний циліндр вливають 500 см³ кислоти хлоридної концентрованої (d=1,18 г/см³) і обережно додають 500 см³ води бідистильованої. Розчин переносять у скляну або поліетиленову посудину, перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом одного року.

Приготування розчину натрію гідроксиду з масовою часткою 10 %. Наважку натрію гідроксиду масою $(10,0 \pm 0,1)$ г вміщують у термостійкий стакан, мірним циліндром додають 100 см^3 води бідистильованої, розчиняють при перемішуванні.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій поліетиленовій ємності в умовах лабораторії протягом одного місяця.

Приготування розчину аргентум нітрату з масовою часткою 1,7 % для проведення якісної реакції на йон хлору. Наважку аргентум нітрату масою $(1,7 \pm 0,1)$ г вміщують у конічну колбу, мірним циліндром додають 100 см^3 води бідистильованої, розчиняють при перемішуванні.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці з темного скла в умовах лабораторії протягом одного року.

12.3.2 Відбір та консервування проб

Відбір проб поверхневих вод виконують згідно з ГОСТ 17.1.5.05-85, очищених стічних вод – згідно з КНД 211.1.0.009. Проби відбирають у скляні або поліетиленові ємності. Об'єм проби води для визначення масової концентрації сульфатів має бути не менше ніж 2 дм^3 .

Проби не консервують. Їх допустимо зберігати при кімнатній температурі.

Якщо у воді, яку аналізують, присутні нестійкі сполуки сірки, їх видаляють кип'ятінням, або виконують аналіз зразу після відбору проб.

12.3.3 Вибір об'єму аліквоти для осадження

Аліквота проби, що використовується для осадження, має містити не більше 50 мг сульфатів. Об'єм аліквоти вибирають у залежності від концентрації сульфатів, яку попередньо визначають якісно.

Для цього мірним циліндром відміряють 5 см^3 проби води, додають 5 крапель кислоти хлоридної (1:1) і піпеткою $0,5 \text{ см}^3$ розчину барію хлориду з масовою концентрацією 100 г/дм^3 . Характер муті або осаду орієнтовно свідчить про рівень концентрації сульфатів у пробі. Орієнтовна концентрація сульфатів у залежності від характеру муті або осаду та рекомендовані об'єми аліквоти проби для осадження наведені в таблиці 12.1.

Таблиця 12.1 – Орієнтовний вміст сульфатів у залежності від характеру муті або осаду та рекомендовані об'єми аліквоти для осадження

Характер муті та осаду	Масова концентрація сульфатів, мг/дм^3	Об'єм проби для аналізу, см^3
Слабка муть, з'являється через 2 хв	15 – 25	1000 – 500
Слабка муть, з'являється зразу	25 – 100	500 – 200
Сильна муть, швидко осідає	200 – 5000	100 – 10

Якщо при проведенні якісної реакції осад барію сульфату швидко осідає, воду розводять щонайменше в 5 разів і проводять ще раз якісну реакцію для уточнення вмісту сульфатів.

На підставі результатів цієї реакції розраховують необхідний для осадження об'єм сульфату барію так, щоб у ньому було не більше 50 мг і не менше 15 мг сульфату.

12.3.4 Пробопідготовка

Воду, відібрану для аналізу, фільтрують через фільтр “синя стрічка”. Проби поверхневих вод для видалення гумусових речовин пропускають через колонку, заповнену активованим вугіллям зі швидкістю 2 см³/хв, з фільтрату відбирають аліквоту для осадження.

Фільтрат перевіряють на наявність силікатної кислоти за допомогою якісної реакції з розчином амонію молібденовокислого з масовою часткою 5 %. Для цього мірним циліндром відміряють 5 см³ проби води або фільтрату, додають 5 крапель кислоти хлоридної і піпеткою 3 см³ розчину амонію молібденовокислого. Поява жовтого забарвлення свідчить, що у пробі присутній силіцій у концентрації більшій ніж 7,5 мг/дм³.

Наявність Феруму у фільтраті у концентрації, що заважає вимірюванню, виявляють за реакцією з роданід-йоном. Для цього мірним циліндром відміряють 10 см³ проби води, додають 2 краплі концентрованої нітратної кислоти, 2 краплі гідроген пероксиду концентрованого та піпеткою 0,5 см³ 5 % розчину калію роданіду.

Поява рожевого забарвлення свідчить, що у пробі присутній Ферум у концентрації не більшій ніж 2 мг/дм³.

Поява оранжевого забарвлення свідчить, що у пробі присутній Ферум у концентрації від 2 мг/дм³ до 10 мг/дм³.

Поява червоного забарвлення свідчить, що у пробі присутнє залізо у концентрації вище 10 мг/дм³. У цьому разі для більш точного встановлення концентрації заліза якісну реакцію повторюють, попередньо розбавивши воду у фіксоване число разів так, щоб отримати розчин рожевого або оранжевого кольору. Оцінку концентрації заліза проводять із урахуванням ступеню розведення.

При наявності тільки Феруму, у концентрації, що перевищує 20 мг в аліквоті, відібраній для осадження, до аліквоти додають 1 см³ розчину кислоти нітратної(1:1), кип'ячать 10 хвилин на слабкому вогні. Після цього додають розчин аміаку (1:1) до лужної реакції і суміш нагрівають на водяній бані 30 хвилин. Осаджені гідроксиди відфільтровують через фільтр “біла стрічка” і промивають гарячою бідистильованою водою.

Фільтрати використовують для осадження сульфатів.

12.3.5 Виконання вимірювань

Аліквоту, відібрану з фільтрату, і оброблену, за необхідності, переносять у термостійкий стакан і доводять об'єм розчину до 200 см³, випарюючи його на

водяній бані або додаючи у розчин бідистильовану воду. Розчин нейтралізують за метилоранжем розчином кислоти хлоридної або 10 % розчином натрію гідроксиду, після чого піпеткою додають 2 см³ кислоти хлоридної для доведення рН розчину до 2-3 одиниць рН.

Розчин нагрівають до 90 °С, краплями з піпетки приливають 5 см³ розчину барій хлориду, безперервно перемішуючи розчин скляною паличкою (повільне осадження з гарячого розбавленого підкисленого розчину приводить до утворення кристалів більшого розміру і зменшує співосадження супутних іонів).

Суміші дають відстоятися до появи над осадом прозорого шару, потім по стінці стакану додають 5 крапель розчину барій хлориду. Поява муті свідчить про неповне осадження барію сульфату. У цьому випадку піпеткою додають ще 1 см³ розчину барій хлориду до створення його надлишку, що приводить до зниження розчинності осаду барію сульфату і сприяє повноті осадження сульфатів.

Протягом 1 хвилини суміш перемішують паличкою, не торкаючись стінок стакану, протягом 2 годин нагрівають на водяній або пісочній бані при 90- 95°С, баню вимикають і залишають на ній стакан на 8-10 годин для визрівання осаду. Осад спочатку промивають декантацією, фільтруючи промивну рідину через фільтр “синя стрічка”, кількісно переносять осад на цей фільтр, змиваючи залишки осаду зі стінок стакану водою та клаптиком фільтра “синя стрічка”, який додають до осаду на фільтрі. Осад на фільтрі промивають невеликими порціями води бідистильованої з температурою 25-40°С, кожний раз обов’язково змивають верхній край фільтра і очікують повного звільнення фільтра від попередньої порції. Промивку ведуть до відсутності у промивній воді хлорид-іонів за якісною реакцією з розчином аргентум нітрату (наявність хлорид-йону у фільтраті перевіряють вже через 3-4 промивки). Відсутність муті через 2 хвилини свідчить про відмивання осаду від хлориду.

Фільтр з осадом обережно складають так, щоб осад залишався в нижній частині фільтра, вміщують у попередньо доведений до постійної маси тигель і висушують при слабкому нагріванні. Повільно підвищують температуру, обвуглюють фільтр без спалахування паперу і при достатньому доступі повітря (за умов нестачі кисню можливе утворення СО, який відновлює барій сульфат). Після обвуглювання фільтра тигель прожарюють при 750-800 °С (при вищій температурі можлива часткова термічна дисоціація барію сірчаноокислого). Прожарювання ведуть не менше однієї години до тих пір, поки попіл не зробиться білим. Тигель охолоджують в ексікаторі над кальцієм хлористим і зважують. Прожарювання повторюють протягом 20 хвилин, тигель охолоджують в ексікаторі над кальцієм хлористим і знову зважують.

Результати зважування записують до четвертої значущої цифри.

Прожарювання вважають закінченим, коли різниця між двома повторними зважуваннями складає не більше 0,0008 г.

Виконують два паралельних вимірювання з двох однакових аліквот.

12.3.6 Розрахунки

Результат одиничного вимірювання масової концентрації сульфатів, ρ_i , мг/дм³, знаходять за формулою:

$$\rho_i = \frac{0,4115 \cdot m \cdot 1000}{V}, \quad (12.1)$$

де 0,4115 – коефіцієнт для перерахунку з барію сірчаноокислого на сульфати;
 m – маса осаду барію сірчаноокислого, мг;
1000 – коефіцієнт перерахунку в мг/дм³;
 V – об'єм вихідної проби, взятий для осадження сульфатів, см³;
 i – номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результати обчислень за формулою (12.1) заокруглюють і записують до третьої значущої цифри.

Результат вимірювань масової концентрації сульфатів розраховують за формулою (12.2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ρ_1, ρ_2 :

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (12.2)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{зб}$, %.

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_{зб} \quad (12.3)$$

Для поверхневих вод у діапазоні від 15 до 2000 мг/дм³ включно значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ становить 15 %.

Для очищених стічних вод у діапазоні від 50 до 5000 мг/дм³ включно значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ становить 15 %.

Результат обчислень за формулою (12.2) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

12.4 Висновки

12.5 Контрольні питання

1. Чим зумовлена наявність сульфатів і хлоридів у природних водах?
2. Який аналітичний метод застосований у лабораторній роботі для визначення сульфат-іонів?
3. Порядок відбору проби для аналізу.

Лабораторна робота № 13

Грунти. Вимірювання водневого показника (рН) ґрунту електрометричним методом

13.1 Мета: засвоїти методику визначення показника (рН) ґрунту електрометричним методом.

13.2 Короткі теоретичні відомості

Ґрунт – один з найважливіших компонентів навколишнього природного середовища. У той же час на сучасному етапі економічного розвитку ґрунти зазнають інтенсивного антропогенного впливу, що створює загрозу стійкої і необоротної зміни їх стану. Вони є найбільш небезпечною ланкою циркуляції забруднюючих речовин.

Методи оцінки наслідків забруднення ґрунтів розроблені менш повно, ніж для повітря і води. Довгий час існувала думка про відсутність прямого впливу ґрунтів на організм людини. Вони були виключені з переліку об'єктів, що підлягають гігієнічному нормуванню. Дійсно, наслідки дії забруднюючих речовин можуть тривалий час не виявлятися, оскільки ґрунт має величезну адсорбуючу поверхню, велику буферність і високу здатність до самоочищення. Однак ці його захисні властивості можуть бути вичерпані, оскільки жодна природна система не має абсолютної стійкості до техногенезу.

Забруднення ґрунтів за характером джерел буває двох видів: промислового й сільськогосподарського походження.

Надходження забруднюючих речовин в ґрунт відбувається трьома шляхами: через атмосферне повітря (сухе випадання, дощові опади); через водний басейн (стоки промислових підприємств), стоки агропрому (тваринницькі), побутові стоки, зливові і ґрунтові води, поливні і меліоративні води, води відвалів, сховищ тощо; безпосереднє надходження (відходи промисловості, агропрому, житлово-комунального господарства, продукти вивітрювання і розпилення відвалів, сховищ, ерозії ґрунтів, нафтохімії, паливно-мастильні матеріали, синтетичні і хімічні речовини, продукти надлишкового внесення пестицидів і добрив тощо).

Показниками, що характеризують забруднення ґрунтів, можуть бути: загальний вміст забруднюючої речовини в ґрунті, вміст екстрагенних (рухливих) форм сполук забруднюючих речовин у ґрунті, вміст забруднюючих речовин у водяних витяжках і в ґрунтових водах. Показниками, що характеризують ступінь забруднення ґрунтів, можуть служити відношення концентрації забруднюючих речовин до фонового вмісту (нагромадження речовин), відношення екстрагенних форм сполук забруднюючих речовин до їх вмісту в незабрудненому ґрунті (активність забруднення), частка екстрагенних форм у валовому вмісті забруднюючих речовин (рухливість речовин у місцевих умовах). Кислотність ґрунту – важливий показник, який характеризує його екологічний стан. Однією з найгостріших проблем в землеробстві є зростаюча

кислотність ґрунтового покриву. Цей процес набув великих масштабів, спричиняючи значні негативні наслідки. Його висока інтенсивність пояснюється тим, що за останні роки значно зменшилось внесення органічних добрив, які являються вагомим джерелом повернення в ґрунт кальцію, а з мінеральних добрив вносяться, в основному, азотні, які є фізіологічно кислими і змінюють реакцію ґрунтового комплексу в сторону підкислення. Основною ж причиною підвищення кислотності є припинення вапнування кислих ґрунтів через відсутність фінансування, як з державного, так із місцевого бюджетів.

На даний час в Чернігівській області кислі ґрунти поширені на 546,4 тисячах гектарів (51%) орних земель, з них сильно і середньо кислі – на 229,6 тисячах гектарів (21%). За останні 5 років площі кислих ґрунтів в цілому по області зросли на 8%. В цій ситуації з половини полів Чернігівщини природнім шляхом витісняються такі чутливі до кислотності культури, як озима пшениця, ячмінь, цукровий буряк, кукурудза, конюшина, люцерна та інші; продуктивність яких в залежності від ступеня кислотності ґрунту знижується на 20-40%.

Існує дві форми кислотності ґрунту – актуальна (активна) і потенціальна (прихована). Розрізняють обмінну і гідролітичну потенціальну кислотність. Обмінна кислотність обумовлюється наявністю в ґрунтовому вбирному комплексі більш рухомих йонів гідрогену, і алюмінію, які можна витиснути катіонами нейтральних солей таких, наприклад, як KCl. За рахунок обмінної кислотності може збільшуватись актуальна кислотність, а разом з тим створюються несприятливі умови для рослин і мікроорганізмів. Під актуальною кислотністю розуміють концентрацію вільних йонів гідрогену у ґрунтовому розчині або водній витяжці з ґрунту і характеризують їх величиною рН водної витяжки.

Для зручності, за пропозицією Серенсена, концентрацію йонів гідрогену виражають через степінний показник, взятий з оберненим знаком:

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

Нейтральна реакція буде при рН=7, а при більшому рН (меншій концентрації йонів гідрогену) реакція буде лужна; навпаки, при меншому рН (більшій концентрації H^+) реакція буде кисла. При рН в межах 4,5 – 5,5 ґрунти відносять до слабо кислих. Ґрунти, які мають рН = 4,5 і нижче, вважають сильно кислими; такі ґрунти треба обов'язково вапнувати.

Величину рН визначають двома способами – електрометричним і колориметричним. Колориметричний метод ґрунтується на властивості індикаторів змінювати своє забарвлення залежно від концентрації йонів гідрогену у розчині. Електрометричний метод більш точний і надійний. Суть методу полягає в екстрагуванні йонів гідрогену із ґрунту 1 М розчином калій хлориду і прямому потенціометричному визначенні рН з використанням скляного електроду. Методом прямої потенціометрії за допомогою рН-метра вимірюють величину рівноважного потенціала скляного електроду, зануреного у розчин проби, відносно хлорсрібного або каломельного електроду порівняння. Електродна система при зануренні у розчин, що аналізується,

виробляє електрорушійну силу, яка лінійно залежить від величини рН і температури розчину.

При вимірюванні перетворювач рН-метра обчислює рН і виводить його значення на дисплей приладу.

13.3 Експериментальна частина

13.3.1 Підготовка проби ґрунту

Зразки ґрунту, що надходять на аналіз, доводять до повітряно-сухого стану (просушують), подрібнюють, пропускають через сито з круглими отворами діаметром 1-2 мм, розтирають у ступці і зберігають у коробках або пакетах. Пробу на аналіз з коробки відбирають ложкою або шпателем, попередньо перемішавши ґрунт на всю глибину коробки. Ґрунт висипають у ступку, ретельно розтирають.

Проби ґрунту масою 10 г зважують з погрішністю не більш 0,1 г і пересипають у конічні колби. До проб дозатором або циліндром доливають по 25 см³ екстрагуючого розчину. Одночасно проводять холостий дослід без проби ґрунту. Ґрунт із розчином перемішують протягом 1 хв.

13.3.2 Визначення рН ґрунту

Проводять настройку рН-метра по трьох буферних розчинах з р 4,01, 6,86 і 9,18. Занурюють електроди в суспензії і вимірюють величину рН. Показання приладу зчитують не раніше чим через 1 хв після занурення електродів у суспензію. Під час роботи налаштування приладу періодично перевіряють по буферному розчині з рН 4,01.

Для прискорення встановлення потенціалу допускається перемішування аналізуючи суспензій для після занурення в їх електродів

За результатами аналізу приймають значення одиничного визначення рН. Значення рН зчитують зі шкали приладу з точністю не нижче 0,1 одиниці рН.

13.4 Висновки

13.5 Контрольні питання

1. Шляхи надходження забруднювачів у ґрунти.
2. Назвіть показники забрудненості ґрунту.
3. Назвіть форми кислотності ґрунту.
4. Які існують методи визначення кислотності ґрунту?
5. Підготовка ґрунту до аналізу.

Лабораторна робота № 14

Ґрунти. Вимірювання масової частки хлоридів титриметричним методом

14.1 Мета: засвоїти методикау вимірювання масової частки хлоридів титриметричним методом.

14.2 Короткі теоретичні відомості

Ґрунт – це поверхневий шар земної кори, який сформувався сумісною дією клімату, рослинності, ґрунтових організмів. Глибина цього шару може коливатися від декількох мм на сучасних скельних ґрунтах до 10 км. Із гігієнічної точки зору найбільше значення має орний шар, так як з його поверхнею контактує людина (ґрунтове повітря, ґрунтовий пил), вирощуються сільськогосподарські рослини, які вживаються в їжу. Однак великий інтерес має і шар ґрунту, який розташований до першого водотривкого горизонту. Від його хімічного складу залежить якість підземних вод.

Ґрунт – система, яка керує обміном речовин у природі, основа процесу трансформації сонячної енергії, оскільки він приймає участь у фотосинтезі рослин, які акумулюють колосальну кількість сонячної енергії, зв'язаній у масі рослинної органічної речовини, наземна рослинність акумулює біля $0,5 \cdot 10^{15}$ кВт/рік енергії. Ґрунт не тільки трансформує енергію, але й формує якість основних джерел господарсько-питного водопостачання, до яких відносяться ґрунтові води, а також води рік озер та водосховищ.

Хімічні сполуки, що знаходяться у ґрунті, змиваються з його поверхні у відкриті водойми або мігрують у глибину ґрунту. За хімічним складом ґрунтових вод можна судити про хімічний склад ґрунту. В підземні води вимиваються як ендегенні хімічні речовини (властиві для типу даного ґрунту), так і екзогенні (штучно створені та перерозподілені людиною). До останніх належать пестициди, мінеральні добрива, солі важких металів і т. і.

На ґрунти діють природні і антропогенні фактори. Найбільш негативно позначається на їх стані саме антропогена діяльність: розміщення промислових і побутових відходів; сільськогосподарське виробництво, пов'язане із внесенням мінеральних добрив, засобів боротьби зі шкідниками рослин та бур'янами; будівельні дорожно-ремонтні роботи на територіях міст і сіл, меліоративні роботи та ін.

Дуже чутливі до надлишку міді в ґрунті – злакові, цитрусові і бобові культури (максимальні токсичні концентрації складають відповідно 10, 23, 32 мг/кг сухої біомаси).

Засолення ґрунтів – процес накопичення у верхніх горизонтах ґрунту надлишку шкідливих для рослин та мікроорганізмів солей.

У природних умовах засолення ґрунтів відбувається внаслідок насичення солями ґрунтових вод, які по ґрунтових капілярах піднімаються вгору і

випаровуються. При цьому на поверхні ґрунту або верхньому горизонті залишаються розчинені солі.

У процесі господарської діяльності людина може підсилити природне засолення ґрунтів. Таке явище називається вторинним засоленням і розвивається воно при надмірному поливі зрошувальних земель у засушливих районах. У світі вторинного засолення зазнає близько 30 % зрошувальних земель. Засолення ґрунтів послаблює їхню функцію підтримання біологічного кругообігу речовин. Зникає багато видів рослинних організмів, з'являються нові рослини – галофіти (солелюбні). Зменшується генофонд наземних популяцій у зв'язку зпогіршенням умов життя організмів, посилюються міграційні процеси.

14.3 Експериментальна частина

14.3.1 Приготування водної витяжки із ґрунту

Для приготування водної витяжки на техніко-хімічних терезах зважують 100 г повітряно сухої проби ґрунту і за допомогою лійки пересипають в конічну колбу місткістю 500 мл. Приливають 500 мл прокип'яченої і охолодженої дистильованої води і добре збовтують протягом 5 хвилин. За цей час водорозчинні солі переходять у розчин або утворюють суспензію. Утворений розчин фільтрують через складчастий фільтр у суху колбу. На початку фільтрування фільтрат може бути не зовсім прозорий, тому повторюють фільтрування декілька разів.

14.3.2 Визначення хлорид-іонів

Пробу водної витяжки об'ємом від 2 до 20 мл відбирають піпеткою в мірну колбу, приливають дистильовану воду до об'єму 30 мл, 1 мл калій хромату з масовою часткою 10 % і титрують розчином 0,1 н аргентум нітрату до переходу забарвлення від жовтого до червоно-бурого.

14.4 Обробка результатів

Кількість еквівалентів хлорид йонів (X), ммоль в 100 г ґрунту, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot c \cdot 500}{V_1}, \quad (14.1)$$

де V – об'єм розчину аргентум нітрату, якій пішов на титрування, см^3 ;
 c – концентрація розчину аргентум нітрату, ммоль/ см^3 ;
500 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту;
 V_1 – об'єм проби водної витяжки, см^3 ;

Масову частку хлорид йонів в ґрунті (X_1) у відсотках вираховують за формулою:

$$X_1 = C \cdot 0,0355, \quad (14.2)$$

де C – кількість еквівалентів хлорид йону в ґрунті, ммоль в 100 г;
0,0355 – коефіцієнт перерахунку у відсотках.

За результат аналізу приймаються значення одиничного визначення

хлорид йону.

Результат висловлюють в ммоль в 100 г ґрунту і у відсотках з заокругленням до трьох значимих цифр.

Значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ не перевищує 21 % для кількості еквівалентів хлорид йонів 2 ммоль в 100 г ґрунту, 7 % – більше 2 ммоль в 100 г ґрунту.

14.4 Висновки

14.5 Контрольні питання

1. Назвіть види діяльності людини, яка негативно впливає на стан ґрунтів.
2. Що таке засоленість ґрунтів? Чим вона зумовлена?
3. Який аналітичний метод аналізу був застосований в лабораторній роботі для визначення вмісту хлоридів у ґрунті?

Лабораторна робота № 15

Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки сірководню у ґрунтах титриметричним методом

15.1 Мета: засвоїти методику вимірювання масової частки сірководню титриметричним методом.

15.2 Короткі теоретичні відомості

Методика виконання вимірювань масової частки сірководню та сульфідів у перерахунку на сірководень в ґрунтах титриметричним методом призначена для контролю стану навколишнього природного середовища.

Діапазон вимірювань масової частки сірководню у ґрунтах становить від 0,4 мг/кг до 2000 мг/кг сухої проби включно.

Гравіметричним методом вимірюють масу проби ґрунту, взятої для аналізу.

Отримують лужну витяжку. Сульфіди із лужної витяжки осаджують Цинк ацетатом, осад відділяють і розчиняють титрованим розчином йоду у кислому середовищі. Надлишок йоду відтитровують натрій тіосульфатом.

Розрахунковим методом обчислюють масову частку сірководню у вихідній пробі ґрунту.

При виконанні вимірювань дотримуються таких умов:

- температура оточуючого повітря $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферний тиск від 630 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.;
- відносна вологість повітря (при температурі $25 ^\circ\text{C}$) не більше 80 %;
- напруга в електричній мережі $(220 \pm 20) \text{ В}$ при частоті струму $(50 \pm 1) \text{ Гц}$.

15.3 Експериментальна частина

15.3.1 Приготування розчинів

Приготування розчину калій йодиду з масовою часткою 10 %.

Наважку калій йодиду масою $(50,0 \pm 0,1)$ г, зважену з точністю до 0,01 г, вміщують у хімічний стакан, циліндром додають 450 см^3 води здистильованої. Розчин ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці з пришліфованою пробкою у темному місці в умовах лабораторії протягом 10 діб.

Приготування розчину натрій тіосульфату з молярною концентрацією $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,05$ моль/дм³. Розчин готують із стандарт-титру. Вміст ампули стандарт-титру кількісно переносять у колбу мірну місткістю 2000 см^3 , циліндром додають 400 см^3 води здистильованої, щойно прокип'яченої протягом 1,5 годин і охолодженої, перемішують до розчинення, додають наважку натрію карбонату масою $(0,40 \pm 0,01)$ г, зважену з точністю до 0,001 г, старанно перемішують, доводять об'єм розчину до позначки такою ж водою здистильованою. Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці з темного скла під захистом від впливу діоксиду вуглецю повітря в умовах лабораторії протягом 1 місяця.

Приготування розчину натрію тіосульфату з молярною концентрацією $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ моль/дм³. Піпеткою відбирають 50 см^3 розчину натрію тіосульфату, вносять у колбу мірну місткістю 250 см^3 , перемішують до розчинення, об'єм розчину доводять до позначки щойно прокип'яченою протягом 1,5 годин і охолодженою водою з дистильованою. Вміст колби ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці з темного скла в умовах лабораторії протягом 3 діб.

Приготування розчину йоду з молярною концентрацією $c(1/2 \text{ I}_2) = 0,05$ моль/дм³. Розчин готують із стандарт-титру.

Вміст ампули стандарт-титру кількісно переносять у колбу мірну місткістю 1000 см^3 , доводять об'єм розчину до позначки водою здистильованою. Вміст колби ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці з темного скла в умовах лабораторії протягом 10 діб.

Приготування розчину йоду з молярною концентрацією $c(1/2 \text{ I}_2) = 0,01$ моль/дм³. Піпеткою відбирають 20 см^3 розчину йоду з молярною концентрацією $0,05$ моль/дм³, вносять у колбу мірну місткістю 100 см^3 , циліндром додають 20 см^3 розчину 10 % калію йодиду, об'єм розчину доводять до позначки водою дистильованою. Вміст колби ретельно перемішують.

Розчин не підлягає зберіганню і придатний до застосування щойно приготвленим.

Приготування розчину крохмалю з масовою часткою 0,5 %. Наважку розчинного крохмалю масою ($0,5 \pm 0,1$) г, зважену з точністю до 0,01 г, перемішують з 30 см³ води дистильованої до утворення рівномірної суспензії. Одержану суспензію повільно вливають у хімічний стакан з 70 см³ киплячої води дистильованої при постійному перемішуванні. Розчин кип'ячать протягом 1 хв, охолоджують, доводять об'єм розчину до 100 см³ водою дистильованою.

Розчин крохмалю швидко псується, тому його використовують щойно приготуванням. Для перевірки придатності 2 см³ розчину крохмалю додають до 50 см³ води дистильованої, перемішують і додають 1 краплю розчину йоду. Повинне з'явитись синє забарвлення. Буре забарвлення, або його відсутність вказують, що розчин крохмалю не придатний до застосування.

Приготування розчину кислоти сульфатної 1:3. У колбу конічну мірним циліндром вміщують 500 см³ води дистильованої, обережно додають 167 см³ кислоти сульфатної концентрованої.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 1 року.

Приготування розчину цинку ацетату з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³. Наважку цинку ацетату 2-водного масою ($5,5 \pm 0,1$) г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють у приблизно 100 см³ води дистильованої, щойно прокип'яченої протягом 1,5 годин і охолодженої, у колбі мірній місткістю 250 см³. Доводять об'єм розчину до позначки такою ж водою. Можливе помутніння розчину не заважає аналізу.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 1 місяця.

Приготування розчину натрію гідроксиду з молярною концентрацією 0,01 моль/дм³. Наважку натрію гідроксиду масою ($0,40 \pm 0,01$) г, зважену з точністю до 0,001 г, розчиняють у приблизно 600 см³ води дистильованої, щойно прокип'яченої протягом 1,5 годин і охолодженої, у колбі мірній місткістю 1000 см³. Доводять об'єм розчину до позначки такою ж водою.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 1 місяця.

15.3.2 Відбір та консервування проб

Проби ґрунту масою 50-300 г відбирають у зважені поліетиленові ємності, додають до проб циліндром по 500 см³ розчину натрію гідроксиду за і щільно закривають кришками.

Одночасно відбирають по 300-500 г відповідних проб ґрунту для визначення його вологості. Ці проби відбирають у герметичні ємності або поліетиленові пакети, які щільно зав'язують.

15.3.3 Підготовка проб

Проби ґрунту масою 50-300 г відбирають у зважені поліетиленові ємності, додають до проб циліндром по 500 см³ розчину натрію гідроксиду з молярною концентрацією 0,01 моль/дм³ і щільно закривають кришками.

Одночасно відбирають по 300-500 г відповідних проб ґрунту для визначення його вологості. Ці проби відбирають у герметичні ємності або поліетиленові пакети, які щільно зав'язують.

Якщо аналіз проби неможливо почати протягом 3 годин, пробопідготовку виконують на місці відбору.

Поліетиленову ємність з пробкою ґрунту та консервуючим розчином натрію гідроксиду струшують 3 хв і витримують 5 хв для осідання завислих речовин. У склянку з пришліфованою пробкою місткістю 250 см³ вміщують 10 см³ розчину Цинку ацетату. Обережно заповнюють склянку лужною витяжкою так, щоб не залишилось пухирців повітря, закривають склянку пробкою і розчин перемішують. Складку з лужною витяжкою та поліетиленову ємність із залишками проби ґрунту та лужної витяжки доставляють у лабораторію. Строк зберігання законсервованої таким способом проби не більше 1 доби.

Якщо аналіз проби можливо почати протягом 3 годин, пробопідготовку виконують у лабораторії.

15.3.4 Виконання вимірювань

Відкривають склянку з осадом суміші гідроксиду цинку та сульфід цинку. Сифоном відбирають дві третини прозорої рідини над осадом і відкидають її. Циліндром вносять у склянку приблизно такий же об'єм розчину натрію гідроксиду з молярною концентрацією 0,01 моль/дм³, закривають склянку пробкою і струшують близько 1 хв. Залишають склянку на 5 хв для відстоювання осаду і знову сифоном відбирають дві третини прозорої рідини над осадом і відкидають її. Промивання осаду повторюють ще 1 раз.

У колбу конічну додають відповідними піпетками 10-50 см³ розчину йоду 0,01 моль/дм³ і 5 см³ розчину кислоти сульфатної. Осад із склянки із залишками промивної рідини збовтують обертальними рухами і переносять у цю ж колбу. Колбу вміщують у темне місце на 5 хв. Відтитровують надлишок йоду розчином натрію тіосульфату 0,01 моль/дм³ за допомогою бюретки до світло-жовтого забарвлення. Піпеткою додають 1 см³ розчину крохмалю і продовжують повільно титрувати до зникнення синього забарвлення.

При визначенні беруть таку кількість розчину йоду, щоб на зворотне титрування був використаний приблизно вдвічі менший об'єм розчину натрію тіосульфату.

Для напівкількісного визначення вмісту сірководню та суми всіх форм сульфідної сірки використовують якісну реакцію з нітропрусидом натрію.

За якісною реакцією з нітропрусидом натрію можна визначити присутність усіх форм сульфідної сірки, якщо їх концентрація не менше 0,25 мг/дм³.

Для проведення цієї реакції використовують свіжо приготовлений водний розчин нітропрусиду натрію з розрахунку: 10 г реактиву на 1 дм³ води дистильованої.

Для проведення реакції відбирають у колбу конічну від 1 до 50 см³ лужної витяжки. За необхідності додають розчин натрію гідроксиду з

молярною концентрацією 0,01 моль/дм³ до загального об'єму 50 см³. Додають 5 см³ розчину натрію гідроксиду з масовою часткою 10 % або добавляють 0,5 г сухого натрію гідроксиду. Після розчинення луку до розчину додають 5 см³ свіжо приготовленого розчину нітропрусиду натрію. Якщо у пробі сульфідів більше 0,25 мг/дм³, то з'являється червоно-фіолетове забарвлення, якщо менше, ніж 0,25 мг/дм³, то колір розчину залишається жовтим. Якщо результат попереднього визначення показав масову концентрацію сірководню більше ніж 5 мг/дм³, то для титрування використовують розчини йоду 0,05 моль/дм³ та натрію тіосульфату 0,05 моль/дм³.

Результати вимірювань записують до другої значущої цифри.

Визначення вологості ґрунту

Наважки ґрунту масою 1,5-50 г вміщують у стаканчики, доведені до постійної маси і закривають кришками. Для глинистих, високогумусних ґрунтів з високою вологістю достатня наважка масою 15-20 г, для легких ґрунтів з невеликою вологістю 40-50 г. Маса наважок ґрунтів, які містять багато органічної речовини, змінюється у широких межах від 15 до 50 г у залежності від вологості ґрунту. Виконують 2 паралельних вимірювання. Зважування виконують з точністю до першої значущої цифри.

Стаканчики з пробами ґрунту відкривають і разом з кришками вміщують у сушильну шафу. Загіпсовані ґрунти висушують при температурі (80±5) °С протягом 8 год. Піщані ґрунти висушують при температурі (105±2) °С протягом 3 год. Інші різновиди ґрунтів висушують при температурі (105±2) °С протягом 5 год. Наступне висушування проводять протягом 1 год для піщаних ґрунтів та 2 год для інших різновидів ґрунтів.

Після кожного висушування стаканчики з ґрунтом закривають кришками, витримують у ексикаторі з хлористим кальцієм і зважують з точністю до першої значущої цифри. Висушування і зважування припиняють, коли різниця між повторними зважуваннями не перевищує 0,2 г.

Вологість ґрунту в процентах розраховують за формулою:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} 100\% , \quad (15.1)$$

де m_1 – маса вологого ґрунту зі стаканчиком і кришкою, г;

m_0 – маса висушеного ґрунту зі стаканчиком і кришкою, г;

m – маса порожнього стаканчика з кришкою, г.

Обрахування w проводять з точністю до 0,1 %. Допустиме розходження двох паралельних вимірювань повинно складати не більше ніж 10 % від середнього арифметичного повторних вимірювань. При розходженні результатів двох паралельних вимірювань більше ніж на 10 % слід збільшити число вимірювань до 3-х і більше, звернувши при цьому увагу на виконання правил відбору середньої проби.

15.3.5 Обробка результатів вимірювання

Результат одиничного вимірювання масової частки сірководню у вихідній пробі у перерахунку на суху пробу ω_i , мг/кг, знаходять за формулою (15.2):

$$\omega_1 = \frac{(a - b) \cdot k \cdot V_2 \cdot 1000}{V_1 \cdot m} \left(\frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{100} + 1 \right) \quad (15.2)$$

де a – об'єм розчину йоду, см^3 ;

b – об'єм розчину натрію тіосульфату, використаного на титрування, см^3 ;

$k = 0,17$ або $0,85$ – маса сірководню, еквівалентна 1 см^3 розчину йоду з молярною концентрацією $c(1/2 \text{ J}_2) = 0,01$ моль/ дм^3 або 1 см^3 розчину йоду з молярною концентрацією $c(1/2 \text{ J}_2) = 0,05$ моль/ дм^3 відповідно, мг;

V_2 – об'єм розчину натрію гідроксиду, взятого для консервування проби ($V_2 = 500 \text{ см}^3$), см^3 ;

V_1 – об'єм розчину лужної витяжки, взятої для аналізу (дорівнює об'єму кисневої склянки), см^3 ;

$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ – вологість проби ґрунту, %;

m – маса наважки вологої проби ґрунту (встановлюється розрахунком за формулою (15.3), г:

$$m = m_1 + m_3 - m_2 - 10 - 500, \quad (15.3)$$

де m_1 – маса поліетиленової ємності з залишками проби ґрунту і консервуючого розчину натрію гідроксиду, г;

m_2 – маса поліетиленової ємності, г;

m_3 – маса лужної витяжки у кисневій склянці, г (для розрахунків вважають, що густина лужної витяжки дорівнює 1 г/см^3);

10 – маса розчину цинку оцтовокислого у кисневій склянці, г (для розрахунків вважають, що густина розчину цинку оцтовокислого дорівнює 1 г/см^3);

500 – маса розчину натрію гідроксиду, взятого для консервування проби, г (для розрахунків вважають, що густина консервуючого розчину натрію гідроксиду дорівнює 1 г/см^3).

Результат обчислень за формулою (15.2) заокруглюють і записують до двох значущих цифр.

Результат вимірювань масової частки сірководню у вихідній пробі розраховують за формулою (15.4) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ω_1, ω_2 :

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \quad (15.4)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій імовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності d_{36} , %:

$$\frac{2|\omega_1 - \omega_2|}{\omega_1 + \omega_2} \leq 0,01 \cdot d_{36} \quad (15.5)$$

Значення нормативу оперативного контролю збіжності для діапазону вимірювань від 0,4 мг/кг до 2000 мг/кг сухої проби включно становить 20 %.

Результат обчислень за формулою (15.4) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

15.4 Висновок

15.5 Контрольні питання

1. На чому ґрунтується визначення масова частка сірководню та сульфідів у ґрунті?
2. Як здійснюють відбір проб та пробопідготовку для аналізу?
3. Який вид титриметричного методу аналізу застосовують в даній лабораторній роботі?

Лабораторна робота № 16

Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки сульфатів турбідиметричним методом

16.1 Мета: засвоїти методику вимірювання масової частки сульфатів турбідиметричним методом

16.2 Короткі теоретичні відомості

Діапазон вимірювань масової частки сульфат-іонів у ґрунтах становить від 20 мг/кг до 100 мг/кг сухої проби включно.

Метод вимірювання масової частки сульфат-іонів ґрунтується на осадженні сульфат-іонів барієм хлористим у вигляді суспензії барію сульфату.

Фотоколориметричним методом вимірюють оптичну густину суспензії барію сульфату, стабілізованої сумішшю етиленгліколю зі спиртом етиловим. Оптимальним для вимірювання оптичної густини є використання довжини хвилі 315 нм.

За градуовальною характеристикою визначають масову концентрацію сульфат-іонів у водній витяжці.

Розрахунковим методом обчислюють масову частку сульфат-іонів у вихідній пробі ґрунту.

При виконанні вимірювань дотримуються таких умов:

- температура оточуючого повітря (20 ± 5) °С;
- атмосферний тиск від 630 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.;
- відносна вологість повітря (при температурі 25 °С) не більше 80 %;
- напруга в електричній мережі (220 ± 20) В при частоті струму (50 ± 1) Гц.

16.3 Експериментальна частина

16.3.1 Приготування розчинів

Приготування розчину кислоти хлоридної 1:1. У колбу місткістю 250 см³ циліндром вміщують 50 см³ води дистильованої і 50 см³ кислоти хлоридної концентрованої, ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 1 року.

Приготування розчину барій хлориду з масовою часткою 5 %. Наважку барію хлориду масою (5,0 ± 0,1) г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у колбу мірну місткістю 100 см³, додають приблизно 50 см³ води дистильованої, після розчинення доводять об'єм до позначки водою дистильованою, перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

Приготування стабілізуючого розчину. У стакан вміщують 100 см³ розчину барію хлориду, циліндром додають 300 см³ етиленгліколю та 300 см³ спирту етилового. Розчин ретельно перемішують.

Циліндром відбирають 70 см³ (або інший об'єм, достатній для вимірювання рН), доводять рН розчину до 3 од. рН розчином кислоти хлоридної при перемішуванні, контролюючи рН за допомогою рН-метра. Зафіксований витрачений об'єм кислоти хлоридної перераховують на об'єм залишкового розчину. До залишкового об'єму розчину додають розрахований об'єм розчину кислоти хлоридної. Перевіряють рН, значення якого не повинно виходити за межі 3,0-3,05 од. рН. Розчин залишають на 2 доби для дозрівання, після чого використовують для аналізу.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 5 місяців.

Приготування розчину натрію гідроксиду з масовою часткою 0,5 %. Наважку натрію гідроксиду масою (5,0 ± 0,1) г, зважену з точністю до 0,01 г, розчиняють при перемішуванні у стакані у приблизно 100 см³ води дистильованої. Після охолодження розчин кількісно переносять у колбу мірну місткістю 1000 см³, доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою і ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій поліетиленовій склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

Приготування лужного розчину трилону Б. Наважку трилону Б масою (30,0 ± 0,1) г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у колбу мірну місткістю 1000 см³, доводять об'єм до позначки розчином натрію гідроксиду. Розчин ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

16.3.2 Приготування розчинів для побудови градуювальної характеристики

Приготування стандартного розчину з атестованим значенням масової концентрації сульфат-іонів $0,1 \text{ мг/см}^3$. Піпеткою відбирають 1 см^3 розчину з масовою концентрацією сульфат-іонів $10,00 \text{ мг/см}^3$, переносять у колбу мірну місткістю 100 см^3 , доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою, ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій пляшці в умовах лабораторії протягом 12 годин.

Приготування градуювальних розчинів. У колби мірні місткістю 100 см^3 відповідними піпетками відміряють необхідні (відповідно до таблиці 16.1) об'єми стандартного розчину, доводять об'єм розчинів до позначки водою здистильованою, ретельно перемішують.

Відомості про необхідні піпетки, об'єми стандартного розчину для приготування градуювальних розчинів, відповідні масові концентрації сульфат-іонів у цих розчинах наведено у таблиці 1.

Для кожного значення масової концентрації сульфат-іонів готують не менше п'яти градуювальних розчинів.

Таблиця 16.1 – Відомості про необхідні піпетки, об'єми стандартного розчину для приготування градуювальних розчинів, відповідні масові концентрації сульфат-іонів у цих розчинах

№ градуювального розчину	Номінальна місткість піпетки, см^3	Номінальна місткість за, см^3	Об'єм стандартного розчину, см^3	Масова концентрація сульфат-іонів у градуювальному розчині, $\rho_{\text{гр}}$, мг/дм^3
1	-	5	4	4
2	-	10	8	8
3	10; 2	-	12	12
4	10	10	16	16
5	20	-	20	20

У пробірки піпетками відміряють по 5 см^3 кожного градуювального розчину, додають по 1 краплі розчину кислоти хлоридної, по 5 см^3 стабілізуючого розчину. Розчини ретельно перемішують. Пробірки залишають на 40 хв.

Одночасно готують холосту пробу. У пробірку піпеткою відміряють 5 см^3 води дистильованої, додають 1 краплю розчину кислоти хлоридної, 5 см^3 стабілізуючого розчину. Розчин ретельно перемішують. Пробірку залишають на 40 хв.

Примітка. Підготовка посуду до роботи: у пробірки та кювети вміщують на 1 годину лужний розчин трилону Б, потім промивають водою водопровідною та водою дистильованою.

16.3.3 Побудова градувальної характеристики

Вимірюють оптичну густину градувальних розчинів та холостої проби за допомогою фотоелектроколориметра. При використанні КФК-3 вимірювання виконують при довжині хвилі 315 нм, при використанні КФК-2 вимірювання виконують із світлофільтром 315 нм. Розчин порівняння – вода дистильована. Використовують кювети з робочою довжиною 20 мм.

Від отриманих значень оптичної густини градувальних розчинів віднімають значення оптичної густини холостої проби.

Для кожного значення масової концентрації сульфат-іонів виконують не менше п'яти паралельних вимірювань оптичної густини відповідно до кількості градувальних розчинів у серії.

За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійної градувальної характеристики: оптична густина $D_{(\lambda)}$, Б – масова концентрація сульфат-іонів $\rho_{гр}$, мг/дм³, для діапазону градування від 4 мг/дм³ до 20 мг/дм³ включно.

16.3.4 Відбір та консервування проб

Проби відбирають у скляний або поліетиленовий посуд, поліетиленові пакети. Маса проби повинна бути не менше 1 кг. Термін зберігання проб не більше 1 доби у холодильнику при температурі від 0 °С до 4 °С.

16.3.5 Підготовка проб

Від відібраної проби відділяють квартуванням дві порції вагою приблизно 100 г. Відібрані порції вміщують у чашки випарні порцелянові і сушать у шафі сушильній при температурі 105 °С до видалення вологи. Висушені проби розтирають у ступці товкачиком до пудроподібного стану і просівають через сито. Підготовлені проби вміщують у бюкси і зберігають протягом усього часу аналізу в ексікаторі. Перед взяттям наважок проби додатково висушують при температурі 105 °С протягом 30 хв і охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури.

З відібраних порцій беруть наважки масою (30,0±0,1) г, зважені з точністю до 0,01 г. Наважки вміщують у колби місткістю 250 см³, циліндром додають по 150 см³ води дистильованої, перемішують протягом 3 хв. на струшувачі і залишають на 5 хв для відстоювання, потім проби відфільтровують. Перед тим як вилити витяжку на фільтр, вміст склянки струшують, щоб скаламутити наважку, і на фільтр намагаються перенести по можливості увесь ґрунт. Ґрунт забиває пори фільтра, затримує колоїдні частинки і тим сприяє одержанню прозорого фільтрату. Перші порції фільтрату часто бувають мутні і їх доводиться фільтрувати декілька разів. Щоб не забруднити чистий приймач мутним фільтратом, перші його порції збирають у

ту склянку, в якій проводили струшування. Фільтрат збирають у склянку доти, поки він не буде йти зовсім прозорим.

До аналізу витяжки приступають по закінченню фільтрації всієї водної витяжки, тому що склад першої й наступних порцій фільтрату може бути різним.

Примітка. Допускається пропорційна зміна маси проби ґрунту та об'єму води дистильованої при співвідношенні між ними 1:5.

У 2 пробірки піпетками відміряють по 5 см³ витяжки, додають по 1 краплі розчину кислоти хлоридної, по 5 см³ стабілізуючого розчину. Розчини ретельно перемішують. Пробірки залишають на 40 хв.

Одночасно готують холосту пробу. У пробірку піпетками відміряють 5 см³ витяжки і додають 5 см³ води здистильованої. Розчин ретельно перемішують. Пробірку залишають на 40 хв.

16.3.6 Виконання вимірювань

Вимірюють оптичну густину отриманих розчинів за допомогою фотоелектроколориметра. При використанні КФК-3 вимірювання виконують при довжині хвилі 315 нм, при використанні КФК-2 вимірювання виконують із світлофільтром 315 нм. Розчин порівняння – вода здистильована. Використовують кювети з робочою довжиною 20 мм.

Одночасно вимірюють оптичну густину холостої проби. Розчин порівняння – вода дистильована.

Від отриманого значення оптичної густини розчину проби віднімають значення оптичної густини холостої проби.

Результати вимірювань оптичної густини записують до третьої значущої цифри.

16.3.7 Обробка результатів вимірювання

Результат одиничного вимірювання масової частки сульфат-іонів у вихідній пробі ω_i , мг/кг знаходять за формулою:

$$\omega_i = \frac{\rho_{\text{гр}(i)} \cdot V}{m_i}, \quad (16.1)$$

де $\rho_{\text{гр}(i)}$ – масова концентрація сульфат-йонів у i -ій наважці проби, знайдена за допомогою попередньо розрахованих параметрів градуувальної характеристики, мг/дм³;

V – об'єм води дистильованої, взятий для водної витяжки, см³;

m_i – маса i -ої наважки проби ґрунту, г;

i – номер наважки проби ґрунту, $i = 1, 2$.

Результати обчислень за формулою (16.1) заокруглюють і записують до третьої значущої цифри.

Результат вимірювань масової частки сульфат-йонів у вихідній пробі розраховують за формулою (16.2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ω_1, ω_2 :

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}, \quad (16.2)$$

Відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності d_{36} , %:

$$\frac{2|\omega_1 - \omega_2|}{\omega_1 + \omega_2} \leq 0,01 \cdot d_{36} \quad (16.3)$$

Значення нормативу оперативного контролю збіжності для діапазону вимірювань від 20 мг/кг до 100 мг/кг сухої проби включно становить 28 %.

Результат обчислень за формулою (16.2) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

16.4 Висновки

16.5 Контрольні питання

1. У чому сутність турбідиметричного методу аналізу?
2. Порядок відбору та консервування проби для аналізу.
3. Пробопідготовка ґрунту для визначення вмісту сульфатів.

Лабораторна робота № 17

ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) з метиленовим блакитним екстракційно-фотометричним методом

17.1 Мета: засвоїти методику вимірювання масової частки аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) з метиленовим блакитним екстракційно-фотометричним методом.

17.2 Короткі теоретичні відомості

Діапазон вимірювань масової частки АПАР у ґрунтах становить від 1,0 мг/кг до 50 мг/кг сухої проби включно.

Вимірюванню заважають сульфіди, сульфіти, тіосульфати та інші відновники, які відновлюють метиленовий блакитний. Заважаючий вплив відновників усувають у ході пробопідготовки їх окисненням пероксидом водню.

Вимірюванню заважають великі кількості хлоридів, нітратів, роданідів і білків, вплив яких усувають екстракцією хлороформом комплексних асоціатів АПАР із метиленом блакитним при рН = 10. рН і подальшим промиванням хлороформного екстракту кислотним розчином метиленового блакитного.

Присутність речовин катіонного типу, таких як четвертинні амонієві та піридинійові солі, протеїни, може призводити до утворення стійких асоціатів з АПАР, які не будуть реагувати з метиленовим блакитним, і, відповідно, до

заниження результатів вимірювань. Заважаючий вплив таких речовин усувають їх відокремленням на колонці з катіонітом.

Гравіметричним методом вимірюють масу проби ґрунту, взятої для аналізу.

Екстрагують АПАР з наважки проби ґрунту гарячим спиртом етиловим. Зв'язують АПАР у комплексні асоціати із метиленовим блакитним, які екстрагують хлороформом. Хлороформний екстракт забарвлений у синій колір.

Фотоколориметричним методом вимірюють оптичну густину забарвлених екстрактів проби та градуювальних розчинів. Оптимальним для вимірювання оптичної густини є використання довжини хвилі 650 нм.

За градуювальною характеристикою визначають вміст АПАР у екстракті проби.

Розрахунковим методом обчислюють масову частку АПАР у вихідній пробі ґрунту.

При виконанні вимірювань дотримуються таких умов:

- температура оточуючого повітря (20 ± 5) °С;
- атмосферний тиск від 630 мм рт.ст. до 800 мм рт.ст.;
- відносна вологість повітря (при температурі 25 °С) не більше 80 %;
- напруга в електричній мережі (220 ± 20) В при частоті струму (50 ± 1) Гц.

17.3 Експериментальна частина

17.3.1 Приготування розчинів. Весь скляний посуд, призначений для приготування розчинів, ділильні воронки, воронки для фільтрування та кювети миють кислотою нітратною за. Після чого послідовно промивають водою водопровідною, розчином кислоти хлоридної в спирті етиловому, споліскують не менше 5 разів водою бідистильованою.

Приготування розчину натрію гідроксиду (розчин А). Наважку натрію гідроксиду масою ($5,04 \pm 0,01$) г, зважену з точністю до 0,001 г, вміщують у стакан місткістю 1000 см³, циліндром додають 630 см³ води бідистильованої, розчиняють, ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій поліетиленовій склянці в умовах лабораторії протягом 2 місяців.

Приготування розчину калію дигідрогенортофосфату (розчин Б). Наважку калію дигідрогенортофосфату масою ($8,1654 \pm 0,0008$) г, зважену з точністю до 0,0008 г, вміщують у стакан місткістю 1000 см³, циліндром за додають 600 см³ води бідистильованої, розчиняють, ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 2 місяців.

Приготування фосфатного буферного розчину з рН 10. У колбу конічну місткістю 1000 см³ циліндрами вміщують 500 см³ розчину А та 500 см³ розчину Б. Ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій поліетиленовій склянці в умовах лабораторії протягом 1 місяця за умови контролю рН розчину.

Приготування нейтрального розчину метиленового блакитного. Наважку метиленового блакитного масою ($0,35 \pm 0,01$) г, зважену з точністю до 0,001 г, вміщують у колбу мірну місткістю 1000 см³, циліндром додають приблизно 500 см³ води бідистильованої, після розчинення наважки доводять об'єм розчину до позначки водою бідистильованою, ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування через 1 добу після приготування і протягом 1 місяця при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії.

Приготування кислотного розчину метиленового блакитного. Наважку метиленового блакитного масою ($0,35 \pm 0,01$) г, зважену з точністю до 0,001 г, вміщують у колбу мірну місткістю 1000 см³, циліндром додають 500 см³ води бідистильованої, після розчинення піпеткою додають 6,5 см³ кислоти сульфатної і доводять об'єм розчину до позначки водою бідистильованою. Ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування через 1 добу після приготування і протягом 1 місяця при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії.

Приготування розчину спирту етилового з масовою часткою 70 %. Циліндром відбирають 70 см³ спирту етилового, переносять у стакан місткістю 100 см³ і додають 26 см³ води бідистильованої. Ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

Приготування розчину водню пероксиду з масовою часткою 20 %. Змішують два об'єми водню пероксиду за ГОСТ 10929-76 з одним об'ємом води бідистильованої.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій темній склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

Приготування розчину кислоти хлоридної в спирті етиловому (1:9). У колбі конічній змішують 1 об'єм кислоти хлоридної ГОСТ 3118-77 та 9 об'ємів спирту етилового.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

17.3.2 Приготування розчинів для побудови градуювальної характеристики

Приготування стандартного розчину № 1 з атестованим значенням масової концентрації натрію додецилсульфату 100 мкг/см³. Вміст ампули ДСЗУ 163.4-98 (0,1000 г) кількісно переносять у колбу мірну місткістю 1000 см³, циліндром додають приблизно 500 см³ води бідистильованої, після розчинення доводять об'єм розчину до позначки водою бідистильованою, ретельно перемішують.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці при температурі від 3 до 5 °С протягом 1 місяця.

Приготування стандартного розчину № 2 з атестованим значенням масової концентрації натрію додецилсульфату 1 мкг/см³. Піпеткою відбирають 5 см³ стандартного розчину № 1, переносять у кобу мірну місткістю 500 см³ і доводять об'єм розчину до позначки водою бідистильованою.

Розчин придатний до застосування при зберіганні у закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 12 год.

Приготування градуювальних розчинів. У колби мірні місткістю 100 см³ піпетками відповідно до таблиці 17.1 відміряють необхідні об'єми стандартного розчину № 2, доводять об'єми розчинів до позначки водою бідистильованою, ретельно перемішують.

Отримані розчини переносять у воронки ділильні, піпетками додають по 10 см³ буферного розчину з рН 10, 5 см³ розчину водню пероксиду 20 %, 5 см³ нейтрального розчину метиленового блакитного, перемішують і залишають на 15 хв. Потім додають по 8 см³ хлороформу та обережно струшують протягом 1 хв. Після розшарування рідини хлороформний шар переносять в інші ділильні воронки із 110 см³ води бідистильованої та 5 см³ кислотного розчину метиленового блакитного. Вміст ділильних воронок струшують протягом 1 хв і залишають до розшарування. Хлороформні екстракти фільтрують у пробірки через воронки зі шматочком вати, змоченим хлороформом.

Подвійну екстракцію АПАР повторюють ще двічі, використовуючи нові порції хлороформу об'ємом 5 і 4 см³. Хлороформні екстракти об'єднують і доводять їх об'єм хлороформом до 17 см³.

Відомості про необхідні піпетки, об'єми стандартного розчину № 2 для приготування градуювальних розчинів, відповідні значення вмісту натрію додецилсульфату у цих розчинах наведено у таблиці 17.1.

Таблиця 17.1 – Відомості про розчини для побудови градуювальної характеристики

№ градуювального розчину	Номінальна місткість піпетки, см ³	Об'єм стандартного розчину № 2, см ³	Вміст натрію додецилсульфату у градуювальному розчині, <i>m</i> _{гр} , мкг
1	1	1	1,0
2	2	2	2,0
3	5	5	5,0
4	10	10	10,0
5	10; 5	15	15,0

Для кожного значення вмісту натрію додецилсульфату готують серію не менше ніж з п'яти градуювальних розчинів.

Забарвлення екстрактів залишається стійким впродовж 4 год.

Одночасно готують холосту пробу, для чого 100 см³ води бідистильованої вміщують у воронку ділильну, піпетками додають 10 см³ буферного розчину, 5 см³ розчину водню пероксиду, 5 см³ нейтрального розчину метиленового

блакитного, перемішують і залишають на 15 хв. Потім додають 8 см³ хлороформу та обережно струшують протягом 1 хв. Після розшарування рідини хлороформний шар переносять в іншу ділильну воронку із 110 см³ води бідистильованої та 5 см³ кислотного розчину метиленового блакитного. Вміст ділильної воронки струшують протягом 1 хв і залишають до розшарування. Хлороформний екстракт фільтрують у пробірку через воронку зі шматочком вати, змоченим хлороформом.

Подвійну екстракцію АПАР повторюють ще двічі, використовуючи нові порції хлороформу об'ємом 5 і 4 см³. Хлороформні екстракти об'єднують і доводять їх об'єм хлороформом до 17 см³.

Якщо оптична густина холостої проби перевищує 0,05 при вимірюванні, використовують хлороформ та/чи метиленовий блакитний з іншої партії.

У цьому разі також допустимо при приготуванні градууювальних розчинів вводити операції з очистки розчинів метиленового блакитного від продуктів розпаду промивкою хлороформом, як наведено нижче.

Для кожного градуювального розчину беруть дві ділильні воронки. В одну з них наливають воду бідистильовану із розрахунку загального об'єму (об'єм води бідистильованої + об'єм стандартного розчину № 2 відповідно до таблиці 17.1) 100 см³, піпеткою додають 5 см³ нейтрального розчину метиленового блакитного. В іншу ділильну воронку наливають 110 см³ води бідистильованої, піпеткою додають 5 см³ кислотного розчину метиленового блакитного. До вмісту ділильних воронок додають порції хлороформу об'ємом 5-7 см³, струшують 10-15 разів, залишають до розшарування, після чого хлороформні шари зливають. Операцію повторюють 2-3 рази (до зникнення блакитного чи злегка фіолетового забарвлення хлороформного шару) для видалення продуктів розпаду метиленового блакитного, присутність яких може суттєво викривити результат вимірювання.

Далі у першу воронку піпетками уміщують 10 см³ буферного розчину, 5 см³ 20 % розчину водню пероксиду, об'єм стандартного розчину № 2 відповідно до таблиці 17.1, перемішують і залишають на 15 хв. Потім додають 8 см³ хлороформу, обережно струшують протягом 1 хв, залишають до розшарування, після чого хлороформний шар переносять у другу ділильну воронку (з кислотним розчином метиленового блакитного). Вміст ділильної воронки обережно струшують протягом 1 хв, залишають до розшарування, після чого хлороформний екстракт фільтрують у пробірку через воронку зі шматочком вати, змоченим хлороформом.

Подвійну екстракцію АПАР повторюють ще двічі, використовуючи нові порції хлороформу об'ємом 5 і 4 см³. Хлороформні екстракти об'єднують і доводять їх об'єм у пробірці хлороформом до 17 см³.

У такий спосіб готують усі градуювальні розчини.

Одночасно готують холосту пробу, для чого беруть дві ділильні воронки. В одну з них наливають 100 см³ води бідистильованої, піпеткою додають 5 см³ нейтрального розчину метиленового блакитного. В іншу ділильну воронку наливають 110 см³ води бідистильованої, піпеткою додають 5 см³ кислотного

розчину метиленового блакитного. До вмісту ділильних воронки додають порції хлороформу об'ємом 5-7 см³, струшують 10-15 разів, залишають до розшарування, після чого хлороформні шари зливають. Операцію повторюють 2-3 рази (до зникнення блакитного чи злегка фіолетового забарвлення хлороформного шару).

Далі у першу воронку піпетками уміщують 10 см³ буферного розчину, 5 см³ розчину 20 % водню пероксиду, перемішують і залишають на 15 хв. Потім додають 8 см³ хлороформу, обережно струшують протягом 1 хв, залишають до розшарування, після чого хлороформний шар переносять у другу ділильну воронку з кислотним розчином метиленового блакитного. Вміст ділильної воронки обережно струшують протягом 1 хв, залишають до розшарування, після чого хлороформний екстракт фільтрують у пробірку через воронку зі шматочком вати, змоченим хлороформом.

Подвійну екстракцію АПАР повторюють ще двічі, використовуючи нові порції хлороформу об'ємом 5 і 4 см³. Хлороформні екстракти об'єднують і доводять їх об'єм у пробірці хлороформом до 17 см³.

17.3.3 Побудова градувальної характеристики. За допомогою фотоелектроколориметра вимірюють оптичну густина градувальних розчинів та холостої проби. При використанні КФК-3 вимірювання виконують при довжині хвилі 650 нм, при використанні КФК-2 вимірювання виконують зі світлофільтром 670 нм. Розчин порівняння – хлороформ. Використовують кювети з робочою довжиною 30 мм.

Від отриманих значень оптичної густини градувальних розчинів віднімають значення оптичної густини холостої проби.

Для кожного значення вмісту натрію додецилсульфату виконують не менше п'яти паралельних вимірювань оптичної густини відповідно до кількості градувальних розчинів у серії.

За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійної градувальної характеристики: оптична густина $D_{(\lambda)}$, Б – вміст натрію додецилсульфату m , мкг, для діапазону градування від 1 мкг до 15 мкг включно та відповідні похибки градування.

17.3.4 Підготовка проби. Від відібраної проби відділяють квартуванням дві порції вагою (100 ± 1) г. Відібрані порції вміщують у чашки випарні порцелянові і сушать у шафі сушильній при температурі 105 °С до постійної маси (від 3 год до 4 год). Висушені проби розтирають у ступці товкачиком до пудроподібного стану і просівають через сито. Підготовлені проби вміщують у бюкси і зберігають протягом усього часу аналізу в ексикаторі за 3.3.2.

Наважку проби ґрунту масою $(1,000 \pm 0,001)$ г, зважену з точністю до 0,0008 г, вміщують у колбу місткістю 100 см³, додають 25 см³ спирту етилового, нагрітого до кипіння й суміш перемішують протягом 3 хв.

Спиртову витяжку фільтрують у колбу мірну місткістю 100 см³ і доводять об'єм до позначки водою біздистильованою. Ретельно перемішують.

Увесь розчин або його аліквоту (не меншу ніж 10 см^3), доведена до 100 см^3 , переносять у воронку ділильну, піпетками додають по 10 см^3 буферного розчину, 5 см^3 20% розчину водню пероксиду, 5 см^3 нейтрального розчину метиленового синього, перемішують і залишають на 15 хв. Потім додають 8 см^3 хлороформу і воронку обережно струшують протягом 1 хв. Після розшарування розчину хлороформний шар переносять у другу ділильну воронку, де вже знаходиться 110 см^3 води бідистильованої та 5 см^3 кислотного розчину метиленового блакитного. Суміш струшують протягом 1 хв і залишають до розшарування. Хлороформний шар фільтрують через воронку зі шматочком вати у пробірку.

Подвійну екстракцію АПАР повторюють ще двічі новими порціями хлороформу об'ємом 5 і 4 см^3 . Хлороформні екстракти об'єднують і доводять об'єм хлороформом до 17 см^3 .

Одночасно готують холосту пробу.

Якщо оптична густина холостої проби перевищує 0,05, використовують хлороформ та/чи метиленовий блакитний з іншої партії.

У цьому разі також допустимо виконувати пробопідготовку, включаючи операції з очистки розчинів метиленового блакитного від продуктів розпаду промивкою хлороформом, як наведено нижче.

Беруть дві ділильні воронки. В одну з них наливають воду бідистильовану із розрахунку загального об'єму (об'єм води бідистильованої + об'єм аліквоти спиртово-водного розчину проби) 100 см^3 , піпеткою додають 5 см^3 нейтрального розчину метиленового блакитного. В іншу ділильну воронку наливають 110 см^3 води бідистильованої, піпеткою додають 5 см^3 кислотного розчину метиленового блакитного. До вмісту ділильних воронок додають порції хлороформу об'ємом $5-7\text{ см}^3$, струшують 10-15 разів, залишають до розшарування, після чого хлороформні шари зливають. Операцію повторюють 2-3 рази (до зникнення блакитного чи злегка фіолетового забарвлення хлороформного шару) для видалення продуктів розпаду метиленового блакитного, присутність яких може суттєво викривити результат вимірювання.

Далі у першу воронку піпетками уміщують 10 см^3 буферного розчину, 5 см^3 20% розчину водню пероксиду, аліквоти спиртово-водного розчину проби, перемішують і залишають на 15 хв. Потім додають 8 см^3 хлороформу, обережно струшують протягом 1 хв, залишають до розшарування, після чого хлороформний шар переносять у другу ділильну воронку з кислотним розчином метиленового блакитного. Вміст ділильної воронки обережно струшують протягом 1 хв, залишають до розшарування, після чого хлороформний екстракт фільтрують у пробірку через воронку зі шматочком вати, змоченим хлороформом.

Подвійну екстракцію АПАР повторюють ще двічі, використовуючи нові порції хлороформу об'ємом 5 і 4 см^3 . Хлороформні екстракти об'єднують і доводять їх об'єм у пробірці хлороформом до 17 см^3 .

Одночасно готують холосту пробу.

17.3.5 Виконання вимірювань

Вимірюють оптичну густину отриманих екстрактів проби та відповідної холостої проби за допомогою фотоелектроколориметра. При використанні КФК-3 вимірювання виконують при довжині хвилі 650 нм, при використанні КФК-2 вимірювання виконують зі світлофільтром 670 нм. Розчин порівняння – хлороформ. Використовують кювети з робочою довжиною 30 мм.

Від отриманого значення оптичної густини екстракту проби віднімають значення оптичної густини екстракту холостої проби.

Результати вимірювань оптичної густини записують до третьої значущої цифри.

17.3.6 Обробка результатів вимірювання

Результат одиничного вимірювання масової частки АПАР у вихідній пробі ґрунту ω_i , мг/кг, знаходять за формулою (17.1):

$$\omega_i = \frac{m_{\text{гр}(i)} \cdot k}{m_i}, \quad (17.1);$$

де $m_{\text{гр}(i)}$ – вміст АПАР у екстракті з i -ої наважки проби, знайдений за допомогою попередньо розрахованих параметрів градуувальної характеристики, мкг;

k – ступінь попереднього розбавлення спиртово-водного розчину проби;

m_i – маса i -ої наважки проби ґрунту, що аналізується, г;

i – номер наважки проби ґрунту, що аналізується, $i = 1, 2$.

Результати обчислень за формулою (17.1) заокруглюють і записують до третьої значущої цифри.

Результат вимірювань масової частки АПАР у вихідній пробі розраховують за формулою (17.2) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ω_1, ω_2 :

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}, \quad (17.2)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності $d_{3\sigma}$, %:

$$\frac{2|\omega_1 - \omega_2|}{\omega_1 + \omega_2} \leq 0,01 \cdot d_{3\sigma}. \quad (17.3)$$

Значення нормативу оперативного контролю збіжності для діапазону вимірювань від 1,0 мг/кг до 50 мг/кг сухої проби включно становить 33 %.

Результат обчислень за формулою (17.2) заокруглюють і записують до другої значущої цифри.

17. 4 Висновки

17.5 Контрольні питання

1. Джерела надходження поверхнево-активних речовин у ґрунти.
2. У чому полягає сутність екстракційно-фотометричного методу застосованого у роботі?

Додаток А

Правила роботи в лабораторії і техніка безпеки

При роботі в лабораторії слід неухильно виконувати правила роботи і дотримуватися техніки безпеки.

Загальні правила

1. Ретельно готуватися до роботи в лабораторії.
2. Стисло записувати у журналі усі спостереження, зроблені під час експерименту.
3. При дослідженнях звертати увагу на всі особливості і деталі досліджуваного процесу.
4. Усі склянки з реактивами закривати пробками і ставити на постійні, відведені для них місця.
5. Перед роботою перевірити, щоб скляний посуд був без тріщин і чистий. Забороняється нагрівати на плитці або у полум'ї пальника вимірювальний та товстостінний скляний посуд.
6. Не брати зайвих у кількість реактивів, а якщо це випадково трапиться, не виливати надлишок у загальну склянку (щоб не забруднювати реактив у склянці).
7. Усі операції з леткими та шкідливими речовинами проводити лише у витяжній шафі.
8. Забороняється куштувати на смак і нюхати хімічні речовини.
9. Завжди оберігатись від попадання на руки, обличчя, а також одяг шкідливих речовин (кислот, лугів та ін.), для чого користуватися окулярами, халатом та гумовими рукавичками.
10. Робочі місця завжди тримати у чистому і охайному стані. Увесь посуд після роботи необхідно вимити, висушити і віддати лаборантові або покласти у шафу хімічного стола.
11. Забороняється зливати кислоти і органічні розчинники у раковину. Ці залишки необхідно зливати у спеціально відведений посуд.
12. Забороняється приливати концентровані кислоти до концентрованих лугів і навпаки. До здійснення нейтралізації їх необхідно розбавити водою.
13. При вмиканні у мережу електронагрівних приладів руки повинні бути сухими. Слід пам'ятати, що електричний струм напругою 127-220 В небезпечний для життя.
14. Вимкнути після роботи електронагрівні прилади, загасити газові пальники, перевірити, чи добре закручені водопровідні крани.
15. Не входити до лабораторії у верхньому одязі, не класти на хімічні столи портфелі, валізки та інші непотрібні для хімічного дослідження речі.
16. При опіку полум'ям, кислотами, лугами і при отруєнні реактивами або газом слід негайно повідомити викладача або лаборанта.

Протипожежні заходи

1. Кожний, хто працює в лабораторії, повинен знати, де розміщені засоби пожежотушіння, і уміти ними користуватися.

Необхідно знати, де знаходяться кошма-ковдра із азбесту, листовий азбест, сухий пісок, вогнегасники і пожежний водяний стояк.

2. При виникненні спалаху у витяжній шафі, необхідно відключити тягу, на магістралі перекрити газовий кран і вимкнути рубильник, а потім приступити до ліквідації осередку (вогнища) спалаху.

3. Якщо спалахнув одяг, необхідно негайно накрити потерпілого кошмою і облити його водою.

4. При появі запаху газу не можна (забороняється!) запалювати вогонь в лабораторії. У випадку спалаху газу за рахунок негерметичності деталей і арматури на газопроводі, негайно перекрити вентиль подачі газу до робочого столу.

5. Електричні плитки, газові пальники і інші нагрівні прилади необхідно розміщувати на керамічних плитках або інших ізоляційних матеріалах.

Перша допомога при опіках і порізах

1. У випадку попадання в очі бризок розчинів слід негайно промити їх великою кількістю води і звернутися до лікаря.

2. При попаданні на тіло безпосередньо або через одяг кислот або лугів, потрібно негайно зняти одяг і промити струменем води місто опіку.

3. При порізах склом перш за все слід переконатися, що у рані немає залишків скла. Невеликий поріз кисті руки слід змастити йодною настоячкою, при великих порізах змащуються йодною настоячкою краї порізів, а кровотечу зупиняють застосуванням 10 %-ного розчину заліза (Ш) хлориду або 3 %-ним розчином пероксиду водню. Для перев'язування порізу застосовуються стерилізовані перев'язочні матеріали (бинт, марля, вата).

Примітка: Кожний, хто працює в лабораторії, повинен знати, де знаходиться аптечка і уміти застосовувати потрібні засоби для надання першої допомоги потерпілому. В усіх випадках після надання першої допомоги потерпілого необхідно направити до медпункту.

4. При опіках водяною парою, від зіткнення з гарячими предметами, бризками гарячої води чи розчинників змащують уражене місце 5-10%-ним розчином калію перманганату і накладають стерильну пов'язку.

5. При попаданні на шкіру кислот або лугів негайно обмивають уражене місце великою кількістю води, потім 3%-ним розчином NaHCO_3 (у випадку кислоти) та 3%-ним розчином CH_3COOH чи присипають борною кислотою (у випадку лугу).

Додаток Б

Показники безпеки та якості води

Таблиця Б.1 – Показники мікробіологічної безпеки питної води
ДСанПіН 2.2.4-171-10

N з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи для питної води		
			водопровідної, з пунктів розливу та бюветів	з колодязів та каптажів джерел	фасованої
1	2	3	4	5	6
Мікробіологічні показники					
1	Загальне мікробне число при t 37° С - 24 год*	КУО/см ³	≤ 100 (≤ 50)**	не визначається	≤ 20*****
2	Загальне мікробне число при t 22° С - 72 год	КУО/см ³	не визначається	не визначається	≤ 100*****
3	Загальні колиформи***	КУО/100 см ³	відсутність	≤ 1	відсутність
4	E.coli***	КУО/100 см ³	відсутність	відсутність	відсутність
5	Ентерококи***	КУО/100 см ³	відсутність	не визначається	відсутність
6	Синьогнійна паличка (Pseudomonas aeruginosa)	КУО/100 см ³	не визначається	не визначається	відсутність
7	Патогенні ентеробактерії	наявність в 1 дм ³	відсутність	відсутність	відсутність
8	Коліфаги****	БУО/дм ³	відсутність	відсутність	відсутність
9	Ентеровіруси, аденовіруси, антигени ротавірусів, реовірусів, вірусу гепатиту А та інші	наявність в 10 дм ³	відсутність	відсутність	відсутність
10	Патогенні кишкові найпростіші: ооцисти криптоспоридій, ізоспор, цисти лямблій, дизентерійних амеб, балантидія кишкового та інші	клітини, цисти в 50 дм ³	відсутність	відсутність	відсутність
11	Кишкові гельмінти	клітини, яйця, личинки в 50 дм ³	відсутність	відсутність	відсутність

* Для 95 % проб води, відібраних з водопровідної мережі, що досліджувались протягом року.

** Через 10 років з часу набрання чинності Санітарними нормами.

*** Для 98 % проб води, відібраних з водопровідної мережі, що досліджувались протягом року.

**** Визначають додатково у питній воді з поверхневих вододжерел у місцях її надходження з очисних споруд в розподільну мережу, а також в ґрунтових водах.

***** Визначають під час виробничого контролю перед розливом питної води у тару.

Продовження додатку Б

Таблиця Б.2 – Санітарно-хімічні показники безпеки та якості питної води (ДСанПіН 2.2.4-171-10)

N з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи для питної води		
			водопровідної	з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та бюветів
1	2	3	4	5	6
Органолептичні показники					
1	Запах: при t 20° С при t 60° С	бали	≤ 2 ≤ 2	≤ 3 ≤ 3	≤ 0 (2) ⁴ ≤ 1 (2) ⁴
2	Забарвленість	градуси	≤ 20 (35) ¹	≤ 35	≤ 10 (20) ⁴
3	Каламутність	нефелометрична одиниця каламутності (1 НОК = 0,58 мг/дм ³)	≤ 1,0 (3,5) ¹ ≤ 2,6 (3,5) ¹ - для підземного вододжерела	≤ 3,5	≤ 0,5 (1,0) ⁴
4	Смак та присмак	бали	≤ 2	≤ 3	≤ 0 (2) ⁴
2. Фізико-хімічні показники					
а) неорганічні компоненти					
5	Водневий показник	одиниці рН	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5 (≥ 4,5) ⁵
6	Діоксид вуглецю	%	не визначається	не визначається	0,2 - 0,3 - для слабогазованої 0,31 - 0,4 - для середньогазованої 0,41 - 0,6 - для сильногазованої
7	Залізо загальне	мг/дм ³	≤ 0,2 (1,0) ¹	≤ 1,0	≤ 0,2
8	Загальна жорсткість	ммоль/дм ³	≤ 7,0 (10,0) ¹	≤ 10,0	≤ 7,0
9	Загальна лужність	ммоль/дм ³	не визначається	не визначається	≤ 6,5
10	Йод	мкг/дм ³	не визначається	не визначається	≤ 50
11	Кальцій	мг/дм ³	не визначається	не визначається	≤ 130
12	Магній	мг/дм ³	не визначається	не визначається	≤ 80
13	Марганець	мг/дм ³	≤ □ 0,05 (0,5) ¹	≤ □ 0,5	≤ □ 0,05
14	Мідь	мг/дм ³	≤ 1,0	не визначається	≤ 1,0

Продовження додатку Б

Продовження таблиці Б.1

15	Поліфосфати (за PO_4^{3-})	мг/дм ³	$\leq 3,5$	не визначається	$\leq 0,6 (3,5)^4$
16	Сульфати	мг/дм ³	$\leq 250 (500)^1$	≤ 500	≤ 250
17	Сухий залишок	мг/дм ³	$\leq 1000 (1500)^1$	≤ 1500	≤ 1000
18	Хлор залишковий вільний	мг/дм ³	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	$< 0,05$
19	Хлориди	мг/дм ³	$\leq 250 (350)^1$	≤ 350	≤ 250
20	Цинк	мг/дм ³	$\leq 1,0$	не визначається	$\leq 1,0$
б) органічні компоненти					
21	Хлор залишковий зв'язаний	мг/дм ³	$\leq 1,2$	$\leq 1,2$	$< 0,05$
3. Санітарно-токсикологічні показники					
а) неорганічні компоненти					
22	Алюміній**	мг/дм ³	$\leq 0,20 (0,50)^2$	не визначається	$\leq 0,1$
23	Амоній	мг/дм ³	$\leq 0,5 (2,6)^1$	$\leq 2,6$	$\leq 0,1 (0,5)^4$
24	Діоксид хлору	мг/дм ³	$\leq 0,1$	не визначається	не визначається
25	Кадмій**	мг/дм ³	$\leq 0,001$	не визначається	$\leq 0,001$
26	Кремній**	мг/дм ³	≤ 10	не визначається	≤ 10
27	Миш'як**	мг/дм ³	$\leq 0,01$	не визначається	$\leq 0,01$
28	Молібден**	мг/дм ³	$\leq 0,07$	не визначається	$\leq 0,07$
29	Натрій**	мг/дм ³	≤ 200	не визначається	≤ 200
30	Нітрати (по NO_3)	мг/дм ³	$\leq 50,0$	$\leq 50,0$	$\leq 10 (50)^4$
31	Нітрити**	мг/дм ³	$\leq 0,5 (0,1)^3$	$\leq 3,3$	$\leq 0,5 (0,1)^7$
32	Озон залишковий	мг/дм ³	0,1 - 0,3	не визначається	не визначається
33	Ртуть*	мг/дм ³	$\leq 0,0005$	не визначається	$\leq 0,0005$
34	Свинець**	мг/дм ³	$\leq 0,010$	не визначається	$\leq 0,010$

Продовження додатку Б

Продовження таблиці Б.1

35	Срібло**	мг/дм ³	не визначається	не визначається	≤ 0,025
36	Фториди**	мг/дм ³	для кліматичних зон: IV ≤ 0,7 III ≤ 1,2 II ≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5 ⁶ для кліматичних зон: IV ≤ 0,7 III ≤ 1,2 II ≤ 1,5
37	Хлорити	мг/дм ³	≤ 0,2	не визначається	не визначається
б) органічні компоненти					
38	Поліакриламід** залишковий	мг/дм ³	≤ 2,0	не визначається	< 0,2
39	Формальдегід**	мг/дм ³	≤ 0,05	не визначається	≤ 0,05
40	Хлороформ**	мкг/дм ³	≤ 60	не визначається	≤ 6
в) інтегральний показник					
41	Перманганатна окиснюваність	мг/дм ³	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 2,0 (5,0) ⁴

¹ Норматив, зазначений у дужках, встановлюється в окремих випадках за погодженням з головним державним санітарним лікарем відповідної адміністративної території.

² Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для питної води, обробленої реагентами, що містять алюміній.

³ Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для обробленої питної води.

⁴ Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для питної води фасованої газованої, питної води з пунктів розливу та бюветів.

⁵ рН для газованої питної води.

⁶ Норматив встановлюється виключно для питної води фасованої. Для питної води з пунктів розливу та бюветів норматив встановлюється за кліматичними зонами.

⁷ Норматив, зазначений у дужках, встановлюється для негазованої питної води.

* Речовини I класу небезпеки.

** Речовини II класу небезпеки.

Продовження додатку Б

Таблиця Б.3 – Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води за токсичними речовинами (ДСанПіН 2.2.4-171-10)

N з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи для питної води		
			водопровідної	з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та бюветів
1	2	3	4	5	6
1. Фізико-хімічні показники					
органічні компоненти					
1	Нафтопродукти	мг/дм ³	≤ 0,1	не визначається	< 0,01
2	Поверхнево активні речовини аніонні	мг/дм ³	≤ 0,5	не визначається	< 0,05
2. Санітарно-токсикологічні показники					
а) неорганічні компоненти					
3	Кобальт**	мг/дм ³	≤ 0,1	не визначається	≤ 0,1
4	Нікель	мг/дм ³	≤ 0,02	не визначається	≤ 0,02
5	Селен**	мг/дм ³	≤ 0,01	не визначається	≤ 0,01
6	Хром загальний	мг/дм ³	≤ 0,05	не визначається	≤ 0,05
б) органічні компоненти					
7	Бенз(а)пірен*	мкг/дм ³	≤ 0,005	не визначається	< 0,002
8	Дибромхлорметан**	мкг/дм ³	≤ 10	не визначається	≤ 1
9	Пестициди ^{1, 2}	мг/дм ³	≤ 0,0001	не визначається	≤ 0,0001
10	Пестициди ^{1, 3} (сума)	мг/дм ³	≤ 0,0005	не визначається	≤ 0,0005
11	Тригалогенметани ⁴ (сума)	мкг/дм ³	≤ 100	не визначається	≤ 10 ²

¹ Пестициди включають органічні інсектициди, органічні гербіциди, органічні фунгіциди, органічні нематоциди, органічні акарициди, органічні альгіциди, органічні родентициди, органічні слімициди, споріднені продукти (серед них регулятори росту) та їх метаболіти, продукти реакції та розпаду. Перелік пестицидів, що визначаються у питній воді, встановлюється в кожному конкретному випадку та повинен включати тільки ті пестициди, що можуть знаходитись в джерелі питного водопостачання.

² Норматив для кожного окремого пестициду. У разі наявності в джерелі питного водопостачання алдрину, діелдрину, гептахлориду та гептахлорепоксиду їх вміст у питній воді повинен становити не більше ніж 0,03 мкг/дм³ для кожної з цих речовин.

³ Сума пестицидів визначається як сума концентрацій кожного окремого пестициду.

⁴ Сума тригалогенметанів визначається як сума концентрацій хлороформу, бромформу, дибромхлорметану та бромдихлорметану.

* Речовини I класу небезпеки.

** Речовини II класу небезпеки.

Продовження додатку Б

Таблиця Б.4 – Показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води (ДСанПіН 2.2.4-171-10)

N з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи	Методики визначення згідно з додатком 5
1	Загальна жорсткість	ммоль/дм ³	1,5 - 7,0	п. 4
2	Загальна лужність	ммоль/дм ³	0,5 - 6,5	п. 41
3	Йод	мкг/дм ³	20 - 30	п. 43
4	Калій	мг/дм ³	2 - 20	п. 26
5	Кальцій	мг/дм ³	25 - 75	п. 45
6	Магній	мг/дм ³	10 - 50	п. 45
7	Натрій	мг/дм ³	2 - 20	п. 45
8	Сухий залишок	мг/дм ³	200 - 500	п. 12
9	Фториди	мг/дм ³	0,7 - 1,2	п. 8

Таблиця Б.5 – Показники якості води за класами

Назви показників	Показники якості води джерела за класами		
	1	2	3
1	2	3	4
Підземні джерела			
Мутність, мг/дм ³ , не більше	1,5	1,5	10,0
Кольоровість, градуси, не більше	20	20	50
pH	6-9	6-9	6-9
Залізо, (Fe)мг/дм ³ , не більше	0,3	10	20
Марганець (Mn), мг/дм ³ , не більше	0,1	1	2
Сірководень (H ₂ S),мг/дм ³ , не більше	Відсутність	3	10
Фтор (F),мг/дм ³ , не більше (залежно від кліматичного району)	1,5-0,7	1,5-0,7	5
Перманганатна окислювальність мг О/дм ³ , не більше	2	5	15
Кількість бактерій групи кишкових паличок, в 1дм ³ , не більше	3	100	1000
Поверхневі джерела			
Мутність, мг/дм ³ , не більше	20	1500	10 000

Продовження додатку Б
Продовження таблиці Б.5

Колірність, градуси, не більше	35	120	200
Запах при 20°C і 60 °С, бали, не більше	2	3	4
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5
Ферум, (Fe)мг/дм ³ , не більше	1	3	5
Манган (Mn), мг/дм ³ , не більше	0,1	1	2
Фітопланктон, мг/дм ³ , не більше кл/см ³ , не більше(кількість одноклітинних організмів оцінюється в кл/см ³ , нитчастих і плівкових – в мг/дм ³)	1 000	100 000	100 000
Перманганатна окиснювальність мг О/дм ³ , не більше	7	15	20
БПК повна мг О ₂ /дм ³ , не більше	3	5	7
Кількість лактоз опозитивних кишкових паличок в 1дм ³ води, не більше	1000	10 000	50 000

Продовження додатку Б

Таблиця Б.6 – Санітарно-хімічні показники безпечності водою

Забруднюючі речовини у воді водних об'єктів, мг/л	Водойми культурно-побутового/господарсько-питного призначення			Водойми рибогосподарського призначення		Вода питна ГОСТ 2874-82
	ГДКв, мг/л	ЛПШ	Клас небезп.	ГДКрг, мг/л	ЛПШ	
Біохімічна потреба кисню, мг O ₂ /дм ³ , (повна при 20°С)	6,0/3,0	–	–	3,0	–	
ХПК	30/15	–	–	–	–	
Розчинний кисень	4,0/4,0	–	–	літ.6,0 зим.4,0	–	
Завислі частинки (допустимі збільшення після скиду стічних вод)	+0,75/ +0,25	–	–	+0,75	–	
Амоній солевий (NH ₄ ⁺)	–	–	–	0,5	–	
Нітрит-йони	3,3/3,3	с.-т.	2	0,08	т.	3,3
Нітрат-йони	45/45	с.-т.	3	40	с.-т.	45
Загальна мінералізація	1000	–	–	–	–	1000
Хлориди	-/350	орг.	4	300	с.-т.	350
Фосфати	3,5/3,5			0,17		3,5
Роданіди	0,1/0,1	с.-т.	2	0,05	т.	
СПАВ	0,5/0,5	орг.	4	0,1	с.-т.	
Ацетон	2,2	заг.	3	0,005	т.	
Бензол	0,5	с.-т.	2	0,5	т.	
Нафтопродукти	0,3	орг.	3	0,05	рг.	
Сполуки мангану	0,1/0,1	орг.	3	0,01	т.	0,1
Сполуки ртуті	0,0005	с.-т.	1	відсут.	-	
Сполуки свинцю	0,03	с.-т.	2	0,1	т.	
Сполуки заліза	0,3/0,3	орг.	3	0,1	т.	0,3
Сполуки хрому (VI)	0,05	с.-т.	3	0,001	с.-т.	
Сполуки цинку	1,0	заг.	3	0,01	с.-т.	
Сульфати	500	орг.	4	100	орг.	500
Фенол	0,001	орг.	3	0,001	рг.	
Формальдегід	0,05	с.-т.	2	0,05	т.	
Ціаніди	0,1	с.-т.	2	0,05	т.	
Твердість						7,0

Додаток В

Підготовка активованого вугілля до роботи

Свіжу порцію активованого вугілля (біле активоване вугілля) або ту, яка уже була раніше використана, перед роботою кип'ятять з розчином кислоти хлоридної (1:3) протягом 2 годин. У випадку появи сильного забарвлення кислоти хлоридної операцію повторюють до тих пір, поки шар кислоти над вугіллям не стане безбарвним. Потім вугілля відмивають водою дистильованою до нейтральної реакції і заливають розчином натрію гідроксиду (2 моль/дм³) на 8 годин. Якщо після цього шар розчину натрію гідроксиду став забарвленим, вугілля заливають свіжою порцією лугу, і так до повного знебарвлення. Після цього вугілля відмивають до нейтральної реакції і зберігають під шаром води дистильованої.

Після пропускання кожної проби води колонку з активованим вугіллям промивають розчином натрію гідроксиду з молярною концентрацією 0,1 моль/дм³ до зникнення кольору елюату і відмивають водою дистильованою до нейтральної реакції.

Додаток Г

Похибки вимірювань

Похибки вимірювань, залежно від їх причин виникнення, поділяють на три типи: 1) систематичні похибки, пов'язані з недоліками обладнання або методики, яка використовується; 2) грубі похибки, зв'язані з неправильними обчисленнями, пошкодженням приладів та ін.; 3) випадкові похибки, які характеризуються невизначеністю величин і знаку.

Випадкові похибки підпорядковуються нормальному розподілу (закону Гаусса); вони обмежують точність визначення, їх можна зменшити, але зовсім усунути неможливо.

При обробці експериментальних даних обчислюють:

- середнє арифметичне $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$

де n – число вимірювань, x_i – результат окремого вимірювання;

- відхилення окремих вимірювань від середнього: $d_i = x_i - \bar{x}$;
- середню квадратичну похибку

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}},$$

де $n-1$ – число контрольних вимірювань K .

- середню квадратичну похибку середнього арифметичного:

$$S_{\bar{x}} = S / \sqrt{n}$$

- ймовірну випадкову похибку:

$$E = S_{\bar{x}} t_{\alpha},$$

де t_{α} – критерій Стьюдента або ймовірність того, що відхилення окремого вимірювання не перевищує деякої заданої величини; d_i повинно бути $\leq 2S$. Тоді з імовірністю $\alpha = 0,95x_i$ потрапляє у межі $\bar{x} \pm 2S$. Коефіцієнт залежить від α , а також від числа контрольних вимірювань K ; t_{α} знаходять за таблицею 1.

Таблиця Г.1 – Значення t_{α} при різних значеннях надійності α і числа визначень n

$K = n - 1$	α					
	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
1	1,00	1,96	6,31	12,71	63,66	636,62
2	0,82	1,34	2,92	4,30	9,92	31,60
3	0,76	1,25	2,35	3,18	5,84	12,94
4	0,74	1,19	2,13	2,78	4,60	8,61
5	0,73	1,16	2,01	2,57	4,03	6,86
6	0,72	1,13	1,94	2,45	3,71	5,60
7	0,71	1,12	1,89	2,36	3,50	5,40
8	0,71	1,11	1,86	2,31	3,35	5,04
9	0,70	1,10	1,83	2,26	3,25	4,78
10	0,69	1,09	1,81	2,23	3,17	4,59

Додаток Д

Таблиця Д.1 – Константи дисоціації деяких слабких електролітів у водних розчинах за 25 °С

Електроліт	К	pK = -lgK
Амоній гідроксид $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Боратна кислота H_3BO_3	K_1 $5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	K_2 $1,8 \cdot 10^{-13}$	12,75
	K_3 $1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Гіпохлоритна кислота HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Карбонатна кислота H_2CO_3	K_1 $4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2 $4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Нітритна кислота HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Ацетатна кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Сульфатна кислота H_2SO_4	K_2 $1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сульфїтна кислота H_2SO_3	K_1 $1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
	K_2 $6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сульфїдна кислота H_2S	K_1 $6,0 \cdot 10^{-8}$	7,22
	K_2 $1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Формїатна кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Фосфатна кислота H_3PO_4	K_1 $7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
	K_2 $6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
	K_3 $1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фторидна кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Цїанїдна кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,24

Таблиця Д. 2 – Значення водневого показника рН різних буферних сумішей

Відношення концентрацій			рН буферної суміші		
$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$	$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$	ацетатна	фосфорна	амонїйна
9:1			3,72	5,91	10,28
8:2			4,05	6,24	9,95
7:3			4,27	6,47	9,73
6:4			4,45	6,64	9,55
5:5			4,63	6,81	9,37
4:6			4,80	6,98	9,20
3:7			4,99	7,17	9,01
2:8			5,23	7,38	8,77
1:9			5,57	7,73	8,43

Рекомендована література

- 1 Охрана окружающей среды /А.М. Владимиров, Ю.И. Ляхин и др. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 424с.
- 2 Охрана окружающей среды /Под ред. Г.В. Дуганова. – М.: Высш. школа, 1988. – 304 с.
- 3 Охрана окружающей среды /Под ред. С.В. Белова. – М.: Высш. школа, 1991. – 319 с.
- 4 В.Г. Сахаєв, В.Я.Шевчук. Економіка і організація охорони навколишнього середовища. К.: Вища школа, 1995.– 272 с.
- 5 Крисаченко В.С. Екологічна культура: теорія і практика. – К.: Заповіт, 1996. – 352.
- 6 Сахаєв В.Г., Шевчук В.Я. Сталий розвиток і економіка природовідтворення. – К.: Геопринт, 2004. – 214 с.
- 7 Ткачук К.Н., Сабарно Р.В. Охрана труда и окружающей среды в радиоэлектронной промышленности. – К.: Вища шк., 1988. – 240с.
- 8 СанПиН №42-123-4098-86. ПДК тяжелых металлов в продовольственном сырье и пищевых продуктах. – М.: Минздрав, 1986. – 11с.
- 9 Допустимое содержание нитратов в отдельных пищевых продуктах для населения УССР. – Киев: Минздрав УССР, 1988. – 6с.
- 10 Екологічний моніторинг. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни “Основи екології” для самостійної роботи студентів механічних та технологічних спеціальностей /Укл.: Старчак В.Г., Костенко І.А., Цибуля С.Д., Мартинюк О.Г., Буяльська Н.П.– Чернігів: ЧДТУ, 2004.– 129с.
- 11 Беспаятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в окружающей среде: Справочник. – Л.: Химия, 1985. – 460с.
- 12 Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикологии промышленных ядов при однократном воздействии. – М.: Химия, 1977. – 160с.
- 13 Баженов В.С. Вредные химические вещества. – Л.: Химия, 1990. – 318с.
- 14 ГОСТ 17.1.1.01-77. Охрана природы гидросфера. Использование и охрана вод. СанПиН №4630-88 (ПДК ВВ в водоемах I, II вида). ГОСТ 2874-89, 27384-87 (требования к питьевой воде), ГОСТ 6055-86 (жесткость воды)
- 15 Временный классификатор токсичности промышленных отходов. – М.: Минздрав, 1987. – 31с.
- 16 Про затвердження Порядку встановлення нормативів збору за забруднення НПС і стягнення цього збору. Постанова КМ України №303, від 01.03.1999 р., 2005 р.