ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

“ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Т.В. Панасенко, Л.О. Омельянчик, О.В. Ткачук**

**АНАЛІЗ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД**

**Навчально-методичний посібний до самостійної роботи**

**для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»**

**спеціальності «Хімія »**

Затверджено

вченою радою ЗНУ

Протокол №

від

Запоріжжя

2023

УДК: 544.016:628.3(075.8)

ББК:Г 436 +Е082.1я73

П 16

Панасенко Т.В., Омельянчик Л.О., Ткачук О.В. Аналіз природних і стічних вод: навчально-методичний посібник до самостійної роботи для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр» спеціальності«Хімія». – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. – 73 с.

Навчально-методичний посібник містить теоретичні відомості про склад води та її будову, фізичні та хімічні властивості, класифікацію природних вод. Також подано характеристику домішок у природних водах та способи одержання очищеної води. З метою оволодіння практичними навичками описано методики проведення титриметричного, гравіметричного, турбідиметричного визначення показників якості води.

Для діагностики рівня засвоєння знань запропоновано завдання й тести для самоконтролю; для поглибленого вивчення програмного матеріалу наведено список рекомендованої літератури.

Видання призначене для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр» спеціальності «Хімія ».

Рецензент

д.б.н., доцент кафедри хімії ЗНУ М.П. Завгородній

Відповідальний за випуск

д. фарм. н., професор Л.О. Омельянчик

**ЗМІСТ**

Вступ…………………..……………….…….…………………………………….4

1. Склад води та її будова……………………………………………..…….……5

2. Фізичні та хімічні властивості…………….......................................................7

3. Класифікація природних вод.…………..………………………………......….9

4. Види стічних вод……………………………………………………….……..16

5. Характеристика домішок у природних водах та водоочистка……………..18

6. Водопідготовка……………...…………………………………………....…...19

7. Показники якості води………………….……………………………….…....20

8. Способи одержання очищеної води………………………………….……...23

9. Вода очищена (дистильована)………………………………………………….….….……25

10. Відбір та підготовка проб природних вод для аналізу……………….............................26

11. Аналіз води ……………………….…………………………………….……....................36

11.1 Твердість води………………………………….………………………………….….….36

11.2 Визначення вмісту хлоридів……………………………………………....41

11.3. Визначення Карбон (IV) оксиду..…………………………………...……44

11.4. Визначення вмісту кисню у воді……………………………………….....46

11.5. Визначення окиснюваності води. Хімічне споживання кисню (ХСК)...51

11.6. Біохімічне споживання кисню (БСК).………………………………..…..56

11.7 Визначення нітратів у воді…………………………………………….......57

11.8 Визначення Феруму у воді………………………………………….….….60

11.9 Визначення сульфатів у воді………………………………………..……..62

11.10 Визначення сухого залишку…………………………………..……….…65

Глосарій…………………………………………………………………………..70

Література……………………..…........................................................................73

**ВСТУП**

Вода, тебе неможливо описати, тобою насолоджуються, не знаючи, що ти таке насправді. Не можна сказати, що ти є необхідною  для життя: ти — саме життя.

*Антуан де Сент-Екзюпері*

Однією з найважливіших хімічних сполук для людства є вода. Вода займає ¾ всієї поверхні Землі. Світові запаси води досить великі ≈ 1389 млн. км3, якщо їх розподілити порівну, то на кожного жителя планети припало би по 280 млрд. л. Однак 97% водних ресурсів: моря й океани, де вода дуже солона і всього 3% – прісна вода, але лише 0,003% можна використовувати, тому що вода або сильно забруднена, або знаходиться на великій глибині, або міститься в айсбергах, в атмосфері, в ґрунті.

Воді належить головна роль у геологічній історії планети та виникненні життя. Вона допомагає регулювати температуру на Землі, є добрим розчинником для багатьох речовин, лікарських засобів, застосовується у виробництві продуктів харчування.

Виділяють такі функції води:

- біологічна: середовище для водної фауни, джерело життя для людини і тварин;

- виробнича: сировина та необхідний допоміжний матеріал у різних галузях промисловості, сільському господарстві. Наприклад, виробництво 1 т. сталі потребує 150 т. води; 1т. паперу – 250 т. води; для вирощування 1т. бавовни – 10 000 л води.

- транспортна: морське та річне сполучення;

- санітарно-гігієнічна;

- культурна та естетична: для прикрашення місцевості, для спорту та відпочинку.

Метою навчально-методичного посібника є поглиблене засвоєння фундаментальних знань в області хімії, які є основою для подальшого вивчення основних властивостей води, методів фізико-хімічного аналізу, що будуть використані в практичній роботі фахівця-хіміка.

За результатами вивчення навчальної дисципліни «Аналіз природних і стічних вод» студент повинен знати: основні закони і положення хімії; хімічні властивості води; показники контролю якості та основні методи хімічного аналізу води; вміти: відбирати проби води; користуватися сучасним обладнанням хімічної лабораторії, проводити хімічний аналіз води на вміст домішок; робити висновки про якість води згідно вимог, запроваджених Державним стандартом; застосовувати теоретичні знання хімічного експерименту для рішення конкретних науково-дослідницьких задач; використовувати в роботі довідкову, навчальну літературу, знаходити інші необхідні джерела інформації і працювати з ними.

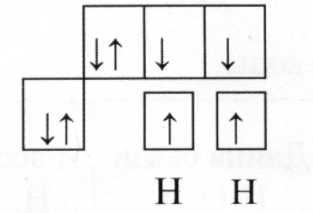
**1. СКЛАД ВОДИ ТА ЇЇ БУДОВА**

Вода – стійка сполука з ω(Н) = 11,1%, ω(О) = 88,91%. Відомо до 36 різновидів молекул води, що складаються із ізотопів Гідрогену 11H – протію, 21D – дейтерію, 31Т – тритію. Важку воду - D2О отримують в результаті багаторазового електролізу звичайної води і вона відрізняється за властивостями:

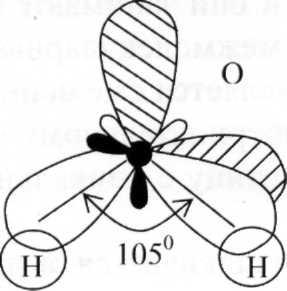
| Властивості | Н2О | D2О |
| --- | --- | --- |
| Молекулярна маса води, г/моль | 18 | 20 |
| Температура замерзання ºС | 0 | 3,8 |
| Температура кипіння ºС | 100 | 101,4 |
| Густина при 20 ºС, г/см3 | 0,9982 | 1,150 |

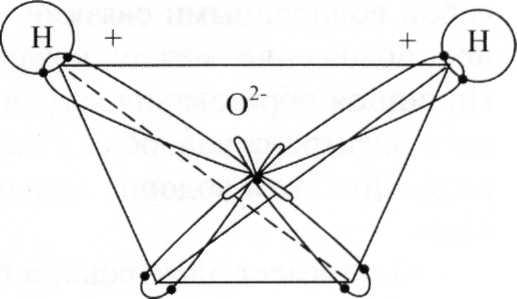
Реакції з важкою водою проходять значно повільніше, ніж із звичайною водою. D2О має сильну біологічну дію на живі організми, її використовують як сповільнювач нейтронів в ядерних реакторах.

Між атомами Гідрогену (1s1) і атомами Оксигену 1s22s22р4 в молекулі води утворюється два ковалентних полярних зв’язки за обмінним механізмом:

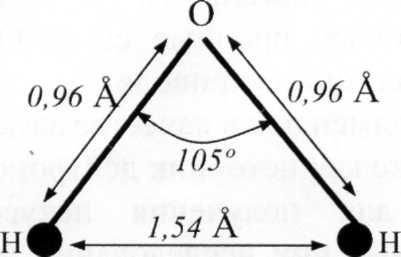


Атом Оксигену в молекулі води знаходиться в стані sр3 – гібридизації.





В молекулі води центри атомів Гідрогену та Оксигену утворюють рівнобедрений трикутник.



Вода має високу полярність (μ(Н2О)=1,85D), вода як хімічно активна сполука, зумовлює електролітичну дисоціацію солей, кислот, основ.

Молекули води не утворюють асоціатів у стані пару.

Молекули води з’єднані між собою водневими зв’язками. Енергія водневого зв’язку в воді дорівнює 29 кДж/моль. Водневі зв’язки об’єднують молекули води в асоціати, що є причиною аномально високих температур її кипіння та замерзання.

Молекули води не утворюють асоціатів у стані пару.

Водневі зв’язки впливають на розчинність речовин. У воді добре розчиняються речовини, що містять в складі полярні групи чи іонний зв'язок, наприклад, спирти, аміни, солі, кислоти, основи, гази (NH3, CO2, SO2) та інші. Вода здатна до донорно-акцепторної взаємодії, вона проявляє властивості донора за рахунок неподіленої пари електронів атома Оксисену, що і пояснює високу хімічну активність води та здатність її до комплексоутворення.

Вода – слабкий електроліт, тому іонізує в незначній ступені:

Н2О … Н2О → Н3О+ + ОН-

чи спрощено:

Н2О ↔ Н+ + ОН-

К = [Н+] [ОН-]/[Н2О] = 1,86∙10-16

**2. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

**Фізичні властивості води**

Вода-прозора рідина, не має в чистому вигляді смаку, запаху, кольору. Синій колір морів, озер обумовлений присутністю в воді дрібних твердих речовин.

Н2О – регулятор температури на земній кулі. При 0°С вона замерзає і перетворюється у [лід](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D1%96%D0%B4), а при 100°С і нормальному [атмосферному тиску](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%84%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D1%82%D0%B8%D1%81%D0%BA) [кипить](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B8%D0%BF%D1%96%D0%BD%D0%BD%D1%8F), перетворюючись у пару. В газоподібному стані вода існує і при нижчій [температурі](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0), навіть нижче 0°С. Тому лід і сніг теж поступово випаровуються.

У рідкому стані вода практично не стискається, у замерзлому стані розширюється на 1/11 від свого об'єму.

Найбільшу густину (1 г/см3) вода має при температурі +4°С. На відміну від інших рідин, вода при охолодженні від + 4о до 0°С [розширяється](http://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%BE%D0%B7%D1%88%D0%B8%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F). Тому лід легший від води (на 8%) і не тоне в ній.

**Хімічні властивості води**

1. Вода стійка до нагрівання, але при температурі більше 1000oС відбувається термічна дисоціація:

2H2O = 2H2 + O2

1. При пропусканні інертних газів над переохолодженою водою під тиском 150 атм утворюються сполуки типу Ar·6H2O; Xe·6H2O; Kr·6H2O, стійкі при низьких температурах.
2. З галогенами:

H2O + F2 = 2HF + O (при звичайній температурі);

H2O + Cl2 = HCl + HClO (система в рівновазі);

H2O + Br2 (I2) = HI + HIO

(рівновага зміщена в сторону вихідних речовин);

2H2O + 2Cl2 = 4HCl + O2 (при нагріванні);

1. З атомарним О:

H2O + O· = H2O2

1. З фосфором:

6H2O + 2P = 2HPO3 + 5H2 (тиск, каталізатор);

1. З карбоном:

H2O(пара) + C = CO + H2

(суміш CO+H2 – водяний газ);

1. З металами:

а) з s-елементами

2Na + 2H2O = 2NaOH + H2↑

б) середньої активності (Fe,Cd,Co)

H2O + Fe = FeO + H2↑

в) Ag, Au, Pt, Hg не реагує.

1. З гідридами s-елементів

H2O + NaH = NaOH + H2

1. З основними та кислотними оксидами.

СaO + H2O = Ca(OH)2

SO3 + H2O = H2SO4

1. З солями – гідроліз солей.

а) з утворенням основних солей та основ:

CuHal2(р) + HOH → Cu(OH)Hal + HHal

Cu(OH)Hal + HOH → Cu(OH)2 + HHal

б) при нагріванні з утворенням оксосолей:

2МgCl2(р) + HOH → Мg2OCl2 + 2HCl

1. З різними речовинами з утворенням гідратів:

Na2SO4 + 10H2O = Na2SO4·10H2O

1. З органічними речовинами (реакції гідратування)

C2H4 + H2O = C2H5OH

C2H2 + H2O = CH3–C(O)H

Хімічні властивості води визначаються газами і солями, що розчинені в ній, і характеризуються наступним показником.

***Концентрація іонів водню (рН)***

Концентрація іонів водню у воді – це вміст іонів водню в розчині, що виражається в грам-іонах на літр розчину. Якщо в воді при 22оС вміщується 10-7 г/л іонів водню (Н+), то вона буде мати нейтральну реакцію; при меншому вмісті іонів водню реакція буде лужною, а при більшому – кислотною.

Концентрацію іонів водню прийнято виражати умовно символом рН, що означає від'ємний логарифм числа, що її характеризує

рН = - lg [H+]

Таким чином, при рН=7 реакція води нейтральна, при рН<7 – кисла, а при рН >7 – лужна.

1. **КЛАСИФІКАЦІЯ ПРИРОДНИХ ВОД**

Гідросфера – водна оболонка нашої планети – це безмежні простори морів і океанів, синява озер, блискучі стрічки річок і топи боліт, хмари і тумани, сріблястий іній і краплі роси. Водою покрито близько 3/4 поверхні Землі.

Гідросфера – водна оболонка земної кулі, розташована в нижній частині атмосфери, на поверхні земної кори і в її товщі, що становить сукупність океанів, морів та водних об'єктів суші (річок, озер, боліт, підземних вод, сніжного покриву і льодовиків). Загальний об'єм води на земній кулі після основної фази дегазації Землі змінювався мало і становить 1390 млн. кв. км, основна його частина припадає на моря і океани – 96,4%. Поверхня океану (акваторія) складає 361 млн. кв. км. Вона приблизно в 2,4 рази більше площі суші – території, що займає 149 млн. кв. км.

На суші найбільшу кількість води містять льодовики і постійні сніги – близько 1,86% (при цьому в гірських льодовиках – 0,2%). Близько 1,7% від загального обсягу гідросфери приходиться на підземні води і приблизно 0,02% – на води суші (ріки, озера, болота, штучні водойми). Деяка кількість води знаходиться в живих організмах біосфери і в атмосфері. Прісна вода становить лише 2,64%.

Наближені складові гідросфери нашої планети представлені у табл. 1.

Таблиця 1. Складові гідросфери

| Складова | Кількість, % |
| --- | --- |
| Океани | 97 |
| Полярні крижані шапки і льодовики | 2 |
| Глибинні підземні води | 0,38 |
| Поверхневі підземні води | 0,30 |
| Озера | 0,01 |
| Ґрунтова волога | 0,005 |
| Атмосфера | 0,001 |
| Річки | 0,0001 |
| Біосфера | 0,00004 |

Вода в природі знаходиться в постійному русі. У різних фазах свого природного круговороту вона переходить з рідкого в твердий або газоподібний стан. Вода з поверхні океанів і морів, річок, озер та інших водойм випаровується і потрапляє в атмосферу. Тут водяна пара конденсується, утворюючи хмари, а потім вода випадає у вигляді дощу, снігу і граду на земну поверхню. Незважаючи на короткий час перебування в атмосфері (близько 10 днів), вода переноситься на значну відстань – до 1000 км, де повертається або в океани, або на континенти.

У наш час з мантії виділяється дуже невелика кількість води. Втрати води з атмосфери в космос також невеликі, оскільки на висоті близько 15 км водяна пара конденсується і випадає у вигляді атмосферних опадів.

Природні води – це однорідний розчин, до складу якого входять вода, солі, незначна кількість завислих твердих частинок, розчинених газів і органічних сполук.

Формування складу природних вод проходить в результаті випаровування, конденсації та іонного обміну, поглинання і виділення газів, життєдіяльності організмів і в результаті інших фізико-хімічних процесів взаємодії вод з породами, ґрунтами, газами та забруднювачами навколишнього середовища.

**3.1 Поверхневі та підземні води**

Складовою частиною гідросфери є води суходолу, які поділяються на поверхневі і підземні.

**Поверхневі води** – води суходолу, що постійно або тимчасово знаходяться на земній поверхні в рідкому або твердому стані у формі водних об'єктів (водних потоків, водойм), а також скупчень льоду і снігу (льодовиків, снігового покриву).

Поверхневі – це води річок, озер, ставків, морів та океанів. Вони містять домішки солей, які потрапляють з ґрунтів. У річкових, ставкових, озерних водах – до 150 мг/л солей. На хімічний склад поверхневих вод впливають рослинні та тваринні організми, стічні води населених пунктів, промислових підприємств. Вода морів та океанів містить найбільшу кількість розчинних солей: від 15 000 до 100 000 мг/л у морях та до 35 000 в океанах.

Основні джерела прісної води на території України – стоки річок Дніпра, Дністра, Південного Бугу, Сіверського Дінця, Дунаю з притоками, а також малих річок північного узбережжя Чорного та Азовського морів.

**Ріка** – природний водний потік, що тече у розробленому ним заглибленні – річищі. Річище ріки, що постійно заповнене водою, є частиною річкової долини – заглиблення, яке потік води створював тисячі, мільйони років, розмиваючи гірські породи. Головна ріка з усіма притоками утворює річкову систему. Територія, з якої ріка та її притоки збирають воду, називається басейном ріки, межа між басейнами сусідніх рік – вододілом. Виділяють такі види живлення рік: дощове, снігове, підземне, льодовикове. Зміни рівня води в річці визначають її режим. Режим ріки насамперед залежить від клімату.

Найдовша ріка в світі – Ніл (6671 км), найповноводніша – Амазонка (середня витрата води в гирлі становить 200 тис. м3/с). Головна ріка України – Дніпро – має довжину 2201 км і витрату води в гирлі близько 2 тис. м3/с.

Ріки є джерелом прісної води для промисловості, сільського господарства, водопостачання населених пунктів, використовуються також для одержання електроенергії (на них працюють тисячі ГЕС), як транспортні шляхи, місця рибальства, відпочинку, туризму, спортивних змагань.

**Озеро** – водойма, що утворилася в замкненому природному заглибленні на поверхні суходолу. Озерні улоговини можуть мати різне походження. Виділяють тектонічні озера (Каспійське море, Байкал та ін.), льодовикові (озера Фінляндії, Канади), загатні (Синевир у Карпатах), кратерні (Кроноцьке на Камчатці), карстові (Світязь), лиманні (Ялпуг) та ін. Озера поділяються за водним режимом на стічні – з прісною водою та безстічні – з солоною.

Озера використовуються як шляхи сполучення, джерела водопостачання, місця відпочинку та рибальства. З солоних озер добувають сіль (кухонну, глауберову), магній та іншу мінеральну сировину. Видобувають також лікувальну грязь.

**Болота** – надмірно зволожені ділянки суходолу із шаром торфу не менше 0,3 м. Низинні болота виникають у місцях близького залягання або виходу на поверхню підземних вод. Таких боліт багато в Поліссі, на заплавах рік, по берегах озер. Верхові болота характерні для тайги, тундри, – вони лежать на вододілах, не пов'язані з підземними водами і живляться тільки атмосферними опадами.

Болота регулюють стік рік, зволожують атмосферне повітря, є місцями мешкання багатьох видів тварин і рослин. На болотах розробляють торф, що використовується як добриво, паливо і хімічна сировина.

**Льодовики** – природні скупчення льоду на земній поверхні. Займають площу 16,2 млн. км2 – територію Антарктиди, Гренландії, багатьох арктичних островів, а також високогірних районів, що лежать вище снігової лінії. Гірським льодовикам належить важлива роль у живленні рік посушливих районів світу. Льодовики – один із головних ресурсів прісної води.

**Підземні води** – води, що знаходяться в порах і пустотах гірських порід верхньої частини земної кори. Під землею вода може знаходитися у всіх агрегатних станах. Підземні води утворюються в основному за рахунок просочування вглиб атмосферних опадів під час дощів або танення снігу і льоду. Підземні води містять розчинні солі, які потрапляють із різних порід та дощової води. Проходячи через ґрунт, підземні води очищаються від багатьох домішок, стають прозорими.

Підземні води за умовами залягання можуть бути поверхнево-ґрунтовими (містяться в проміжках між часточок ґрунту), ґрунтовими (залягають у першому від поверхні землі водотривкому шарі) і міжпластовими (залягають між двома водотривкими шарами і досить часто бувають напірними, або артезіанськими). Особливий вид джерел, що фонтанують, – гейзери.

Підземні води різноманітні за хімічним складом (прісні, слабо- або сильномінералізовані) та температурою (холодні або термальні).

Підземні води регулюють стік рік, є рельєфоутворювальним чинником, забезпечують рослини вологою і розчиненими мінеральними речовинами. Людина використовує підземні води як джерело водопостачання. Термальні води дають теплову енергію, мінеральні і радіоактивні води використовуються в медицині. З підземної ропи одержують йод, солі, різні метали.

**Дощові води** серед природних - найчистіші (до 50 мг/л розчинних солей). Проходячи крізь атмосферу, краплі води розчиняють кисень, азот, СО2, захоплюють частки пилу повітря.

* 1. **Гідрохімічна класифікація**

Гідрохімічна класифікація – це поділ вод на певні групи залежно від наявності й співвідношення в них (в мг/екв) різних іонів. Іони в природних водах представляють собою атоми, у яких порушена електростатична рівновага внаслідок переходу деякої частини їх електронів у склад сусідніх атомів або внаслідок залучення зайвих електронів. Позитивно заряджені іони, тобто атоми, що лишилися частини електронів, називаються катіонами, а негативно заряджені – аніонами.

Процес утворення іонів в природних водах відбувається, наприклад, при розчині у воді електролітів (кислот, основ, солей).

У гідрохімії розглядаються головним чином розчини солей. За О.А.Альокіним, виділяються наступні гідрохімічні класи вод:

1) гідрокарбонатний з перевагою іонів НСО3- та СО32-;

2) сульфатний з перевагою іонів SO42-;

3) хлоридний з перевагою іонів Cl-.

Кожний клас поділяється потім на три групи по катіону, що переважає: кальцій (Са2+), магній (Mg2+) або натрій + калій (Na+ + K+).

В свою чергу кожна група поділяється на три типи, що характеризуються різними співвідношенням між іонами.

Перший тип характеризується співвідношенням: НСО3- > Са2+ + Mg2+;

Для другого типу характерно співвідношення: НСО3- < Са2+ + Mg2+< НСО3-+ SO42-;

Третій тип має співвідношення: НСО3- + SO42- Са2+ + Mg2+;

Четвертий тип характеризується простим співвідношенням: НСО3- = 0, тобто води цього типу кислі. Завдяки цьому в клас карбонатних вод цей тип не входить, а належить тільки до сульфатного і хлоридного класів в групах Са2+ і Mg2+, де немає першого типу.

До гідрокарбонатних вод належить більша частина мало мінералізованих вод суходолу – річкових, озерних, підземних. До цієї ж групи належать і деякі озера з підвищеною мінералізацією, що вміщують СО32-.

До хлоридного класу перед усім відносяться води океанів, морів, лиманів, реліктових озер, а також води материкових озер і підземні води аридної зони в умовах розповсюдження солончакових ґрунтів.

Води сульфатного класу по величині мінералізації та по їх розповсюдженню є проміжні між водами карбонатного і хлоридного класів. Ці води представлені озерами і річками з підвищеною мінералізацією.

* 1. **Класифікація за твердістю**

Твердість води виражається сумою міліграм-еквівалентів кальцію і магнію, що вміщуються в1 л води.

Розрізняють твердість загальну, тимчасову та постійну.

Загальна твердість – це загальна кількість кальцію і магнію, що вміщуються в воді.

Тимчасова твердість характеризує ступень зменшення твердості води при тривалому її кип'ятінні.

Постійна твердість – це твердість, що залишається після випадання карбонатних солей в результаті кип'ятіння води.

Залежно від загальної твердості розрізняють воду:

дуже м'яку (до 1,5 мг-екв/л),

м'яку (1,5 - 3,0 мг-екв/л),

помірно тверду (3-6 мг-екв/л),

тверду (7 - 9 мг-екв/л),

дуже тверду (вище 9 мг-екв/л).

* 1. **Класифікація води за мінералізацією**

Мінералізація води – це ступінь концентрації та склад розчинених у воді речовин. Залежно від відносного складу розчинених мінеральних речовин води поділяють на:

прісні – з вмістом розчинених речовин до 1 г/кг;

солонуваті – 1 - 25 г/кг;

солоні – >25 г/кг.

Природні води, що мають мінералізацію більше 1 г/л і вміщують ряд специфічних мікроелементів, які благотворно впливають на людину, називаються мінеральними.

Вода має і лікувальні властивості. Це мінеральні води, що вміщують специфічні мікроелементи або розчинені гази (сірководень).

До головних іонів, що зустрічаються в найбільшій кількості в природних ( річкових і озерних) водах і визначають ступінь її мінералізації й хімічний склад, належать наступні: кальцій (Са2+), магній (Mg2+), натрій (Na+), калій (K+), гідрокарбонати (НСО3-), карбонати (СО32-), сульфати (SO42-), хлориди (Cl-).

Звичайно співвідношення між іонами в річковій воді спостерігається у вигляді НСО3- > SO42- > Cl- і Ca2+ > Mg2+ > Na+. Ця тенденція найбільш справедлива для річок з мало мінералізованою водою, при підвищенні мінералізації спостерігається підвищений вміст SO42- і Cl- і перехід від переважання Са2+ до переважання Nа+.

* 1. **Склад морської, річкової води та атмосферних опадів**

Більша частина води, що приймає участь у кругообігу вологи на планеті, постійно знаходиться в океані, де її зосереджено близько 97%. З точки зору хімії, морська вода є розчинником практично будь-яких хімічних елементів, хоча не всі з них поки що визначені. Окрім того, концентрація деяких з них настільки мала, що їхню присутність можна виявити тільки за допомогою сучасних методів аналітичної хімії. Деякі з цих розчинених компонентів люди вже навчилися добувати з води в комерційних цілях. Окрім кухонної солі (NaCl), в значних масштабах добувають магній та бром.

Існує багато проектів добування з морської води цінних металів, зокрема золота, але всі вони виявились економічно невигідними по причині низької концентрації цих металів у воді. Перспективними можуть виявитись спроби використовувати іонообмінні смоли в фільтрах на трубопроводах з морською водою.

Завислі частки, які поступово осідають на дно і утворюють океанські нашарування, відділяються від розчинених компонентів при фільтруванні води через дуже тонкий фільтр (0,45мкм). Завислі частки залишаються на фільтрі, а розчинені компоненти проходять через фільтр разом з водою. Ці завислі частки зменшують прозорість води (тобто збільшують її каламутність) і збільшують її щільність. Прозорість води, до речі, визначається глибиною, на якій ще виразно видно диск білого кольору діаметром 0,30 м, що опускається на канаті у воду.

Велика частина дощових опадів, що потрапляють на континенти, просочується через відкладення, пористі або роздроблені породи, утворюючи підземні води. Решта вод тече по поверхні у вигляді річок або знову випаровується в атмосферу. Вода, що стікає по поверхні суші, захоплює багато хімічних речовин. Річкові води містять іони, нейтральні молекули, зважені частинки і істотно відрізняються за складом від вод Світового океану. Солей тут набагато менше. Хімічний склад природних вод наведений в таблиці 1.

Таблиця 2. Склад природних вод

| Морська вода | | | | Річкова вода | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Катіони | | Аніони | | Катіони | | Аніони | |
| Na+ | 1,08 | Cl– | 1,94 | Na+ | 0,0013 | Cl– | 0,0059 |
| Mg2+ | 0,13 | SO42– | 0,27 | Mg2+ | 0,0005 | SO42– | 0,0012 |
| Ca2+ | 0,04 | S2– | 0,09 | Ca2+ | 0,0003 | S2– | 0,0006 |
| K+ | 0,04 | HCO3– | 0,01 | K+ | 0,0002 | HCO3– | 0,0004 |

***Солоність води та її визначення***

Здавалось би, випарювання – це самий простий спосіб відділити солі від води, в якій вони розчинені. Якби можна було випарити всю воду без втрати солей, ми змогли б визначити масу солі, розчиненої в одиниці маси морської води. В дійсності, на жаль, при нагріванні морської води до температури кипіння деякі іони при взаємодії утворюють гази, що теж випаровуються в атмосферу. З цієї причини такий спосіб визначення солоності води не можна вважати задовільним.

У 1 кг морської води розчинено близько 35 г солі. Вісім іонних компонентів складають 99,9 % від всієї маси солі і їх вважають основними елементами соляного складу морської води.

Хлорид (Cl-) – 55,04 %

Натрій (Na+) – 30,61 %

Сульфат (SO42-) 7,68 %

Магній (Mg2+) – 3,69 %

Кальцій (Ca2+) – 1,16 %

Калій (К+) – 1,10 %

Бікарбонат (НСО3-) – 0,41 %

Бромід (Br-) – 0,19 %

Інші – 0,12 %

Ще в позаминулому столітті було встановлено, що хоча концентрація солі в пробах води, взятих в різних місцях Світового океану, різна, однак співвідношення основних солей залишається на диво сталим (постійним). Новітні дані підтверджують, що це практично справедливо для всіх випадків, за винятком дуже круто розведеної морської солі (ропи).

Приблизно до 1960 р. закон сталості соляного складу морської води був основою для визначення вмісту в морській воді солі, тобто солоності, яка визначається в г/кг, або промілях (‰). За даним методом визначали хлорність у морській воді титруванням із нітратом срібла.

Хлорність – це сумарний вміст хлору, брому, йоду, що випадають в осад у вигляді сполук срібла в даній масі морської води. Цей осад забарвлений у білий колір. Потім за хлорністю розраховують солоність. Для цього використовують таке емпіричне співвідношення:

S = 1,80655· Cl-

Останніми роками визначення солоності титруванням хлору було замінено вимірюванням електропровідності, для чого використовується так званий вимірювач солоності (солемір). Цей спосіб дуже ефективний, оскільки ці вимірювання виконуються достатньо швидко. До того ж електричні сигнали легко передаються на реєстратор, якщо необхідно провести вимірювання на глибині (*in situ*). Основні проблеми при цьому виникають внаслідок залежності електропровідності від температури і меншою мірою – від тиску. Для усунення їхнього впливу зараз використовують спеціальні компенсатори.

Максимального значення солоність верхнього шару морської води досягає в районі двадцятих градусів широти, де випаровування перевищує опади (зона пасатної циркуляції). В екваторіальній зоні значні опади, а в високих широтах утворення й танення криги ускладнює розподіл солоності верхнього шару й призводить до її сезонних коливань. На значній глибині значення солоності води майже не відчувають коливань – нижче двох кілометрів солоність майже не змінюється та становить 34,5 - 35 ‰.

* 1. **Біогенні та органічні речовини, розчинені гази у воді**

Крім зазначених головних іонів, серед компонентів морської води є іони біогенних речовин.

Біогенні речовини – це неорганічні речовини, поява котрих пов'язана насамперед з розпадом організмів водних рослин і тварин. Вони мало впливають на загальну мінералізацію води, але відіграють велику роль у життєдіяльності водних організмів. До іонів біогенних речовин у першу чергу належать: нітрати (NO3-), нітрити (NO2+), амоній (NH4+), фосфор (Р), залізо (Fe), кремній (Si), які переробляються дрібними рослинними організмами – фітопланктоном, який знаходиться у воді в завислому стані і має здатність до фотосинтезу вуглеводів з діоксиду вуглецю та води:

6СО2 + 6Н2О = С6Н12О6 + 6О2

Для того щоб ця реакція відбулася, фітопланктон повинен залишатися там, де достатньо сонячного світла, тобто в фотичній зоні.

У природних водах знаходяться також розчинені гази. Це – кисень О2, діоксид вуглецю СО2, сірководень Н2S та інші.

Спостереження за газовим режимом в річках, озерах, морях, тобто за зміною вмісту розчинених газів усередині водної маси, має велике значення. Наприклад, вміст кисню регламентується для водойм, що мають рибогосподарське та питне значення.

Води, що вміщують в розчині сірководень в кількості не менше 1 мг/л, мають назву сірководневі. Вони використовуються в медицині.

**4. ВИДИ СТІЧНИХ ВОД**

Вода – найцінніший природний ресурс. Вона відіграє виняткову роль у процесах обміну речовин, що становлять основу життя. Величезне значення вода має в промисловому і сільськогосподарському виробництві. Загальновідома необхідність її для побутових потреб людини, всіх рослин і тварин. Для багатьох живих істот вона служить середовищем існування.

Зростання міст, бурхливий розвиток промисловості, інтенсифікація сільського господарства, значне розширення площ зрошуваних земель, поліпшення культурно-побутових умов і ряд інших чинників все більше ускладнюють проблеми забезпечення водою. Потреби у воді величезні і щорічно зростають.

Вода, що була використана для різних потреб в побуті або на виробництві і отримала при цьому додаткові домішки (забруднення), які змінили її хімічний склад або фізичні якості, називається стічною водою. До стічних вод належать також атмосферні води, які відводяться з території населених пунктів та промислових підприємств.

Забруднення стічних вод можуть бути мінеральними і органічними. До мінеральних забруднень відносять пісок, глину, шлак, розчини мінеральних солей, кислот та лугів. Органічні забруднення бувають рослинного і тваринного походження. Забруднення рослинного походження містять залишки рослин, плодів, злаків, овочів, паперу. З хімічної точки зору в цих забрудненнях в основному міститься вуглець у вигляді клітковини. Органічні забруднення тваринного походження містять фізіологічні відходи людей та тварин, жирові речовини, органічні кислоти та інше. Основним хімічним елементом цих забруднень є азот у вигляді білкових речовин. Стічні води, крім вуглецю та азоту, містять фосфор, калій, сірку, натрій та інші хімічні сполуки.

Виділяють також так звані бактеріальні та біологічні забруднення, які в стічних водах представлені різними бактеріями, дріжджовими та пліснявими грибками, дрібними водоростями.

За фізичним станом забруднення, що містяться в стічних водах, можуть бути у вигляді розчину, колоїдів, суспензії та нерозчинених домішок. Залежно від розмірів частинок, їх питомої ваги та швидкості руху стічних вод, нерозчинені речовини можуть спливати на поверхню, знаходитись в завислому стані у воді та осідати на дно. Ступінь забруднення стічних вод оцінюється концентрацією, тобто масою домішок в одиниці об'єму в мг/л або г/м3.

За походженням та характером забруднень всі стічні води поділяють на побутові (господарсько-фекальні), виробничі та атмосферні. До побутових відносяться води від кухонь, туалетних кімнат, душових, лазень, пралень, їдалень, лікарень, а також господарські води, які утворюються від миття приміщень. Вони надходять як від житлових і громадських будинків, так і від побутових приміщень промислових підприємств. За природою забруднень стічні води можуть бути фекальними, які надходять з туалетів і забруднені в основному фізіологічними відходами життєдіяльності людини, та господарськими, які забруднені різного роду побутовими відходами.

Склад побутових стічних вод відносно постійний і характеризується в основному органічними забрудненнями (біля 60%) в нерозчиненому, колоїдному та розчиненому стані, а також різними бактеріями і мікроорганізмами, в тому числі і патогенними.

Виробничі стічні води утворюються в технологічних процесах виробництва. Склад і концентрація забруднень виробничих стічних вод дуже різноманітні і залежать від виду та технології виробництва, вихідної сировини і різних компонентів, які присутні в технологічному процесі. Виробничі стічні води можуть мати органічні, мінеральні, радіоактивні домішки, а також отруйні та шкідливі речовини. Виділяють забруднені та умовно чисті виробничі стічні води. Прикладом умовно чистих стічних вод може бути вода, яка використовувалась для охолодження в теплообмінних апаратах.

Атмосферні стічні води утворюються від випадання дощу або розтавання снігу і містять в основному мінеральні і в меншій кількості органічні забруднення. Атмосферні стічні води, які утворюються на території промислових підприємств, містять відходи відповідних виробництв. Відведення і знешкодження атмосферних стічних вод також входить в задачу каналізації. При цьому слід відзначити велику нерівномірність надходження цих вод. В суху погоду вони відсутні, а під час зливи їх кількість буває значною.

Склад стічних вод вивчають з метою найбільш раціонального визначення таких умов та обставин:

а) вибір способу очищення стічних вод;

б) можливість утилізації цінних речовин, що містяться в стічних водах та осаді (жири, добрива та інше);

в) можливість використання очищених стічних вод як джерела технічного водопостачання;

г) визначення матеріалів труб та каналів, якими буде відводитись стічна рідина і передбачення заходів запобігання впливу на них стічних вод.

***Завдання для самоконтролю та задачі***

1. Чим викликане забруднення стічних вод?
2. Як розподіляються за походженням та характером забруднень усі стічні води?
3. При аналізі стічної води до проби об’ємом 100,0 мл додали 25,00 мл 0,02 М BaCl2 (Кр= 0,9816) при нагріванні. Надлишок BaCl2 відтитрували в присутності амонійного буферу, який містить комплексонат магнію і еріохром чорний Т, витратили 17,00 мл 0,02М ЕДТА (Кр= 1,018). Обчисліть концентрацію іонів SO42-. (0,1390г/л)

**5. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОМІШОК У ПРИРОДНИХ ВОДАХ ТА ВОДООЧИСТКА**

Домішки природних вод залежно від ступеня їх дисперсності поділяються на три групи: зважені, колоїдно-розчинені та істинно-розчинені речовини.

Зважені – частки піску, глини та інші частки мінерального та органічного походження. На поверхні часток адсорбуються мікроби, віруси, радіоактивні речовини. Розміри цих часток понад 100 нм.

Колоїдно-розчинені речовини – це сполуки Алюмінію, Феруму, Силіцію, які утворюються при розпаді тваринних ти рослинних організмів. Розмір часток – 1-100 нм.

Істинно-розчинені речовини – це гази (O2, N2, CO2, мінеральні солі: (катіони: Ca2+, Mg2+, Na+, рідко Fe2+, NH4+, Al3+; аніони: HCO3-, Cl-, SO42-, CO32-, NO3-, NO2-, SO32-), деякі інші органічні речовини.

Водоочистка від цих домішок – це комплекс процесів: просвітлення, знебарвлення, очистка від солей Fe2+, Fe3+; сполук Мангану (MnO2, MnCO3 та ін.), солей Флуору (NaF) та інших неорганічних сполук, знезараження, усунення розчинених у воді газів, органічних сполук, за наявністю яких вода має той чи інший смак.

**Етапи водоочистки**

1. Просвітлення та знебарвлення води проводять у відстійниках та на фільтрах. Якщо частки домішок малі (1-100 нм), то їх потрібно коагулювати. Для цього у воду перед подачею на очисні споруди вводять коагулянти Al2(SO4)3; FeSO4; FeCl3, внаслідок чого частки домішок злипаються і утворюються аморфні осади, які захоплюють із води тонку завись та бактерії. Для фільтрування застосовують кварцовий пісок, мармурову крихту.

2. Найпростіший засіб усунення солей Феруму (II) – це аерація: продування крізь воду дрібних бульбашок повітря та фільтрування. Якщо аерацію провести неможливо, перед подачею на фільтри у воду вводять окислювачі Cl2, КMnO4.

а) усунення солей Феруму можна провести разом з її пом’якшення за допомогою катіонітів.

б) при очистці води від сполук Мангану їх попередньо аерують сумісно з вапнуванням, дією Cl2, KMnO4, O3. Сполуки Флуору сорбуються на активних речовинах Al2O3, Al(OH)3, Mg(OH)2.

3. Знезараження води хлоруванням – дією сильних окислювачів – хлорним вапном, озонуванням, УФ-випромінюванням.

4. Розчинені у воді СО2 та CH4 усувають аерацією О2, вакуумуванням або дією SO2, Na2SO3, окисненням або біохімічними засобами.

5. Органічні сполуки усувають фільтруванням через гранульоване активоване вугілля.

**6. ВОДОПІДГОТОВКА**

Для того щоб якість води відповідала вимогам споживачів, проводять обробку води - водопідготовку, яка складається з одного процесу або їх комплексу: водоочистка, зм'якшення, знекремнювання, знесолення.

1. Зм’якшення води - це усунення іонів Ca2+ та Mg2+ . Проводять осадженням їх у вигляді малорозчинних сполук

а) термічним шляхом

Ca(HCO3)2 = CaCO3↓ + H2O + CO2↑

б) обробка вапном

MgSO4 + Ca(OH)2 = Mg(OH)2 + CaSO4↓

в) содовим засобом

MgSO4 + Na2CO3 = MgCO3↓ + Na2SO4

г) вапняно-содовим засобом-обробка сумішшю CaO, Na2CO3

д) дією фосфату натрію або солей барію

MgSO4 + BaCl2 = MgCl2 + BaSO4↓

е) застосування іонообмінників - катіонітів (Н+ ,Na+)

NaR + Ca(HCO3)2 ↔ CaR + 2NaHCO3

Na2R + CaSO4 ↔ CaR + Na2SO4

(де R – складний алюмосилікатний іон [Al2Si2O8∙nH2O]2-)

2. Знекремнювання - це усунення з води кремнієвої кислоти та її солей зм’якшенням або коагуляцією.

3. Знесолення - усунення розчинних у воді солей дистиляцією (вміст солей не більше 3 г/л), іонним обміном ( вміст солей 1,5-2,5г/л). Особливо чисту воду одержують дистиляцією у кварцовому посуді або синтезом з Н2 та О2.

**7. ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ВОДИ**

**Вимоги до якості води**

Залежно від призначення до води ставляться вимоги, запроваджені державним стандартом. Склад та якість води для господарських цілей повинні відповідати санітарним вимогам: бути безпечною за бактеріальним складом, не шкідливою за наявністю хімічних речовин.

Допускаються в певних кількостях у питній воді NO3-, Pb2+,F-, Cl-, SO42-, Fe2+,3+, Cu2+, Zn2+, As3+, фенолвмісні сполуки, органічні речовини. Вода повинна бути вільною від токсичних речовин – ртуті, хрому (VI), барію та ін.

**Фізичні показники:**

* ***вміст зважених речовин*** (мг/л) визначають гравіметричним методом. Визначений об’єм води відстоюють, фільтрують крізь тиглі Гуча, скляні пористі пластинки, мембранні або паперові фільтри, висушують та зважують;
* ***колір, прозорість*** вимірюється в умовних одиницях;
* ***смак, запах*** (обумовлений розчинними солями, газами, органічними сполуками) вимірюється в балах (органолептично);
* ***температура.***

**Хімічні показники:**

1. основні іони:

аніони (мг/л): Cl-, NO3-, SO42- та ін.

катіони (мг/л): Fe2+,3+, NH4+, Na+, K+ та інші.

1. вміст у воді розчинних солей кальцію, магнію характеризують твердість води. Розрізняють твердість карбонатну: Ca(HCO3)2, Mg(HCO3)2 і некарбонатну: CaSO4, MgSO4, CaCl2, MgCl2, Ca(NO3)2, Mg(NO3)2.
2. вміст розчинених газів (мг/л): O2, CO2, H2S та ін. Вміст O2 у воді визначається надходженням його із повітря і утворенням в результаті фотосинтезу. CO2 знаходиться як в розчиненому вигляді, так і у вигляді кислоти. Основне джерело CO2 - продукти розпаду біохімічних речовин. H2S буває органічного і неорганічного (мінеральні солі) походження. H2S має неприємний запах і викликає корозію металу.
3. органічні речовини утворюються при розкладанні рослинних залишків і органічних сполук.

***До хімічних показників відносять***

**БСК** – біохімічне споживання кисню (мг/л) – кількість кисню, яка йде на окиснення органічних речовин природним шляхом (біологічне окиснення речовин). БСК – кількість кисню, який споживається за 5 діб або його повне споживання за 15-20 діб. Два зразки води насичують киснем. У першій пробі визначають кисень йодометричним титруванням зразу ж після насичення, у другій – через 5 діб. Зниження вмісту кисню за 5 діб обумовлена біохімічними процесами, які відбуваються при аеробних умовах та ведуть до розпаду органічних речовин.

**ХСК** – хімічне споживання кисню - кількість O2, яка витрачається на окиснення органічних речовин хімічним шляхом в мг/л.

**Сухий залишок** (мг/л) – сумарний вміст розчинених у воді мінеральних та органічних сполук, нелетких при 110-120°С. Визначають його так: необхідний об’єм води фільтрують, випаровують та кип’ятять на водяній бані до сухого залишку, сушать у сушильній шафі при 110-120°С 2-3 години до постійної маси;

**Окиснюваність** – присутність у воді органічних та неорганічних речовин, які легко окиснюються. Спосіб визначення заснований на обробці води KMnO4 в кислому середовищі. Атомарний Оксиген, який утворюється, окиснює органічні та неорганічні речовини. Окиснюваність можна виразити в міліграмах кисню на 1л.

**Лужність** (ммоль/л) – обумовлена присутністю у воді аніонів HCO3- (бікарбонат на лужність), CO32- (карбонатна), OH--іонами. Взагалі вона обумовлена присутністю H2SO4 та HCl, котрі утворюються після іонного обміну води на катіонах.

**Мікроелементи** – елементи, вміст яких в воді менше 1мг/л. Найбільш важливі Йод і Флуор.

**Біологічні показники**:

**Гідробіонти** – мешканці від дна до поверхні.

**Гідрофлора** – рослинність макро- і мікрофіти. Макрофіти – вища форма рослин. Мікрофіти – водорості. При відмиранні макрофітів вода збагачується органічними речовинами. Мікрофіти виробляють кисень.

**Бактеріологічні показники**

**Мікроорганізми** присутність (кишкової палички). Вміст бактерій групи кишкової палички в 1л води визначають її ***колі-індексом.*** Найменший об’єм води (мл), що приходиться на 1 кишкову паличку називається колі-титром.

***Контрольні питання***

1. Назвіть типи природних вод та охарактеризуйте їх.
2. Яка вода є кращим провідником електричного струму – дощова, чи річкова? Відповідь обґрунтуйте.
3. Які домішки є у природній воді?
4. Розташуйте домішки у воді за ступенем зростання їх розмірів.
5. Назвіть ступені водопідготовки та охарактеризуйте їх.
6. Назвіть вимоги до питної води.
7. Охарактеризуйте води, які використовуються для промислових потреб.
8. Поясніть, що таке твердість води. Чим вона зумовлена?
9. Охарактеризуйте види твердості та засоби її визначення.
10. Назвіть показники контролю якості (ПКЯ) води: засоби визначення, одиниці вимірювання.

**8. СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ОЧИЩЕНОЇ ВОДИ**

Водоочистка поділяється на механічну, фізико-хімічну, хімічну, електрохімічну.

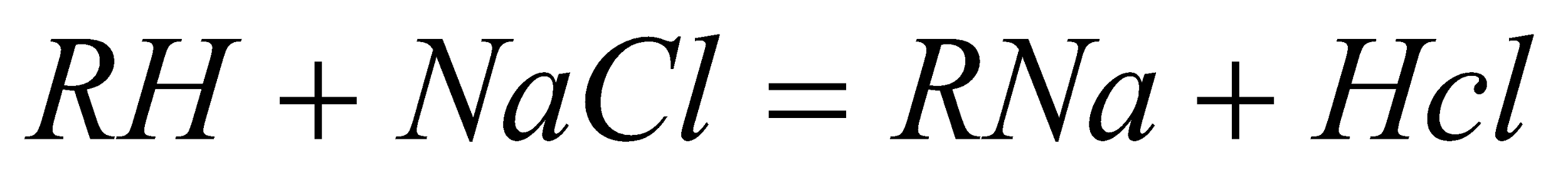
**Механічна очистка**

* 1. Проціджування. Для виведення грубих домішок використовують решітки. Для видалення більш дрібних частинок використовують сита, d=0,5-1мм
  2. Відстоювання. Використовують для очистки від грубо дисперсних домішок
  3. Фільтрування. Використовується для видалення із стічних вод тонкодисперсних твердих та рідких частин, що не відстоюються. Матеріал для фільтрів: металічні сітки, тканини, кераміка, інколи використовують зернисті матеріали (пісок, гравій, торф, вугілля )

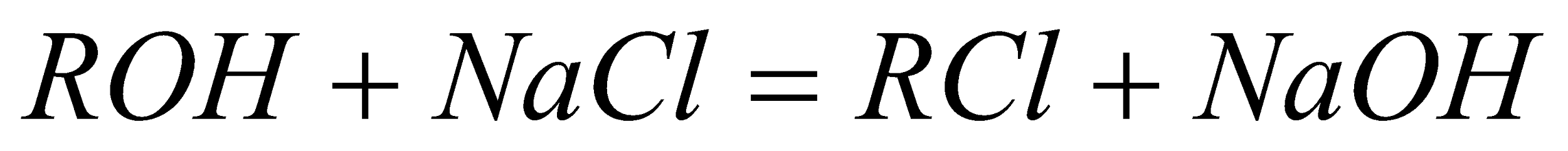
**Фізико-хімічні методи очистки**

1. Флотація Використовується для видалення із стічних вод нерозчинних домішок, котрі погано відстоюються. Для цього у воду подають повітря під тиском через перфоровані труби з дрібними отворами. При цьому частинки забруднень піднімаються на поверхню води та збираються в вигляді піни (величина бульбашок повітря 10-15 мкм). Інколи одночасно проводять і окиснення.
2. Адсорбційна очистка (очистка на твердих сорбентах) використовується для глибокого очищення стічних вод при незначній концентрації забруднювачів, якщо вони біологічно не розкладаються чи являються сильною отрутою (феноли, гербіциди, пестициди, барвники).Адсорбція може бути реагентною та деструктивною. Адсорбенти: вугілля, зола, шлак, глини, силікагелі, алюмогелі. Найбільш універсальний: активоване вугілля Rпор=0,8-5 нм.
3. Іонообмінна очистка використовується для видалення із стічних вод металів (Zn, Cu, Cr, Pb, Hg, Cd, Mn та ін.), а також сполук As, P, радіоактивних речовин.

Природні і синтетичні речовини (іоніти), нерозчинні в воді, котрі при зміщуванні з водою обмінюють свої іони на іони, що містяться в воді.



катіоніт



аніоніт

1. Екстракція використовується для очистки стічних вод, що містять феноли, масла, органічні кислоти, іони металів та інші.
   * + - 1. стадії екстракції:

а) інтенсивне змішування води з екстрагентом (органічним розчинником);

б) розділення екстракту і рафінаду;

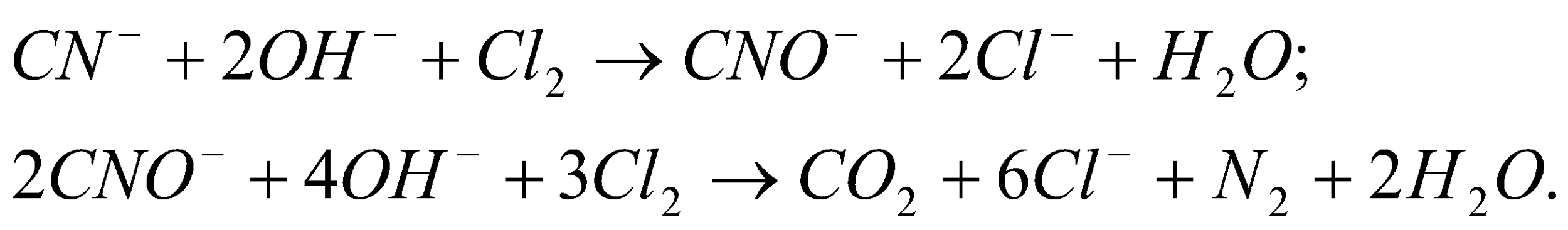
в) регенерація екстрагента.

1. Ультрафільтрація – процеси фільтрування розчинів через напівпроникні мембрани під тиском, що перевищує осмотичний. Мембрани пропускають молекули розчинника, затримуючи розчинені речовини, розміром <0,5 мкм.

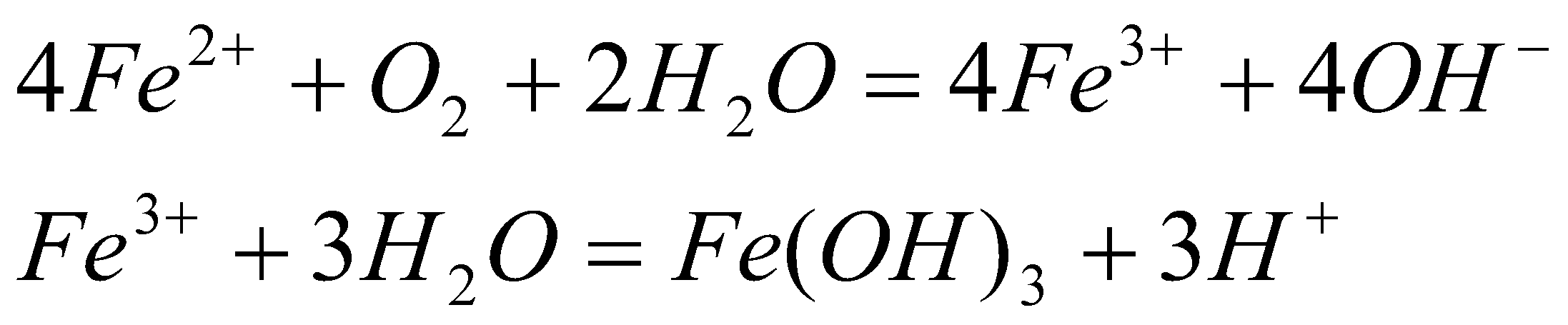
**Хімічні методи очистки**

1. Нейтралізація - pH=6,5-8,5. Найбільш дешевим реагентом є Ca(OН)2. Для нейтралізації лужних стічних вод використовують СО2, NO2, SO2, N2O3 та інші.
2. Коагуляція – процес укрупнення дисперсних частин при їх взаємодії і об’єднанні в агрегати.
3. Флокуляція – це процес агрегації зважених часток при додаванні в стічну воду високомолекулярних сполук, що називаються флокулянтами (крохмаль, целюлоза)
4. Очищення окисненням.

Окисники Cl2, ClO2, CaOCl2, NaClO, KMnO4, H2O2, K2Cr2O7, O2, O3 та інші.



1. Окиснення киснем повітря.
2. Для очистки від Феруму:



1. Очищення відновленням використовується тоді, коли вода містить сполуки Ртуті, Хрому, Миш’яку. При цьому їх відновлюють до металів, а потім фільтрують.

**Електрохімічні методи очистки**

Електрокоагуляція, електродіаліз. Усі процеси протікають на електродах при пропусканні через воду електричного струму.

**9. ВОДА ОЧИЩЕНА (ДИСТИЛЬОВАНА)**

**Agua destillata**

***Н2О***

Молекулярна маса 18,02

Безбарвна прозора рідина без запаху, без смаку.

рН = 5,0 – 6,8.

1. Кислотність та лужність. До 10 мл води додають одну краплю розчину метилового червоного, появляється жовте забарвлення, що переходить в рожеве від додавання не більше 0,05 мл 0,01 н розчину НCl.
2. Сухий залишок. 100 мл води випарюють досуха і сушать при 100-150° до постійної маси. Залишок не повинен перевищувати 0,001%.
3. Відновники. 100 мл води доводять до кипіння, додають 1 мл 0,01 н розчину KMnO4 і 2 мл розчину H2SO4, кип’ятять 10 хв, рожеве забарвлення води повинно зберегтися.
4. СО2. При перемішувані проби води з рівним об’ємом вапняної води в наповненому доверху і добре закритому посуді не повинно бути помутніння протягом 1 години.
5. Нітрати і нітрити. До 5 мл води обережно додають 1 мл розчину дифеніламіну, не повинно бути голубого забарвлення.
6. Аміак. 10 мл води не повинні містити аміаку більше ніж 1 мл (не більше 0,00002% в препараті).
7. Cl‾ До 10 мл досліджуваного розчину доведеного до нейтрального середовища розчином HNO3, додають 0,5 мл розчину AgNO3, перемішують і через 5 хвилин порівнюють з еталоном, що містить 10 мл 0,0002% розчину хлорид-іону і такої ж кількості реактивів, що додані до досліджуваного розчину. Опалесценція, що з’явилась в досліджуваному розчині не повинна перевищувати еталон.
8. SO42-. До 10 мл досліджуваного розчину, доведеного до нейтрального середовища (якщо потрібно) HCl чи розчином NH3, додають 0,5 мл розв. HCl і 1 мл розчину барію хлориду, перемішують і через 10 хвилин порівнюють з еталоном, що містить 10 мл 0,001% розчину сульфат-іону і такої ж кількості реактивів, що додано до досліджуваного розчину. Муть, що з’явилась в досліджуваному розчині, не повинна перевищувати еталон.
9. Са2+. Розчини солей кальцію залежно від їх концентрації дають з розчином амонію оксалату білий дрібнокристалічний осад чи білу муть, що не зникає при додаванні CH3COOH, але легко розчиняється при додаванні HCl чи HNO3.

До 10 мл розчину досліджуваної проби, доведеної, якщо потрібно, до нейтрального середовища CH3COOH чи розчином NH3, додають 1 мл розчину NH4Cl, 1 мл розчину NH3, 1 мл амонію оксалату, перемішують і через 10 хв. порівнюють з еталоном, що складається із 10 мл 0,003% розчину Са2+ йону і такої ж кількості реактивів, котрі додані до досліджуваного розчину. Муть, що з’явилась в досліджуваному розчині, не повинна перевищувати еталон.

**Agua pro injectionibus**

**Вода для ін’єкцій**

Зберігання в закритому посуді

Вода для ін’єкцій повинна витримувати аналіз, що стосується «Agua destillata». Крім того її перевіряють на відсутність пірогенності. Вода для ін’єкцій використовується свіжо перегнаною.

Для відсутності *СО2*: воду кип’ятять після дистиляції 30 хвилин.

В асептичних умовах вода зберігається не більше 24 годин.

**10. ВІДБІР ТА ПІДГОТОВКА ПРОБ ПРИРОДНИХ ВОД**

**ДЛЯ АНАЛІЗУ**

Відбір проби води є важливою частиною її аналізу, необхідною умовою отримання правильних результатів. Помилки, що виникають через неправильний відбір проб, в подальшому виправити неможливо.

Відбір проб води може проводитися запрошеним фахівцем з лабораторії, або замовником самостійно. Як правило, випробувальні лабораторії аналізують проби за ймовірнісними та характеристичними показникам.

Основні принципи, яких необхідно дотримуватися при відборі проб, полягають у наступному:

- проба води повинна відображати умови та місце її відбору;

- відбір, зберігання, транспортування й робота з пробою повинні проводитися так, щоб не відбулося змін у змісті визначених компонентів або у властивостях води;

- об'єм проби повинен бути достатнім і повинен відповідати застосовуваній методиці аналізу.

Кількість проби, яку необхідно відібрати, залежить від числа визначуваних компонентів. Найчастіше, це 1-2л води.

В якості посуди для відбору й зберігання проб зазвичай використовують бутилі із хімічно стійкого скла. Закривають їх гумовими або скляними притертими пробками. Посуд має бути ретельно вимитий, знежирений і висушений.

Після відбору проб робиться запис, в якій вказують вид і походження води, точне місце, день і годину відбору, спосіб консервування.

Відповідно до мети аналізу проводять *разовий або серійний відбір* проб. При *разовому* відборі пробу беруть один раз в певному місці і розглядають результати одного аналізу. Цей спосіб застосовується в рідкісних випадках, коли результатів одиничного аналізу достатньо для судження про якість досліджуваної води (наприклад, при сталості складу води, як це спостерігається для глибинних ґрунтових вод). У більшості випадків склад води змінюється залежно від місця і часу відбору проби, в цих випадках проводять *серійний відбір проб*. При аналізі серії взятих проб визначається зміна змісту окремих компонентів з урахуванням місця, часу відбору або обох цих факторів. Отримані результати обробляються статистично.

Типовим прикладом серійного відбору проб є *зональний відбір*. Проби відбирають з різної глибини водосховища, озера, ставка і т.д. Інший поширений тип серійного відбору проб - *відбір через певні проміжки часу.* Дозволяє стежити за зміною якості води в часі або ж залежно від її витрати. При цьому можна отримати відомості про сезонних або денних змінах якості води.

Розрізняють два основних види проб: *просту і змішану*. *Просту* пробу отримують шляхом одноразового відбору всього необхідного кількості води. Аналіз простої проби дає відомості про склад води в даний момент в даному місці. *Змішану пробу* отримують, зливаючи прості проби, взяті в одному і тому ж місці через певні проміжки часу або відібрані одночасно в різних місцях обстежуваного об'єкта. Ця проба характеризує середній склад води досліджуваного об'єкта або середній склад за певний період часу.

***Проби з річок і водних потоків*** відбирають для визначення якості води в басейні річки, придатності води для харчового використання, зрошення, для водопою худоби, риборозведення, купання і водного спорту, встановлення джерел забруднення.

Для визначення впливу місця скидання стічних вод і вод приток, проби відбирають вище за течією і в точці, де відбулося повне змішання вод. Слід мати на увазі, що забруднення можуть бути нерівномірно поширені по потоку річки, тому зазвичай проби відбирають в місцях максимально бурхливого перебігу, де потоки добре перемішуються. Пробовідбірники поміщають вниз за течією потоку, розташовуючи на потрібній глибині.

***Проби з природних і штучних озер*** (ставків) відбирають з тими ж цілями, що і проби води з річок. Однак, враховуючи тривалість існування озер, на перший план виступає моніторинг якості води протягом тривалого періоду часу - декількох років (у тому числі в місцях, передбачуваних для використання людиною), а також встановлення наслідків антропогенних забруднень води (моніторинг її складу і властивостей). Відбір проб з озер повинен бути ретельно спланований для отримання інформації, до якої можна було б застосовувати статистичну оцінку. Слабо проточні водойми мають значну неоднорідність води в горизонтальному напрямку. Якість води в озерах часто сильно розрізняється по глибині через термальні стратифікації, причиною якої можуть бути фотосинтез в поверхневій зоні, підігрів води, вплив донних відкладень та ін.. У великих глибоких водоймах може з'являтися також внутрішня циркуляція.

Слід зазначити, що якість води у водоймах (як озерах, так і річках) носить циклічний характер, причому спостерігається добова і сезонна циклічність. З цієї причини щоденні проби слід відбирати в один і той же час доби (наприклад, в 12 годин), а тривалість сезонних досліджень повинна бути не менше 1 року, включаючи дослідження серій проб, відібраних протягом кожної пори року. Це особливо важливо для визначення якості води в ріках, що мають різко відмінні режими - межень і паводок.

***Проби вологих опадів*** (дощу та снігу) надзвичайно чутливі до забруднень, які можуть виникнути у пробі при використанні недостатньо чистого посуду, попаданні чужорідних (не атмосферного походження) частинок та ін.. Вважається, що проби вологих опадів не слід відбирати поблизу джерел значних забруднень атмосфери - наприклад, котелень або ТЕС, відкритих складів матеріалів і добрив, транспортних вузлів та ін. У подібних випадках проба опадів буде відчувати значний вплив зазначених локальних джерел антропогенних забруднень.

Зразки опадів збирають у спеціальні ємності, приготовані з нейтральних матеріалів. Дощова вода збирається за допомогою лійки (діаметром не менше 20 см) у мірний циліндр (або безпосередньо у відро) і зберігається в них до аналізу (рис. 1).

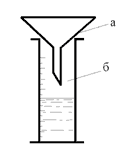
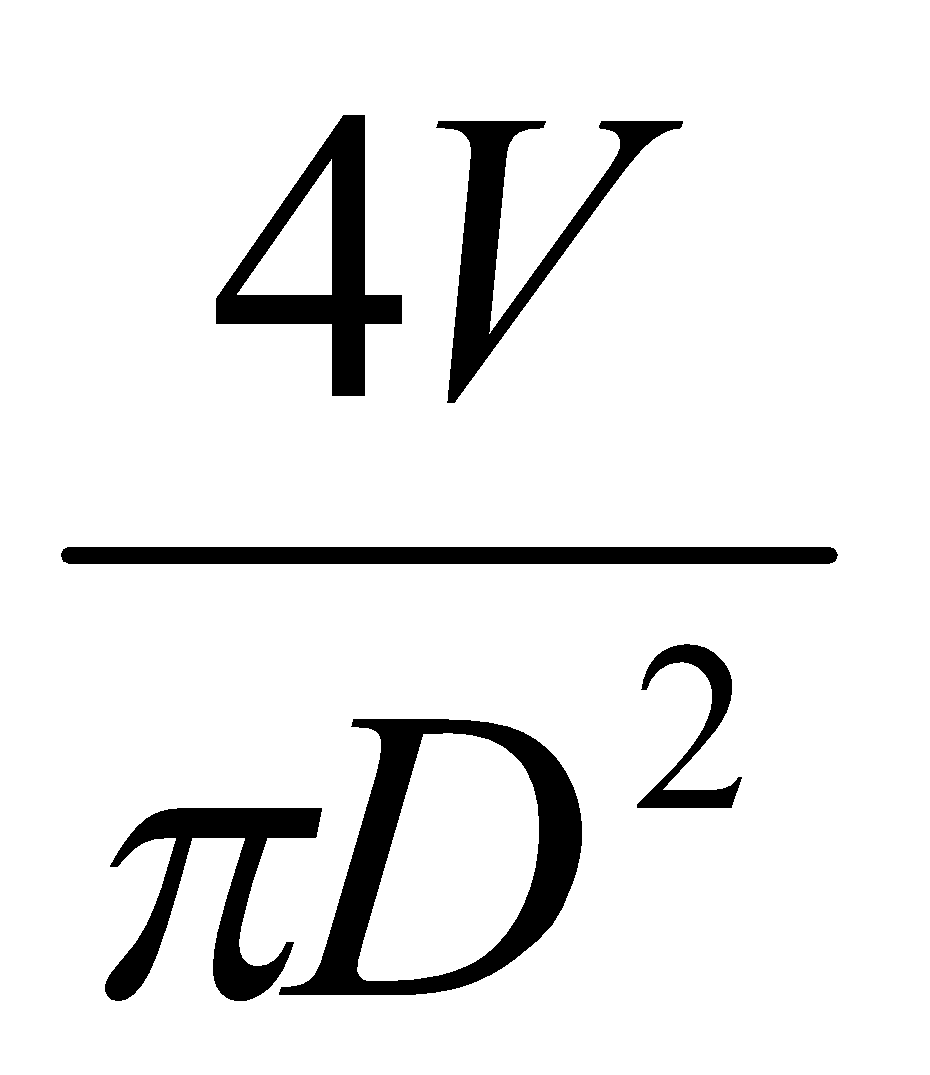
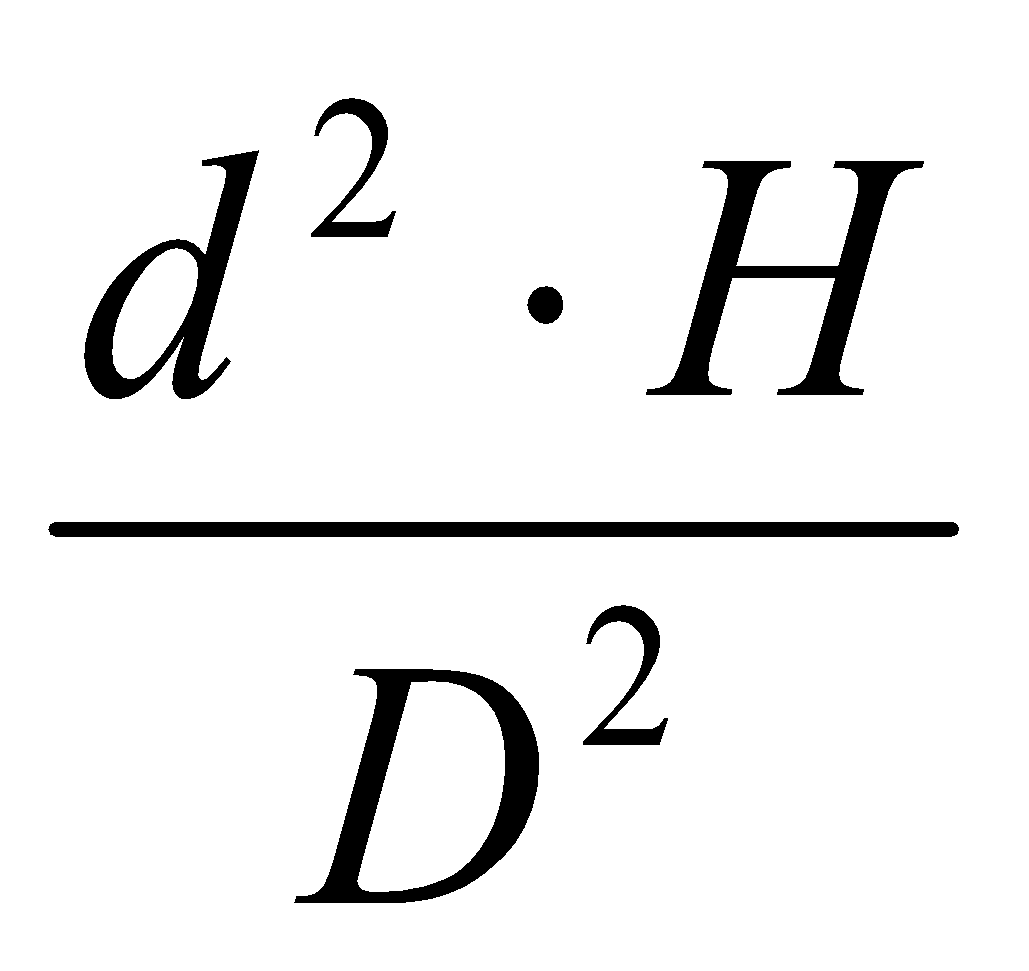


Рис. 1- Прилад для збору рідких опадів (дощомір): а - воронка; б - мірний циліндр

Розрахунок кількості опадів (h) в міліметрах проводиться за формулою:

h = 

або

h = 

де: V - об'єм зібраної проби опадів, мл;

D - діаметр лійки, см;

d - діаметр мірного циліндра, см;

Н - висота стовпа зібраної рідини.

***Відбір проб снігу*** зазвичай проводять, вирізаючи керни на всю глибину (до землі), причому робити це доцільно в кінці періоду рясних снігопадів (на початку березня). Обсяг снігу в перекладі на воду можна також обчислити за вищенаведеною формулою, де D - діаметр керна.

***Проби води з водопровідних мереж*** відбирають з метою визначення загального рівня якості водопровідної води, пошуку причин забруднення розподільчої системи, контролю ступеня можливого забруднення питної води продуктами корозії та ін..

Для отримання репрезентативних проб при відборі води з водопровідних мереж дотримуються наступні правила:

- відбір проб проводять після спуску води протягом 10-15 хв - часу, зазвичай достатнього для оновлення води з накопиченими забруднювачами;

- для відбору не використовують кінцеві ділянки водопровідних мереж, а також ділянки з трубами малого діаметра (менше 1,2 см);

- для відбору використовують, по можливості, ділянки з турбулентним потоком - крани поблизу клапанів, вигинів;

- при відборі проб вода повинна повільно текти в пробовідбірні ємність до її переповнення.

***Загальні рекомендації щодо відбору проб води для аналізу***

1. Для відбору й зберігання проб води застосовують скляні або пластмасові прозорі бутлі ємністю 1,5 л. Для розширеного аналізу води слід відібрати 3 л.

2. Бутлі і кришки попередньо ретельно миють, ополіскують не менше трьох разів відібраної для аналізу водою.

3. Місце для відбору проб води вибирається залежно від характеру вододжерела і цілей аналізу.

4. З відкритого водоймища проба відбирається на тій глибині і місці, які намічені для забору води; при існуючому водозаборі - з водоприймальної труби.

5. При відборі проби з свердловини або колодязя повністю зливають воду з гідроакумулятора (гідробака), після чого протягом 20-60 хвилин відкачують воду; час можна контролювати до досягнення постійної температури відкачуємо води. При цьому стежать за тим, щоб викачувана вода не могла проникнути назад в свердловину або колодязь.

6. З кранів відбір проби проводиться після вільного спуску води при повному відкритті крану протягом 10 хвилин.

7. Струмінь при відборі води повинен бути спокійним, товщиною не менше 0,5 см. Бутилі заповнюють до верху і закривають кришкою, щоб уникнути попадання повітря.

8. Зі штучного водоприймача (басейн тощо) пробу відбирають під поверхнею води безпосередньо в бутель.

9. Відібрана проба води повинна супроводжуватися записом або етикеткою на бутлі, де слід вказати:

- заявник;

- адреса заявника;

- найменування проби (міська вода, свердловина);

- місце відбору;

- дата та час відбору;

- додаткові відомості.

10. Якщо час, необхідний для доставки проби води, перевищує 5 годин, то повинні бути вжиті заходи запобігання нагріванню або замерзанню проби. Аналіз води бажано проводити в день відбору проб. Якщо це неможливо, то проби води рекомендується зберігати в холодильнику не більше як 48 годин.

**Консервація проб**

При консервації використовувану речовина додають безпосередньо в пробу після її відбору або в порожню ємність до відбору проб.

Додавання консервантів враховують при визначенні показника і при обробці результатів визначень.

Для консервації проб переважно застосовують концентровані розчини консервантів з метою використання їх у малих кількостях. Якщо при додаванні консерванту зміна об’єму проби не перевищує 5%, то при визначеннях можна знехтувати відповідним розведенням.

Консерванти попередньо випробовують на можливість додаткового внесення ними забруднень і зберігають їх в достатній кількості для проведення контрольних випробувань.

Консервація проб, особливості відбору та зберігання проб вказані у табл.3.

Таблиця 3. Способи консервації, особливості відбору та зберігання проб

| Показник | Способи консервації, кіл-сть консерванта на 1л води | Макс. час зберігання проби | Особливості відбору та зберігання проб |
| --- | --- | --- | --- |
| 1. Активний хлор | Не консервують | Декілька хвилин | - |
| 2. Алюміній | 3 мл конц. соляної кислоти (до рН 2) | 2 доби | - |
| 3. Аміак та іони амонію | 2-4 мл хлороформу або 1 мл конц. сірчаної  кислоти | 1-2 доби | - |
| 4. Зважені р-ни | Не консервують | 4 год | Перед аналізом збовтати |
| 5. Смак і присмак | Не консервують | 2 год | Відбирати тільки у скляні бутлі |
| 6. Водневий показник | Не консервують | При відборі проби | - |
| 7. Гідрокарбонати | Не консервують | 2 доби | - |
| 8. Залізо | 3 мл конц. соляної кислоти (до рН 2) | 2 доби | - |
| 9. Важкі метали | 3 мл азотної кислоти ( до рН 2) | 3 доби | - |
| 10. Нікель | 3 мл конц. азотної (соляної) к-ти | 1 місяць | Зберігати при 4 ºС |
| 11. Нітрати | 2-4 мл хлороформу | 3 доби | Зберігати при 4 ºС |
| 12. Нітрити | 2-4 мл хлороформу | 3 доби | Зберігати при 4 ºС |
| 13. Поверхнево-активні сполуки | 2-4 мл хлороформу | 1-2 доби | - |
| 14. Прозорість | Не консервують | 4 год | - |
| 15. Сульфати | Не консервують | 7 діб | - |
| 16. Сухий залишок | 2 мл хлороформу | 1-2 доби | - |
| 17. Феноли | 4 г натрій гідроксиду | 1-2 доби | Зберігати при 4 ºС |
| 18. Фосфати (полі фосфати, загальний фосфор) | 2-4 мл хлороформу | 1 доба | - |
| 19. Фториди | Не консервують | 7 діб | Відбирати в поліетиленовий посуд |
| 20. Хлориди | Не консервують | У день відбору | Можлива адсорбція хроматів стінками бутеля |
| 21. Хромати | 3 мл азотної або соляної к-ти (до рН2) | 1-2 доби | Те саме |
| 22. Кольоровість | 2-4 мл хлороформу | 1-2 доби | - |

Слід мати на увазі, що консервація не забезпечує постійності складу води дуже довго. Вона лише зберігає на певний час відповідний компонент у воді, що дозволяє доставити проби до місця аналізу.

**Пробопідготовка**

Підготовка проби зазвичай є обов'язковою стадією в аналізі води. Лише у виняткових випадках вдається уникнути цього, використовувати пряме введення проби (наприклад, при визначенні в питній воді тригалометанів методом капілярної газової хроматографії з електронно-захватним детектором або поліядерних ароматичних вуглеводнів методом високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним детектуванням).

Занадто розбавлені або складні за складом зразки доводиться піддавати ряду специфічних процедур, щоб зробити можливим їх дослідження на наявній аналітичній апаратурі і досягти ефективного розподілу і детектування. Підготовка проби може обмежуватися тільки концентруванням вихідного зразка, а може включати також і фракціонування компонентів, які містяться в пробі.

Для концентрування проби та поділу її на фракції можуть застосовуються випарювання, відгонка, дистиляція, виморожування, осадження та співосадження, екстракція, сорбція, хроматографія та інші методи.

**Випарювання** води є найпростішим і доступним способом концентрування. Концентрації розчинених речовин можна збільшити при цьому в 10-1000 разів. Однак метод має ряд недоліків:

- при випарюванні концентруються не тільки мікрокомпоненти, які визначаються, але і макрокомпоненти, які при високих концентраціях зазвичай заважають визначенню;

- при значному концентруванні випарюванням нерідко випадають осади, відділення яких фільтруванням може призвести до втрати визначуваних компонентів проб;

- якщо визначувані речовини леткі, то при випаровуванні може статися часткове або навіть повне видалення їх із проби;

- при випарюванні можливе забруднення проби речовинами, які випаровуються з матеріалу посуду.

Значно ефективніше можна використовувати випарювання після екстракції (випарювання екстрагента). Збільшення концентрації визначаючої речовини в цьому випадку буде дорівнювати добутку результатів обох процесів - екстракції і випарювання. Крім того, при цьому відокремлюються всі неекстрагуючі домішки.

***Методом відгонки*** мікрокомпонентів (при атмосферному тиску або у вакуумі) концентрують леткі речовини (аміак, леткі феноли, летючі кислоти та ін), а також невизначені компоненти, які можна перетворити в леткі речовини (наприклад, фтор у вигляді SiF4, ціаніди у вигляді HCN ). При відгонці слід завжди враховувати можливість розкладання сполуки, що виділяється, та неповноту її відгонки.

Концентрування домішок ***виморожуванням*** засноване на тому, що при замерзанні частини водного розчину розчинені компоненти залишаються в рідкій фазі. Цей метод застосовують для концентрування речовин, які володіють достатньою розчинністю у воді при низьких температурах, і в особливості гідрофільних речовин, важко видобутих з води іншими методами. До переваг цього методу відносяться:

- незначні втрати летких сполук;

- відсутність забруднення застосовуваними реактивами;

- значно менша небезпека зміни компонентного складу досліджуваної води внаслідок протікання будь-яких перетворень визначуваних речовин.

Основними факторами, що визначають ефективність процесу виморожування, є швидкість наростання льоду, можливість відводу речовин із зони розчину, та структура одержуваного льоду.

Можливі різні варіанти проведення процесу, з яких найчастіше використовують наступні:

1) в аналізовану воду поміщають в конусоподібний посуд, який розширюється догори. Виморожують основну масу води в морозильній камері при температурі -120 ºС або у бані з охолоджуючою сумішшю. Спосіб дуже простий, однак тут практично немає можливості впливати на параметри, що визначають ефективність процесу;

2) за Бейкером, досліджувану воду поміщають в круглодонну колбу, ємність якої повинна в 4-5 разів перевищувати обсяг проби. Колбу з пробою занурюють під кутом 600º в охолоджуючу суміш з температурою -120 ºС і обертають з частотою 80 обертів/хв. При необхідності можна варіювати температуру виморожування і частоту обертання, впливаючи таким чином на швидкість намерзання льоду і швидкість відділення від поверхні льоду шару води, більш концентрованого ніж інший розчин. Виморожування за Бейкером проводять до замерзання приблизно 9/10 розчину. Холодоагентами можуть бути сольовий розчин, феноли, рідкий аміак;

3) оригінальним варіантом виморожування є так званий метод спрямованої кристалізації. Він здійснюється на спеціальній установці, що забезпечує поступове занурення пробірок з досліджуваною водою в охолоджуючу суміш при постійному і досить інтенсивному перемішуванні рідкої фази біля кордону лід-вода. Наростання кристалу льоду тут відбувається знизу вгору. Метод дозволяє максимально варіювати умови експерименту і впливати таким чином на ефективність процесу.

Суттєвим обмеженням методу виморожування є різке падіння ефективності при аналізі систем з високим сольовим фоном. При цьому отримують тільки 10-12-кратне збагачення. Зменшення ефективності концентрування спостерігається при цьому в явній мірі для всіх компонентів розчину. Воно пов'язане з порушенням структури льоду і захопленням вже сконцентрованої фази замерзаючими кристалами.

***Співосадження*** є одним з найефективніших методів концентрування при визначенні неорганічних речовин. Таким способом часто виділяють дуже малі (слідові) кількості визначуваного металу з великого обсягу стічної води. Для цього вводять в достатній кількості сіль іншого металу (макрокомпонент, носій, колектор) і осаджують цей метал підходящим реагентом. Утворений осад захоплює із собою і мікрокомпоненти - визначуваний метал, у подальшому його розчиняють у можливо меншому об’ємі необхідного розчинника і аналізують отриманий концентрат. Методом співосадження можна досягти підвищення концентрації в десятки тисяч разів.

Одним з найважливіших методів, застосовуваних для концентрування неорганічних і органічних речовин, є ***екстракція.*** Найбільш часто використовується при аналізі води ***рідинно-рідинна екстракція***, яка проводиться струшуванням аналізованого зразка з органічним розчином в ділильної воронці або автоматично, при використанні екстрактора безперервної дії. Залежно від умов проведення процесу екстракти можуть містити мало леткі забруднювачі середньої і малої полярності (універсальна екстракція мало летких сполук), кислоти або основи (селективна екстракція при відповідних значеннях рН).

Недоліки методу рідинно-рідинної екстракції:

- процес екстрагування може віднімати багато часу;

- найчастіше використовуються токсичні розчинники;

- поділ органічної і водної фаз часто забруднено утворенням стійкої емульсії (особливо у ручній екстракції).

Зазвичай обсяг одержуваного екстракту досить великий, тому в деяких випадках (наприклад, при використанні для аналізу води хроматографічних методів) необхідна додаткова операція - випарювання і концентрування.

Вимоги до застосування у методі екстракції екстрагента:

- екстрагент повинен володіти хорошою здатністю виділяти одну речовину, яка визначається, або групу речовин;

- він повинен відрізнятися малою розчинністю у воді;

- бажано, щоб екстрагент мав досить високу температуру кипіння (не нижче 50 °С);

- густина екстрагента повинна якомога більше відрізнятися від густини аналізованого розчину;

- екстрагент не повинен взаємодіяти з компонентами аналізованого розчину;

- він повинен бути чистим і легко регенеруватися в лабораторних умовах.

При виборі найбільш підходящого екстрагента використовують довідкові дані за коефіцієнтами розподілу, по розчинності сполук у воді і в різних органічних розчинниках. Можна також орієнтуватися на хімічну спорідненість екстрагуючої речовини і екстрагента.

Останнім часом широко використовується також ***твердофазна екстракція***, яка заснована на поділі і концентруванні в результаті сорбційних або іонообмінних процесів. Цей спосіб придатний для вилучення з води сполук як малої і середньої, так і високої полярності (залежно від характеристик використовуваного сорбенту). Проби великого обсягу можуть бути оброблені з використанням досить малих кількостей твердої фази, що в свою чергу вимагає малого об'єму розчинника для подальшої десорбції сконцентрованих сполук. Це знімає необхідність додаткового випарювання і істотно зменшує ризик забруднення зразка. Метод є значно більш експресним в порівнянні з класичними методами виділення та концентрування.

Залежно від об'єму проби води і характеру аналізованої речовини процес може бути проведений або на картриджі (патроні, заповненому сорбентом), або на мембранних дисках. Застосування високоефективних картриджів часто дозволяє проводити повне виділення великої кількості забруднювачів. Процес легко автоматизувати.

Особливо вдалим є застосування методу твердофазної екстракції для виділення і концентрування полярних речовин. Забруднювачі уловлюють і попередньо концентрують на пористих синтетичних сорбентах, які називаються смолами (наприклад, амберліт-ХАД), які потім висушують, промивають дихлорметаном і отриманий елюат використовують для аналізу (при необхідності концентрують його). Елюювання розчинником іноді замінюють термічною десорбцією, при цьому забезпечується найбільш високий ступінь збагачення проби. Обмеження методу пов'язано з недостатньо високою термічною стабільністю полімерних сорбентів, що істотно звужує область його застосування.

Ще одним методом виділення і одночасного концентрування є ***продувка з подальшим уловлюванням***. Цей метод використовують головним чином для аналізу неполярних летючих органічних сполук перед їх хроматографічним визначенням. Інертний газ, що продувають через пробу води захоплює леткі органічні сполуки, які потім уловлюються на адсорбентах: тенакс, активоване вугілля або конденсують у кріогенній пастці. Пастка з адсорбентом зазвичай вбудована в десорбційну камеру, забезпечену потужним нагрівальним пристроєм, який забезпечує десорбцію сконцентрованих речовин. Ця методика має істотні переваги, оскільки дозволяє виділити "чисту" пробу з брудної води.

При визначенні летких речовин, з метою концентрування, можна використовувати ***парофазний аналіз***. Його застосовують у двох варіантах: статичному та динамічному. У статичному варіанті пробу води вміщують у спеціальну посудину, щільно закривають і термостатують для того, щоб перевести летючі компоненти у газову фазу. Аналіз отриманої газової фази проводять за допомогою методу хроматографії з використанням насадок або капілярних колонок. Проба відбирається після встановлення рівноваги між газовою і рідкою фазою.

Для збільшення чутливості застосовують динамічний варіант парофазного аналізу. У цьому випадку фазова рівновага постійно зрушується внаслідок продувки посудини із зразком інертним газом. Компоненти, що видуваються, збирають на адсорбенті (наприклад, на тенакс) або вловлюють у кріогенній пастці й після десорбції вводять в газовий хроматограф. Статичний варіант парофазного аналізу дозволяє визначати леткі домішки на рівні мкг/мл, динамічний - на рівні мкг/л. Попередня обробка проби (висолювання домішок сульфатом натрію або зміна рН проби) часто збільшує чутливість і відтворюваність результатів аналізу.

***Завдання для самоконтролю***

1. Назвіть типи природних вод та охарактеризуйте їх.
2. Яка вода є кращим провідником електричного струму – дощова, чи річкова? Відповідь обґрунтуйте.
3. Які домішки є у природній воді?
4. Розташуйте домішки у воді за ступенями зростання їх розмірів.
5. Назвіть ступені водопідготовки та охарактеризуйте їх.
6. Назвіть вимоги до питної води.
7. Охарактеризуйте води, які використовуються для промислових потреб.
8. Поясніть, що таке твердість води. Чим вона зумовлена?
9. Охарактеризуйте види твердості та засоби її визначення.
10. Назвіть показники контролю якості (ПКЯ) води: засоби визначення, одиниці вимірювання.
11. **АНАЛІЗ ВОДИ**

**11.1 Твердість води**

Твердістю називають властивість води, зумовлену наявністю в ній розчинних солей кальцію та магнію. Твердістьводи коливається у широких межах. Існує чимало типів класифікації води за ступенем її твердості.

***Загальна твердість***. Визначається сумарною концентрацією іонів кальцію та магнію, являє собою суму карбонатної (тимчасової) та некарбонатної (постійної) твердості.

***Карбонатна твердість.*** Обумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів і карбонатів (при рН › 8,3) кальцію та магнію. Цей тип твердості майже повністю усувається під час кип’ятіння води й тому називається тимчасовою твердістю. При нагріванні води гідрокарбонати розпадаються з утворенням вугільної кислоти й випаданням в осад карбонату кальцію та гідроксиду магнію.

***Некарбонатна твердість***. Обумовлена наявністю кальцієвих та магнієвих солей сильних кислот (сірчаної, азотної та соляної) при кип’ятінні не усувається (постійна твердість).

**Одиниці виміру твердості води**

У світовій практиці застосовується декілька одиниць твердості, усі вони певною мірою є співвідносними.

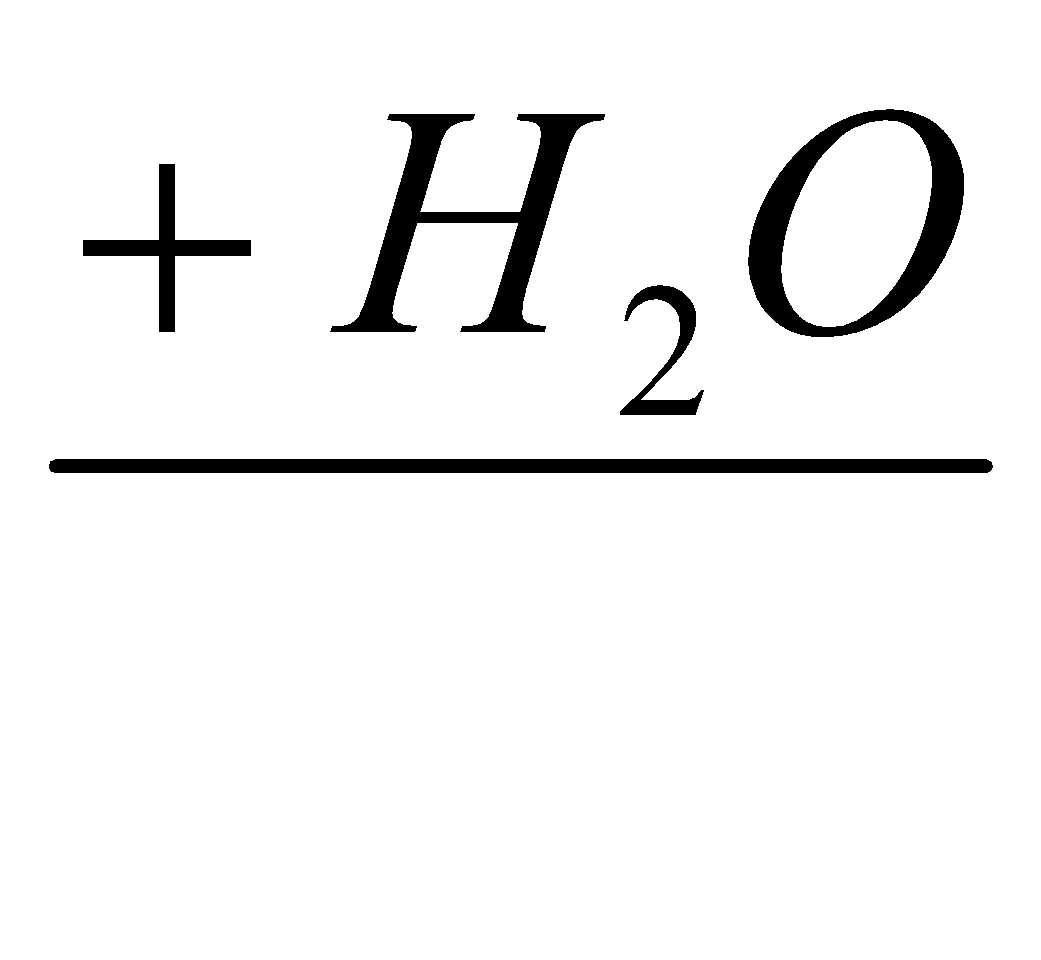
Один моль на кубічний метр відповідає масовій концентрації еквівалентів іонів кальцію (1/2 Са2+) 20,04 г/м3 та іонів магнію (1/2 Мg2+)12,153 г/м3.

Числове значення твердості, виражене в молях на кубічний метр, дорівнює числовому значенню твердості, вираженому в міліграм – еквівалентах на літр (або кубічний дециметр), тобто: 1 моль/м3 = 1 моль/л = 1мг-екв/л = 1 мг-екв/дм3).

Крім того, у зарубіжних країнах широко застосовується такі одиниці твердості, як німецький градус (dо, dH), французький градус ( fо), американський градус, ррт СаСО3.

**Визначення загальної твердості води**

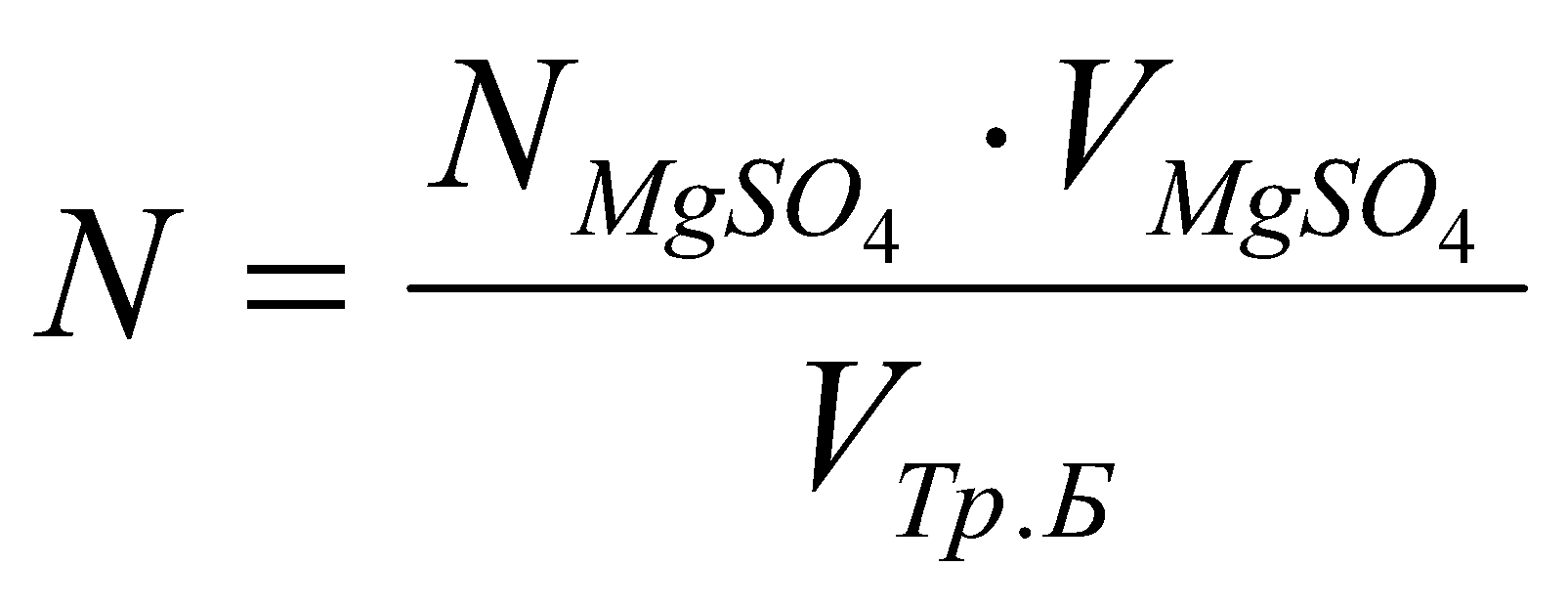
1. Приготування: пробу (100 мл) води фільтрують
2. Визначення концентрації трилону Б:

10 мл 0,05 н МgSO4  до 100 мл

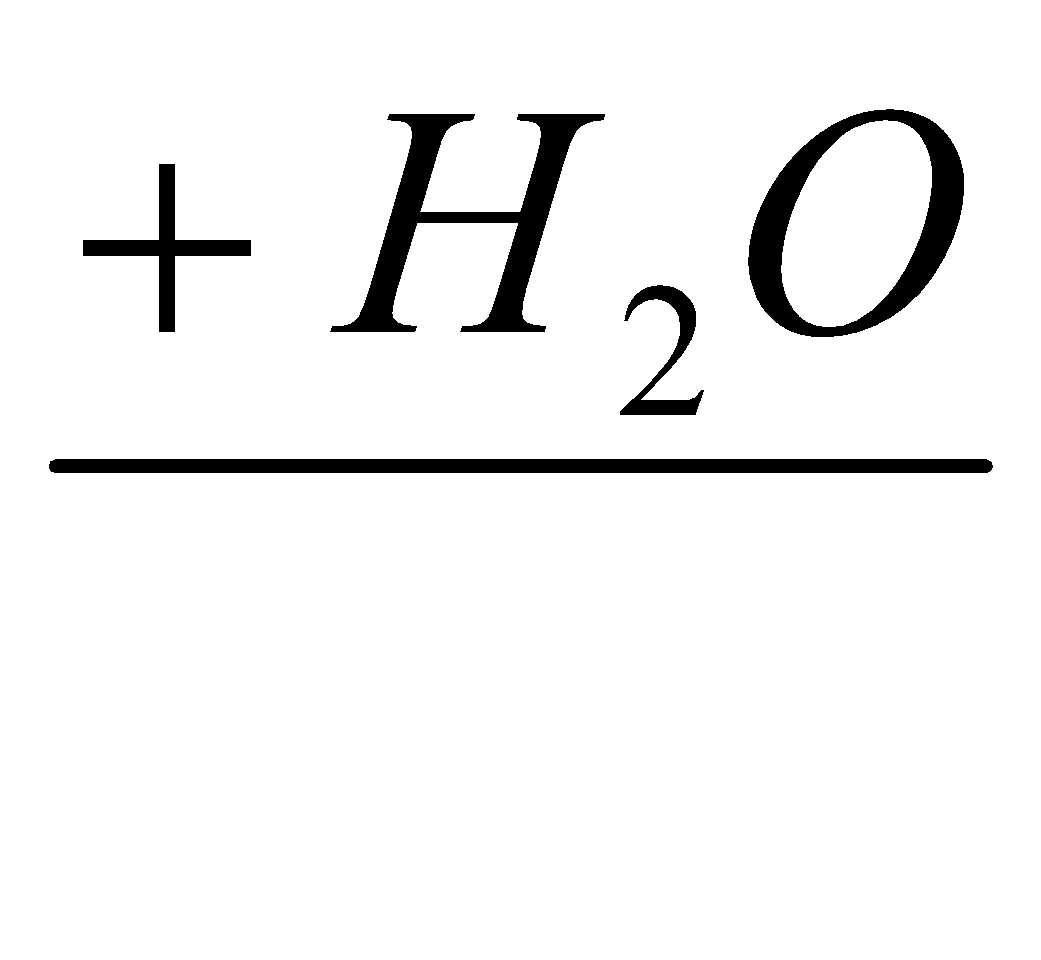
5 мл буферного розчину

щіпку індикатора хромоген чорного

Титруємо трилоном Б до зміни забарвлення (винно-червоне →синьо-зелене)



3) Визначення загальної твердості:

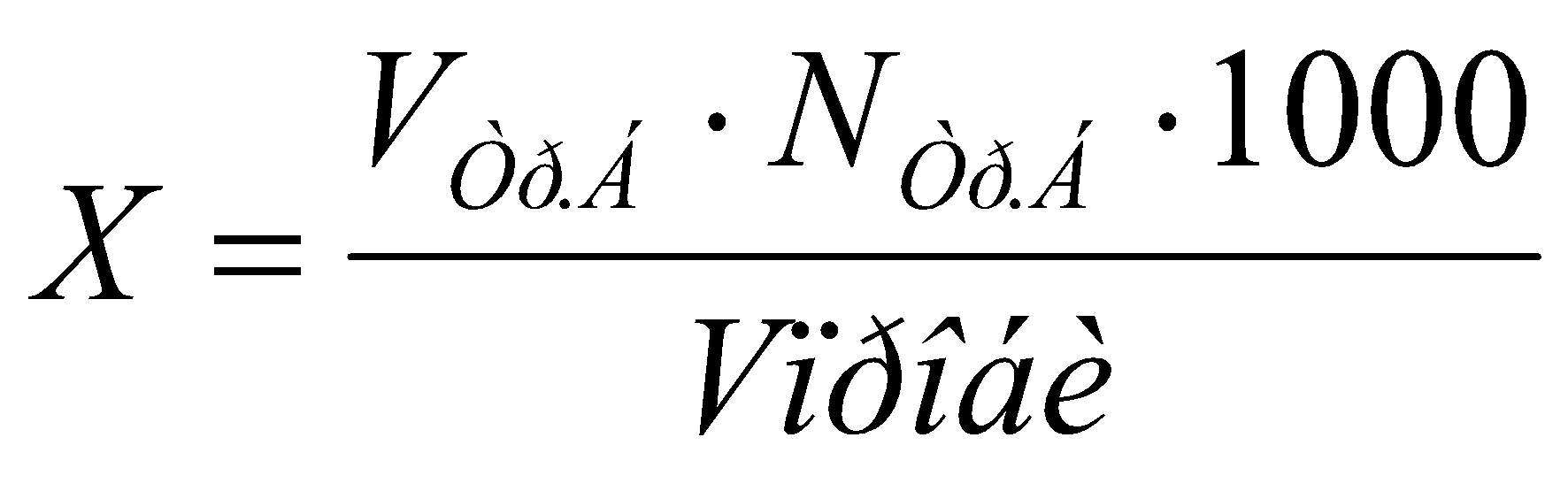
10 мл проби  до 100 мл

5 мл буферного розчину

щіпку індикатора хромоген чорного

Титруємо трилоном Б до зміни забарвлення (винно-червоне →синьо-зелене)

4) розрахунок загальної твердості проводять за формулою:



***Завдання для самоконтролю та задачі***

1. Що таке твердість води?
2. Види твердості води.
3. Усунення твердості води, його необхідність?
4. Способи пом’якшення води.
5. Чому неможна усунути повністю карбонатну твердість води?
6. Які ви знаєте різновиди карбонатної твердість води? Як їх визначають? Назвіть метод титрування, індикатори, зміну забарвлення у кінцевій точці титрування.
7. Назвіть межі різної твердості води.
8. У яких одиницях вимірюють твердість води?
9. Якими методами і в яких умовах визначають загальну твердість води?
10. Охарактеризуйте комплексонометричне визначення загальної твердості води.
11. Запишіть розрахункові формули для визначення різних видів твердості.
12. Яку масу металічного цинку (99,99% ) слід взяти для приготування100 мл розчину, щоб на титрування 20,00 мл цього розчину було витрачено20,00 мл 0,2000 М розчину ЕДТА? (1,31 г)
13. Розчин досліджуваної проби розвели водою до 100 мл. На титрування 20,00 мл аліквоти з еріохром чорним Т було витрачено18,45 мл 0,01020 М розчину ЕДТА, а на титрування такої ж аліквоти з мурексидом витрачено8,22 мл розчину ЕДТА. Яка маса Ca і Mg міститься у досліджуваній пробі? (0,0168 г Ca; 0,0127 г Mg)

***Тести для самоконтролю***

**1. Для визначення загальної твердості води використовують:**

а) меркуріметричне титрування;

б) метод Фаянса;

в) йодометричне титрування;

г) комплексонометричне титрування;

д) перманганатометричне титрування.

**2. Кількісний вміст кальцій (ІІ) хлориду визначають методом прямого комплексонометричного титрування. Вибрати індикатор для фіксування точки еквівалентності:**

а) фенолфталеїн;

б) крохмаль;

в) еозин;

г) метиловий червоний;

д) еріохром чорний Т.

**3. Титрант методу комплексонометрії – розчин трилону Б, утворює з катіонами металів, незалежно від їх валентності комплексні сполуки у співвідношенні:**

а) 1 : 2;

б) 3 : 1;

в) 1 : 3;

г) 1 : 1;

д) 2 : 1.

**4. Для кількісного визначення лікарського препарату необхідно приготувати титрант трилон Б приблизної концентрації з подальшою стандартизацією. Указати, розчин якої сполуки використовують у якості стандартного:**

а) натрій оксалат;

б) натрій сульфат;

в) щавлеву кислоту;

г) цинк (ІІ) сульфат;

д) хлоридну кислоту.

**5. Комплексонометричним методом аналізу можна визначити іони:**

а) Ag+;

б) Na+;

в) K+;

г) Zn2+;

д) H+.

**6. При визначенні загальної твердості води застосовується металохромний індикатор еріохром чорний Т. Указати метод титриметричного аналізу, яким проводять визначення:**

а) броматометрія;

б) аргентометрія;

в) перманганатометрія;

г) комплексонометрія;

д) дихроматометрія.

**7. При проведенні кількісного визначення сполук комплексонометричним методом використовують:**

а) редокс-індикатори;

б) металохромні індикатори;

в) рН-індикатори;

г) специфічні індикатори;

д) адсорбційні індикатори.

**8. Комплексонометричне титрування застосовують для контролю твердості води. Загальну твердість води визначають прямим титруванням стандартним розчином трилону Б у присутності індикатора:**

а) дифенілкарбазону;

б) калій хромату;

в) флюоресцеїну;

г) еріохрому чорного Т;

д) метилоранжу.

**9. Указати спосіб титрування, який використовують для комплексонометричного визначення загальної твердості води:**

а) пряме;

б) зворотне;

в) замісникове;

г) перманганатометричне;

д) алкаліметричне.

**10. У методах титриметричного аналізу використовують реакції окиснення-відновлення, комплексоутворен-ня, осадження та нейтралізації. Визначити, яка реакція лежить в основі комплексонометричного визначення загальної твердості води:**

а) окиснення-відновлення;

б) осадження;

в) комплексоутворення;

г) кислотно-основної взаємодії;

д) гідролізу.

**11. Указати, у якому співвідношенні реагує трилон Б з катіонами Al3+ при комплексонометричному визначенні:**

а) 2 : 1;

б) 1 : 2;

в) 1 : 3;

г) 1 : 1;

д) 2 : 3.

**12. При комплексонометричному визначенні багатьох неорганічних лікарських засобів, що містять метали, використовують розчин динатрій етилендіамінтетраацетату (трилон Б), який утворює стійкі хелатні сполуки з катіонами металів. Указати, до якого типу лігандів належить трилон Б:**

а) полідентатні;

б) бідентатні;

в) монодентатні;

г) тридентатні;

д) дидентатні.

**13. Вміст магній (ІІ) сульфату в лікарському засобі визначають методом комплексонометричного титрування. Указати, який індикатор необхідно вибрати для фіксування кінцевої точки титрування:**

а) метилоранж;

б) дифенілкарбазон;

в) еріохром чорний Т;

г) фенолфталеїн;

д) еозин.

**14. У методі комплексонометрії у якості титранту використовують:**

а) сульфатну кислоту;

б) калій дихромат;

в) натрій тіосульфат;

г) трилон Б;

д) аргентум нітрат.

**15. Указати, який буферний розчин використовують при проведенні комплексонометричного титрування:**

а) ацетатний;

б) фосфатний;

в) амоніачний;

г) карбонатний;

д) форміатний.

**16. Для визначення загальної твердості води використовують металохромний індикатор еріохром чорний Т. Указати колір розчину у кінцевій точці титрування:**

а) чорний;

б) червоний;

в) синій;

г) рожевий;

д) фіолетовий.

**11.2 Визначення вмісту хлоридів**

Внаслідок великої розчинності хлоридів йон хлору присутній майже у всіх водах. Найбільшу розчинність мають магній хлорид (545 г/л) та натрій хлорид (360 г/л).

Наявність великих кількостей хлоридів у воді може бути викликане вимиванням солей з ґрунту або попаданням у воду господарсько-побутових стоків. Якщо у водоймище потрапили стічні води, то поряд з підвищенням в ній йонів хлору спостерігається присутність аміаку, нітриту, підвищуються окисненість, хлороємність та інші показники, що свідчать про це забруднення

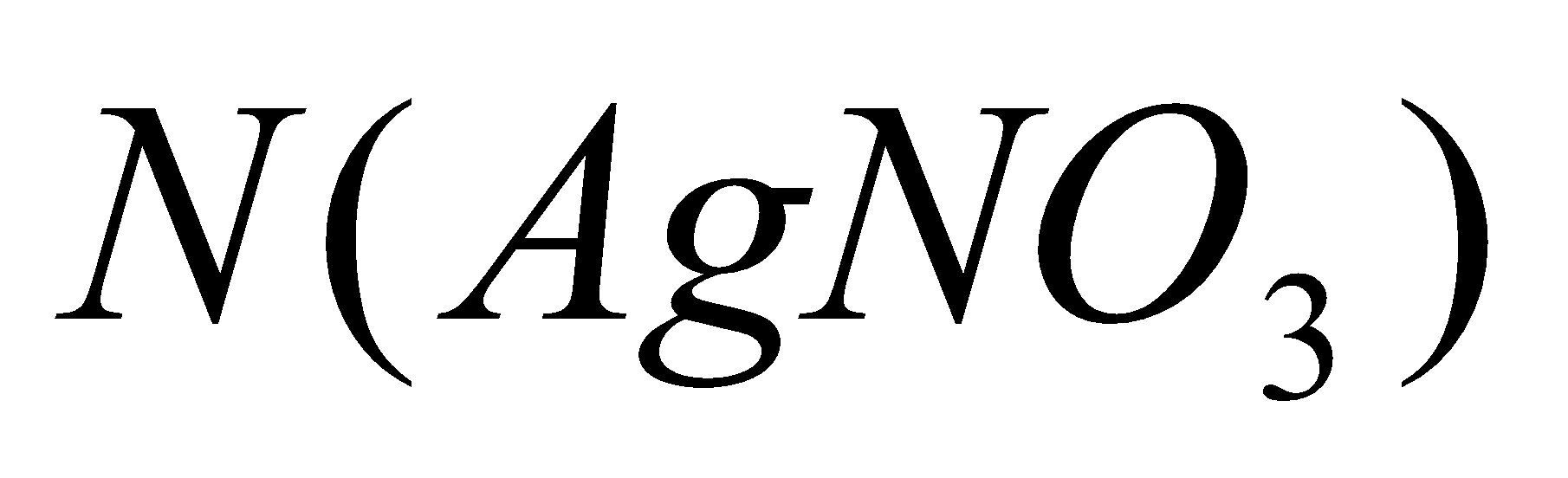
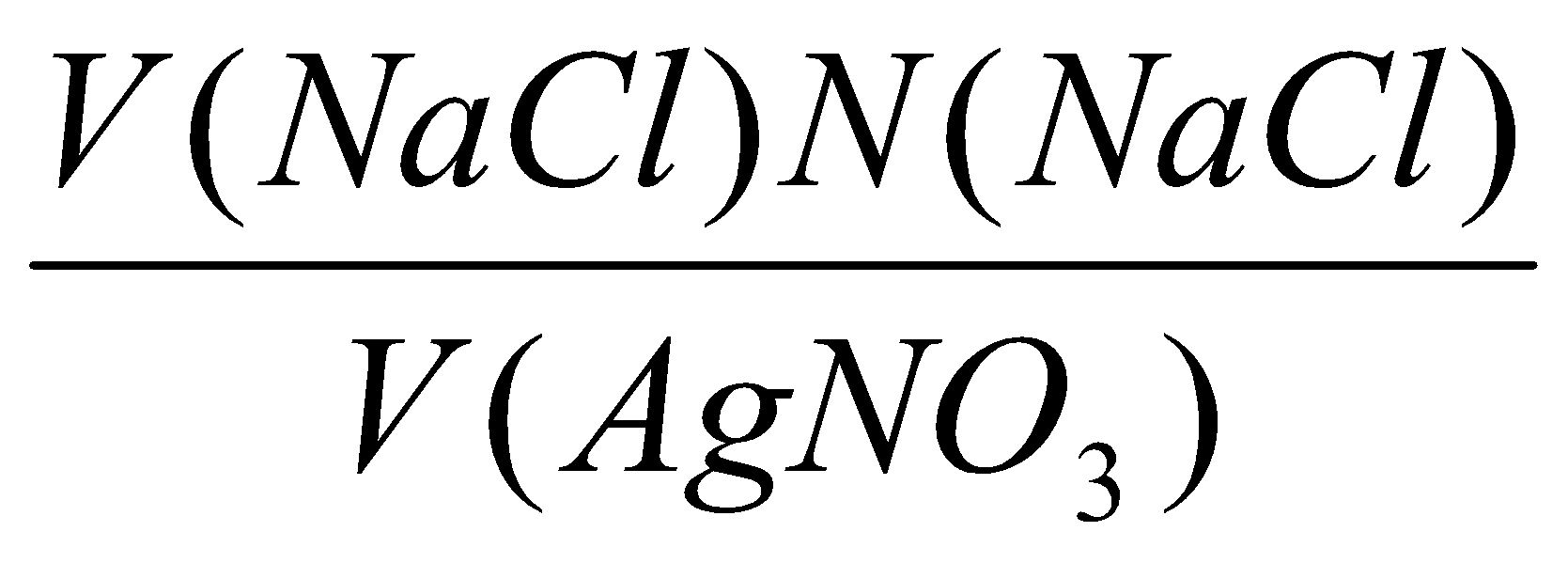
**Визначення хлоридів Cl-**

**1.Установка титра AgNO3**:

10 мл NaCl 0,05н

1 мл KCrO4 5%

титруємо 0,02 н AgNO3  (перехід лимонно-жовтого → жовто-рожеве забарвлення)

= 

1. **Вміст хлоридів у холостій пробі:**
2. холостий дослід

10 мл бідистиляту

1 мл KCrO4 5%

титруємо 0,02 н AgNO3  (перехід лимонно-жовтого → жовто-рожеве забарвлення)

в = V(AgNO3)

1. **Вміст хлоридів у пробах:**

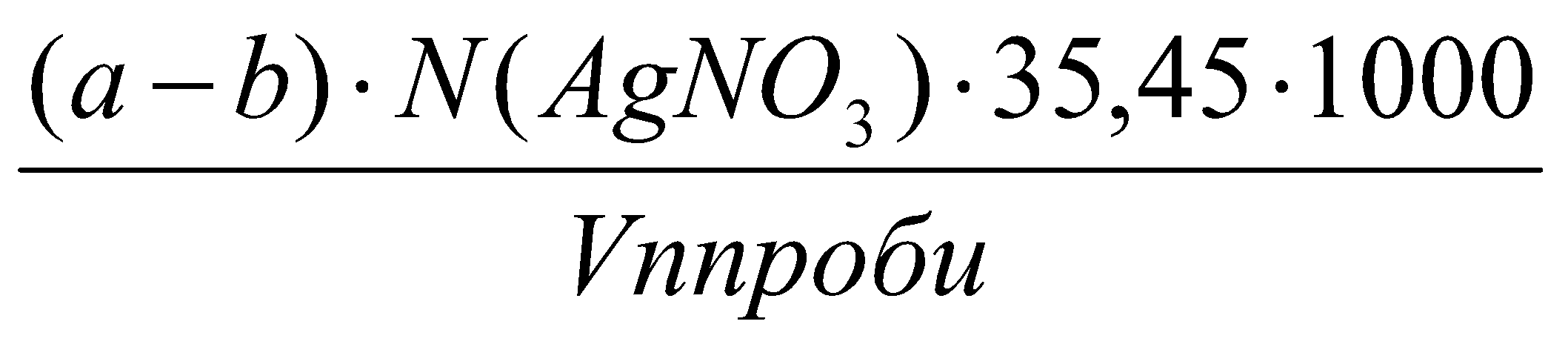
10 мл проби води

1 мл KCrO4 5%

титруємо 0,02 н AgNO3  (перехід лимонно-жовтого → жовто-рожеве забарвлення)

а = V(AgNO3)

**Розрахунок вмісту хлоридів за формулою:**

ХСl = 

ХCl – вміст хлорид-іонів (мг/л),

а – об’єм AgNO3 витрачений на титрування проби води (мл),

в - об’єм AgNO3 витрачений на титрування холостої проби (мл),

N – нормальність титру AgNO3 (н),

V – об’єм проби води, взятої для визначення (мл).

***Завдання для самоконтролю та задачі***

1. Як знезаражують воду?
2. Які компоненти з’являються у воді після хлорування?
3. Запишіть хімізм утворення хлорного вапна.
4. Запишіть реакції, які відбуваються при йодометричному визначенні «активного» залишкового хлору.
5. Яким засобом проводять йодометричне титрування?
6. Як змінюється колір поблизу точки еквівалентності?
7. Поясніть особливості застосування індикатора.
8. Як визначають присутність у пробі води Cl-іонів?
9. Запишіть відповідні реакції визначення Cl-іонів методом Мора.
10. Як фіксується точка еквівалентності у методі Мора?
11. Дайте порівняльну характеристику методам Мора та Фольгарда.
12. Порівняйте метод Мора та меркурометричне титрування Cl-іонів у воді.
13. На титрування розчину проби води затрачено 10,53мл розчину нітрату срібла. ТAgNO3/Сl= 0,003580. Скільки хлору містилося у розчині?
14. Приготували 0,05 н розчин AgNO3. Точна концентрація , встановлена шляхом титрування, 0,0485н. Обчисліть поправковий коефіцієнт Кр.
15. Скільки грамів КCl міститься в 100 мл розчину, якщо на титрування 10 мл його витрачено 11,33 мл 0,105н розчину AgNO3?

***Тести для самоконтролю***

**1. Указати робочий розчин (титрант), який використовують у методі Мора:**

а) 0,1 н K2Cr2O7;

б) 0,1 н Hg(NO3)2;

в) 0,1 н AgNO3;

г) 0,05 н Fe(NO3)3;

д) 2 н NaOH.

**2. Указати метод, яким здійснюється визначення натрій та калій хлоридів у медичних препаратах і біологічних рідинах:**

а) алкаліметрія;

б) ацидиметрія;

в) комплексонометрія;

г) аргентометрія (метод Мора);

д) редоксиметрія.

**3. У методі Фольгарда використовують вторинний стандартний розчин калій тіоціанату, який стандартизують розчином:**

а) ферум (ІІ) сульфату;

б) сульфатної кислоти;

в) аргентум нітрату;

г) хлоридної кислоти;

д) купрум (ІІ) нітрату.

**4. Указати розчин речовини, якою можна визначити наявність хлорид-іонів у питній воді:**

а) NaOH;

б) J2;

в) KBrO3;

г) AgNO3;

д) NH4OH.

**5. Указати титранти осаджувального титрування в методі Фольгарда:**

а) KMnO4, KBrO3;

б) H2SO4, NaOH;

в) Na2S2O3, KJ;

г) AgNO3, NH4SCN;

д) HClO4, KOH.

**6. Галогенід-іони визначають за методом Фольгарда способом:**

а) прямого титрування;

б) зворотного титрування;

в) комплексонометрії;

г) титрування замісника;

д) алкаліметрії.

**7. Для визначення масової частки трийодометану (йодоформу) в лікарській субстанції застосовують метод роданометричного титрування (спосіб зворотного титрування). У якості титранту використовують розчин амо-ній тіоціанату. Стандартизацію розчину амоній тіоціанату проводять за стандартним розчином:**

а) натрій гідроксиду;

б) меркурій (ІІ) нітрату;

в) меркурій (І) нітрату;

г) аргентум нітрату;

д) ферум (ІІІ) сульфату.

**8. Для стандартизації титранту аргентум нітрату в методі Мора використовують розчин:**

а) натрій хлориду;

б) натрій карбонату;

в) калій дихромату;

г) натрій тетраборату;

д) натрій оксалату.

**9. Аргентометричне визначення галогенід-іонів методом Мора проводять при відповідному значенні рН:**

а) 4,0–12,0;

б) 6,5–10,3;

в) 0–14,0;

г) 6,5–12,0;

д) 6,5–7,6.

**11.3 Визначення Карбон (IV) оксиду**

Сутність та хімізм: СО2 у воді існує у вільному та зв’язаному станах.

СО2 + Н2О = Н2СО3

газ~99% ~<1%

Визначити СО2 можна титруванням проби води розчином лугу в присутності кислотно–основного індикатора (фенолфталеїну, рН = 9, або тимолового синього, рН = 8). При цьому колір індикатора показує лужну реакцію раніше, ніж закінчується титрування загального СО2. Це пов’язано з тим, що спочатку титрується зв’язаний СО2, який існує у воді в незначній кількості (< 1%): ф-ф

Н2СО3 + ОН- → НСО3- + Н2О

без кольору → рожевий

Взаємодія Н2СО3 з лугом зміщує рівновагу праворуч, але ця реакція як гетерогенна проходить повільно, тому рожевий колір розчину зникає не зразу, а через 0,5- 1 хв. Таке явище при титруванні спостерігається доти, доки весь вільний СО2 не перетвориться у зв’язаний. Таким чином титрування вважається закінченим тоді, коли рожевий колір не зникає 30 сек.

Умови визначення:

Для полегшення фіксації кінця титрування пробу води титрують до кольору, який має розчин – «свідок» (200мл Н2Одист. + фосфатний буфер (КН2РО4 + (NH4)2РО4 з рН = 8,34 + 4 кр. фенол-фталеїну.).

Пробу титрують до появлення стійкого рожевого кольору протягом 3-30 сек.; оскільки СО2 летка домішка, спочатку проводять грубе титрування для визначення приблизної кількості розчину титранту. При точному титруванні швидко додають майже весь знайдений об’єм лугу, потім по краплях титрують до кінцевої точки:

мг/л СО2 = (С(NaOH)∙V(NaOH)∙M(1/Z СО2)∙1000)/Vпр., 1/Z = 1

Наприкінці слід зробити висновок про вміст СО2 в аналізованій пробі.

***Тести для самоконтролю***

**1. У якому вигляді СО2 існує у воді:**

а) у вільному – СО2 ;

б) у зв’язаному – Н2СО3;

в) у вільному (СО2) та у зв’язаному (Н2СО3).

**2. СО2 являє собою:**

а) кислотний оксид;

б) лужний оксид;

в) амфотерний оксид.

**3. Вода містить:**

а) більшу частку вільного СО2;

б) більшу частку зв’язаного СО2;

в) рівні частки вільного та зв’язаного СО2.

**4. Титрантом для визначення СО2 у воді є** :

а) розчин лугу;

б) розчин кислоти;

в) розчин йоду.

**5. При додаванні перших крапель титранту з’являється рожеве забарвлення розчину в присутності фенолфталеїну. Це свідчить про те, що:**

а) титрування закінчено;

б) відтитровано вільний СО2;

в) відтитровано зв’язаний СО2.

**6. Титрування в присутності ф/ф проводять доти, доки:**

а) з’явиться рожеве забарвлення розчину;

б) рожеве забарвлення стійке 0,5 – 1хв.:

в) рожеве забарвлення стійке 3хв.

**7. Через те, що СО2 леткий, потрібне:**

а) грубе титрування;

б) точне титрування;

в) грубе титрування та точне титрування.

**8. Титрування проводять:**

а) до слабо-рожевого забарвлення;

б) до інтенсивно рожевого забарвлення;

в) до забарвлення розчину – «свідка».

**9. Розчин – «свідок» використовують:**

а) для підтримання лужного середовища;

б) для правильної фіксації кінця титрування;

в) для виключення втрати СО2 як леткої речовини.

**10. При титруванні проби води, яка вміщує СО2, рівновага**

**СО2 + Н2О → Н2СО3**

а) зміщується праворуч;

б) зміщується ліворуч;

в) не зміщується.

**11.4 Визначення вмісту кисню у воді**

1. Йодометричне визначення вмісту кисню у воді.
2. Визначення окисності води (ХСК).
3. Біохімічне споживання кисню.

Природна вода знаходиться у постійній взаємодії з навколишнім середовищем. О2 газ б/к, б/з, б/с, погано розчинний уводі: при 20℃ в 100 об’ємах води розчиняється ≈ 3 об’єми О2, вміст якого в воді чітко регламентується.

Вміст розчиненого кисню визначають переважно у чистій воді, або у стічних водах після очистки перед спуском у водоймище. Вміст кисню не повинен бути нижчим мінімально допустимої концентрації (МДК): 6 мг/л для риб вищої цінності або 4 мг/л для інших.

Визначення вмісту кисню у стічних водах має значення також для оцінки їх корозійних властивостей.

Вміст розчиненого у воді кисню можна визначити йодометричним методом (С(О2)>0,2-0,3 мг/л) або калориметричним С(О2)<0,2 мг/л.

**Йодометричне визначення О2**

До проби, що аналізують, вводять сіль Mn (II) та луг, при цьому утворюється осад Mn (ОН)2, який окислюється киснем води:

MnCl2 + 2NaOH = Mn(OH)2 + 2NaCl; (1)

Mn(OH)2 + 1/2O2 + H2O = MnO2∙2H2O (2)

Цей осад відновлюється та розчиняється в суміші H2SO4 та KI:

MnO2∙2H2O + 2KI + 2H2SO4 = MnSO4 + K2SO4 + I2+4H2O; (3)

2Na2S2O3 + I2 = Na2S4O6 + 2NaI (4)

інд. Крохмаль змінює колір від синього до безбарвного.

Для аналізу беруть дві проби одного об’єму. У першу послідовно додають розчин солі мангану (ІІ), лужний розчин йодиду, йодату, кислоту.

При цьому в розчині відбуваються реакції 1, 2, 3, а також у цій пробі:

5KI + KIO3 + 6HCl = 3I2 + 6KCl + 3H2O, (5)

Якщо у воді є відновники, то води в кислому середовищі будуть окислювати йодид:

NaNO2 + 2KI + 4HCl = I2 +2NO + 2KCl + 2H2O (6)

За наявністю у воді відновників частина утвореного йоду прореагує з ними. Наприклад:

2Fe(HCO3)2 + I2 + 6HCl = 2FeCl3 + 2HI + 4CO2 + 4H2O

Таким чином, кількість виділеного йоду еквівалентна сумі розчиненого у воді кисню, йодату та окислювачів за винятком витрати частини І2 на взаємодію з відновниками:

[I2]1 = [O2] + [OR] + [IO3-] - [red]

Ці ж реактиви, але у зворотній послідовності, кислота, розчин КІ, ІСІО3, сіль мангану (ІІ), добавляють у другу пробу води. У кислому середовищі реакції 1, 2, 3 не відбувається. Таким чином, кількість виділеного І2 у другій пробі еквівалентна сумі йодату, окислювачів за винятком відновників:

[I2]2 = [OR] + [IO3-] - [red]

Різниця [I2]1 - [І2]2 еквівалента розчиненому у воді О2.

me(O2) = 1O2 - 2MnO2 - 2I2 - 4Na2S2O3∙5H2O

me(v2) = M/4(1/z = 1/4)

**Методика йодометричного визначення кисню**

**у поверхневих водах**

Кисневу склянку ополіскують 2-3 рази і наповнюють досліджуваною водою з батометра за допомогою гумової трубки. Трубка при цьому повинна торкатися дна склянки. Продовжувати наповнення склянки доти, доки не виллється 250-300 мл води. Склянка повинна бути наповнена до країв і не мати у середині на стінках пухирців повітря.

У склянку піпеткою додають 2 мл хлористого марганцю і 2 мл лужного розчину йодистого калію (при цьому необхідно користуватися окремими піпетками для кожного реактиву). Піпетку занурюють до половини склянки і по мірі виливання розчину піднімають догори. Склянку закривають корком, щоб не залишалося пухирців повітря і вміст перемішують.

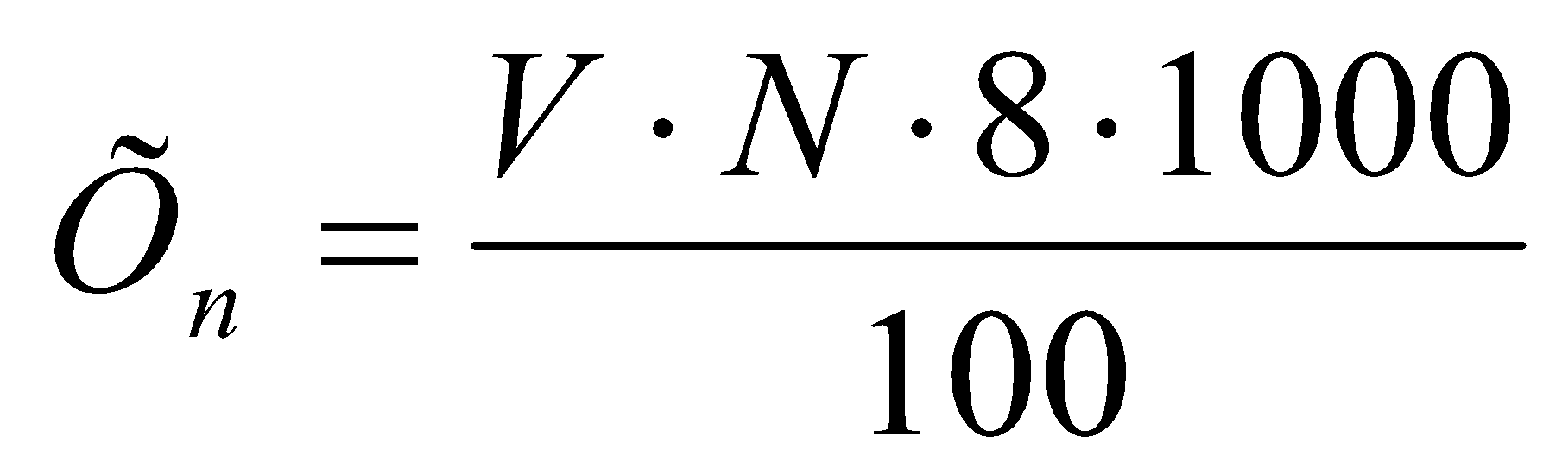
Осаду, що утворився, дають відстоятися не менш 10 хв і не більше доби. Доливають 5 мл розчину H2SO4  Піпетку занурюють до осаду і повільно підіймають догори.

Витиснута зі склянки прозора рідина для аналізу значення не має. Склянку закривають корком і вміст ретельно перемішують. Відбирають піпеткою 100 мл розчину і переносять його в колбу на 250 мл.

Розчин титрують 0,02 н розчином тіосульфату доти, доки він не стане світло-жовтим. Потім додають 1 мл свіжо приготовленого розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

***Обчислення результатів вимірювання***

Вміст розчиненого кисню у (мг О /л) визначають за формулою:



де N – нормальність розчину тіосульфату,

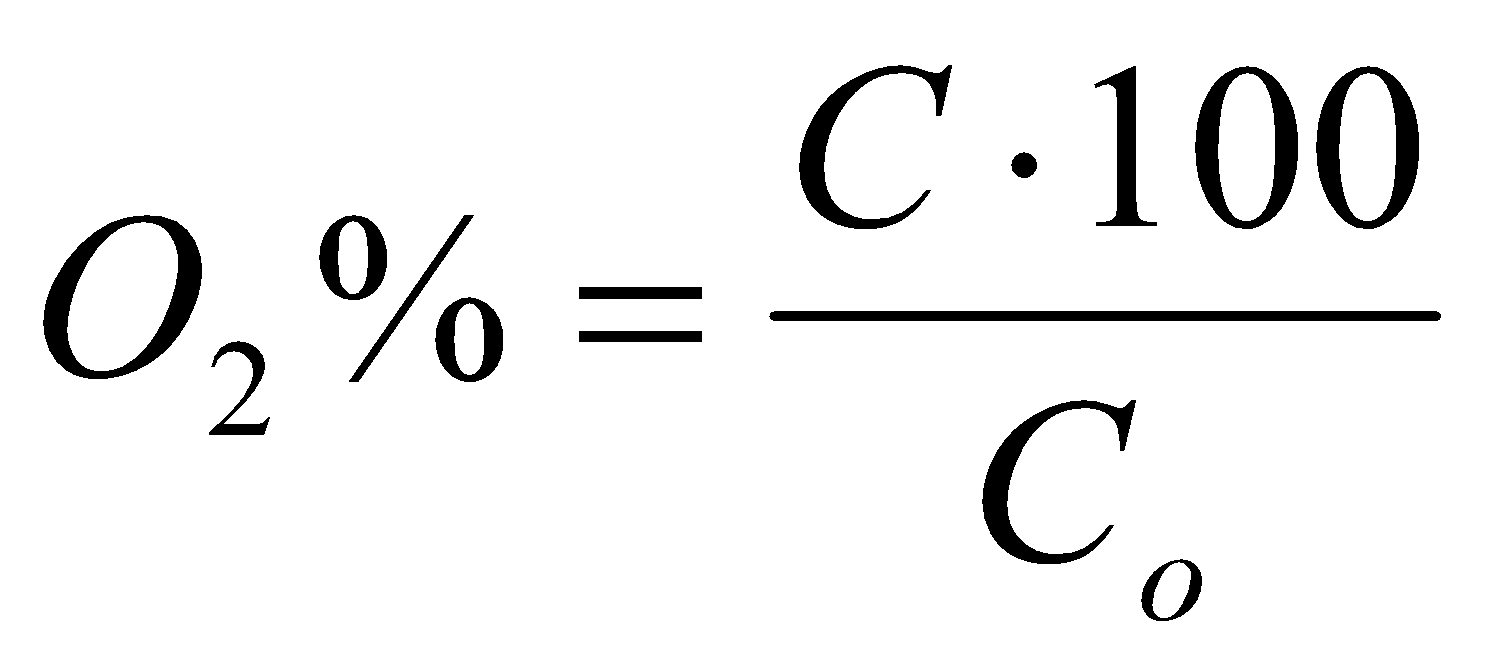
V – кількість мл тіосульфату, витраченого на титрування ,

8 – атомарна маса Оксигену,

1000 – коефіцієнт об’ємного і масового перерахунку одиниць (із грамів у міліграми),

100 – об’єм досліджуваної проби води.

Ступінь насичення води киснем обчислюють за формулою:



де С – концентрація кисню мг/л

Со – нормальна концентрація кисню для температури, виміряної при взятті зразка та атмосферному тиску 760 мм рт. ст.

***Завдання для самоконтролю***

1. Скільки проб готують при визначенні кисню у воді? У чому різниця їх приготування?
2. Напишіть рівняння реакцій, які відбуваються після додавання до води. Яка містить О2, солі Mn2+ та лужного розчину йодиду-йодату. Розставте коефіцієнти.
3. Які реакції відбуваються у кислому середовищі у присутності йодид-йодатної суміші?
4. Як закінчити визначення кисню?
5. Чому дорівнює еквівалентна кількість J2 у І та ІІ пробі (записати рівняння)?
6. Поясніть спосіб титрування, розрахункову формулу.

***Тести для самоконтролю***

**1. При визначенні оксигену у природній воді застосовують метод титриметричного аналізу:**

а) йодометрію;

б) аргентометрію;

в) комплексонометрію;

г) алкаліметрію;

д) меркуріметрію.

**2. Натрій тіосульфат визначають способом прямого йодометричного титрування. У якості індикатора використовують крохмаль. Указати ознаку, за якою визначають кінцеву точку титрування:**

а) поява червоного забарвлення;

б) випадіння білого осаду;

в) поява синього забарвлення;

г) випадіння бурого осаду;

д) знебарвлення розчину.

**3. Для стандартизації титрованого розчину натрій тіосульфату використовують первинний стандарт:**

а) калій перманганат;

б) натрій хлорид;

в) калій дихромат;

г) натрій тетраборат;

д) щавлеву кислоту.

**4. Вміст калій дихромату в розчині визначають йодометричним методом. Указати титрант методу йодометрії при визначенні сильних окисників:**

а) натрій гідроксид;

б) натрій тіосульфат;

в) калій бромат;

г) калій йодид;

д) калій перманганат.

**5. Указати спосіб титрування при стандартизації розчину натрій тіосульфату стандартним розчином калій дихромату:**

а) пряме титрування в лужному середовищі;

б) пряме титрування в сильнокислому середовищі;

в) титрування замісника;

г) зворотне титрування в кислому середовищі;

д) зворотне титрування в лужному середовищі.

**6. Указати редокс-пару, до якої J2/2J– є відновником (*E*0J2/2J– = 0,54 В):**

а) Cl2 + 2ē → 2Cl–, *E*0 = 1,36 В;

б) SO42– + 8Н+ + 6ē → S + 4Н2О, *E*0 = 0,36 В;

в) Sn2+ – 2ē → Sn4+, *E*0 = 0,15 В;

г) 2S2O32– – 2ē → S4O62–, *E*0 = 0,09 В;

д) 2H+ + 2ē → H2, *E*0 = 0,0 В.

**7. Пояснити, чому натрій тіосульфат не можна використовувати у кислому середовищі:**

а) окиснюється до SO42–-іонів;

б) посилюється гідроліз;

в) розкладається з виділенням сульфуру;

г) утворюються S4O62–-іони;

д) рН розчину змінюється в лужний бік.

**8. Йодометричний метод аналізу заснований на використанні окисно-відновних властивостей системи [J3]–/3J–. Указати, які речовини можна визначити способом титрування замісника:**

а) сильні електроліти;

б) сильні відновники;

в) органічні кислоти;

г) сильні окисники;

д) слабкі відновники.

**11.5 Визначення окиснюваності води**

**Хімічне споживання кисню (ХСК)**

Для характеристики кількості органічної речовини, що знаходиться в воді, прийнята величина так званої окислюваності води. Окислюваність води – це кількість міліграмів кисню, що необхідно на окислювання органічної речовини в 1 л води.

Під окиснюваністю води розуміють кількість атомарного Оксигену, необхідного для окиснення всіх відновників у воді. Відновниками можуть бути неорганічні речовини (іони Fe2+, NO2-, H2S та ін.), так і органічні речовини (органічні сульфіди та дисульфіди, фенол, меркаптани і т.д.).

Органічна речовина в природних водах – це продукти рослин і тварин, що населяють водне середовище. Органічна речовина складається головним чином з вуглецю, кисню й водню при дуже малої кількості азоту, фосфору, сірки, калію й деяких інших елементів.

Виділяють наступні градації окислювання річкових вод (мг О2/л):

* дуже мала до 2
* мала 2-5
* середня 5-10
* підвищена 10-20
* висока 20-30
* дуже висока – вище 30

Найбільші значення окислювання властиві річковим водам, які мають багато гумусових речовин.

Виділяють перманганатну окислюваність за окисником перманганатом калію (КМnО4) і біхроматну окислюваність за окисником біхроматом калію (К2Сr2О7).

Експериментально окиснюваність води визначають за допомогою окисників KMnO4, K2Cr2O7.

MnO4- + 8H+  + 5e- = Mn2+ + 4H2O; E° = 1,51 B

Недоліком використання KMnO4 є те, що при t° КMnO4→MnO2 і як каталізатор MnO2 допускає розкладання KMnO4.

Кращі результати досягаються при використанні K2Cr2O7.

Cr2O72- + 14H+ + 6e- = 2Cr3+ + 7H2O; E° = 1,33 B

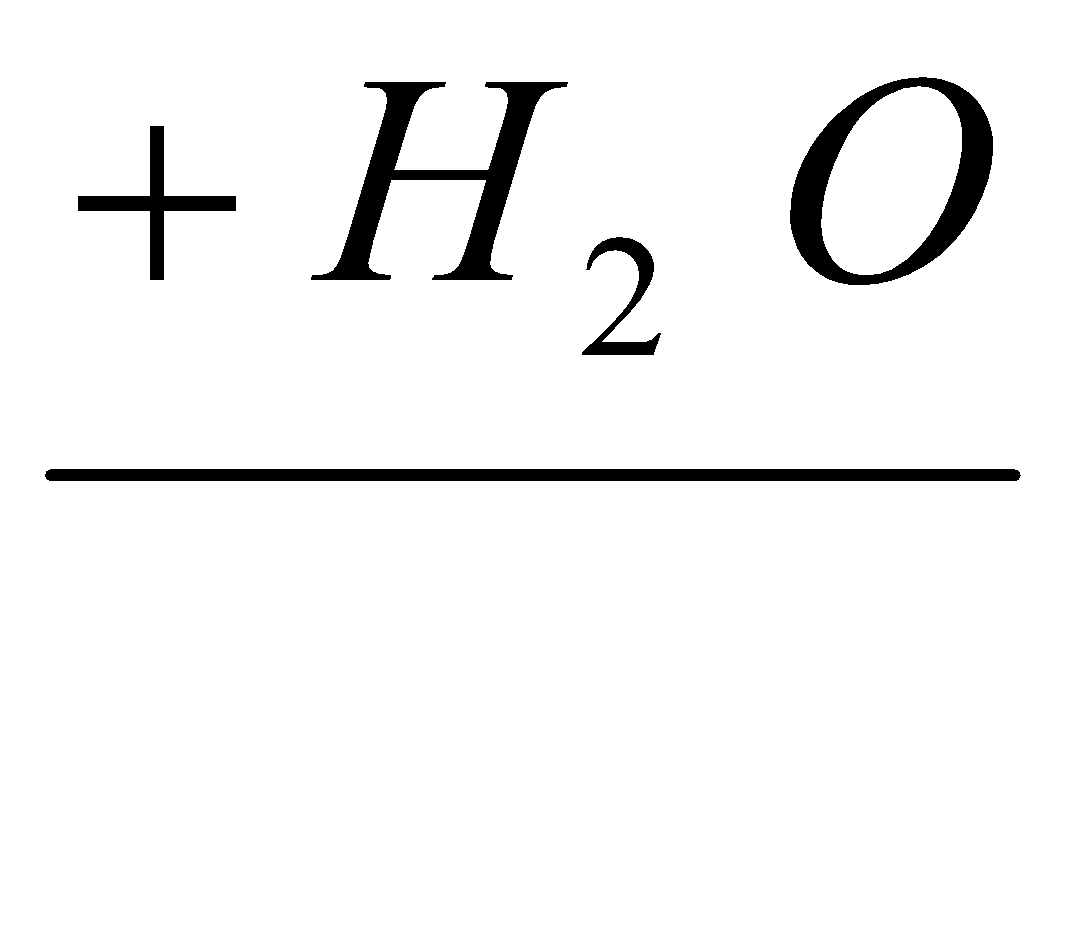
**Методика визначення (ХСК)**

**у поверхневих водах**

Об’єм відібраної проби 500 мл

Хід визначення

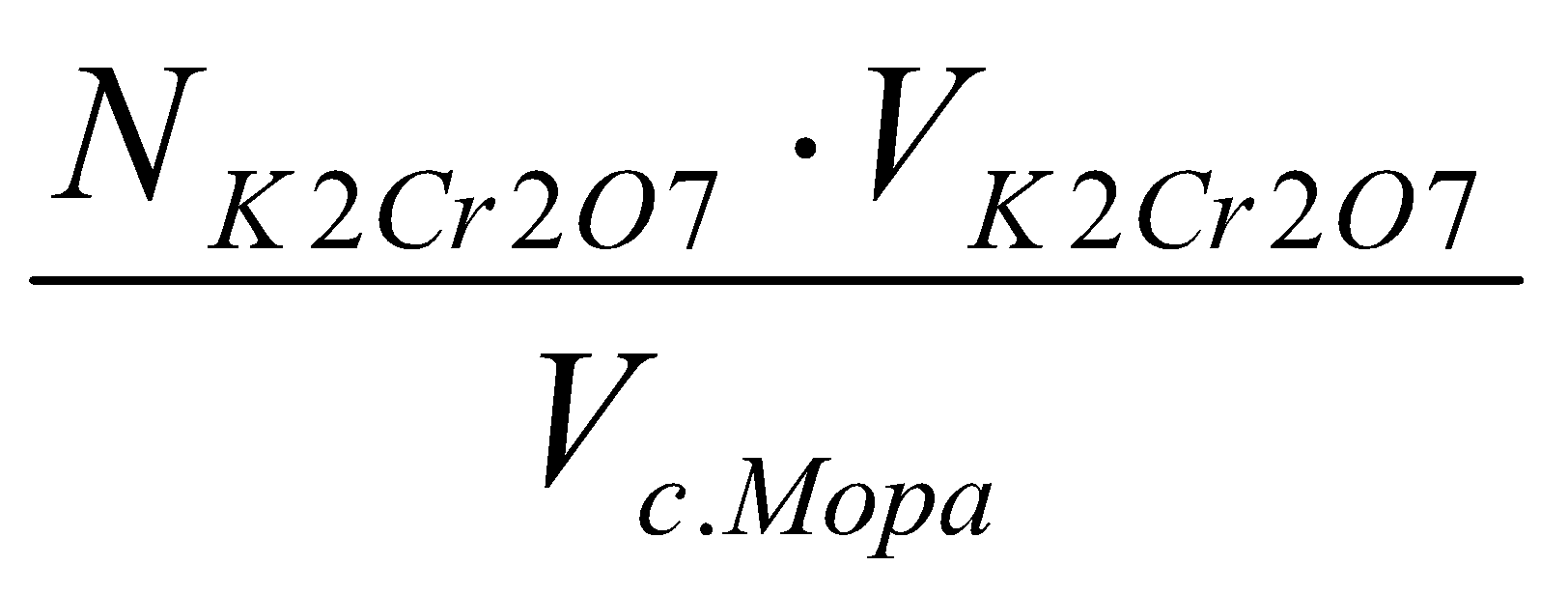
**І. Встановлення концентрації солі Мора**

10 мл 0,25 н розчину К2Сr2О7 до 100 мл

+ 10 мл Н2SO4(конц); охолоджують до кімнатної температури

Титрують розчином солі Мора при додаванні 2-3 крапель фероїну до зміни забарвлення (зелене →червонувато-синє)

Обчислюють нормальність розчину амоній-залізо(ІІ) сірчанокислого (солі Мора):

Nc.Мора= 

***ІІ. Пробу води відстоюють і відбирають верхній прозорий шар***

***ІІІ. Аналіз проби води:***

10 см3 проби

+ 5 см3 0,25 н розчину калію двохромовокислого

+ 0,2 г сульфату ртуті (ІІ)

+ 30 см3 (циліндром) концентрованої сірчаної кислоти

накриваємо лійкою з закритим ватою носиком нагріваємо вище 100о С

охолоджують суміш до кім. температури (2-3 хв.)

додають 100 см3 дист. води

2-3 краплини розчину фероїну

Титрують розчином заліза(ІІ) сірчанокислого до зміни забарвлення індикатора

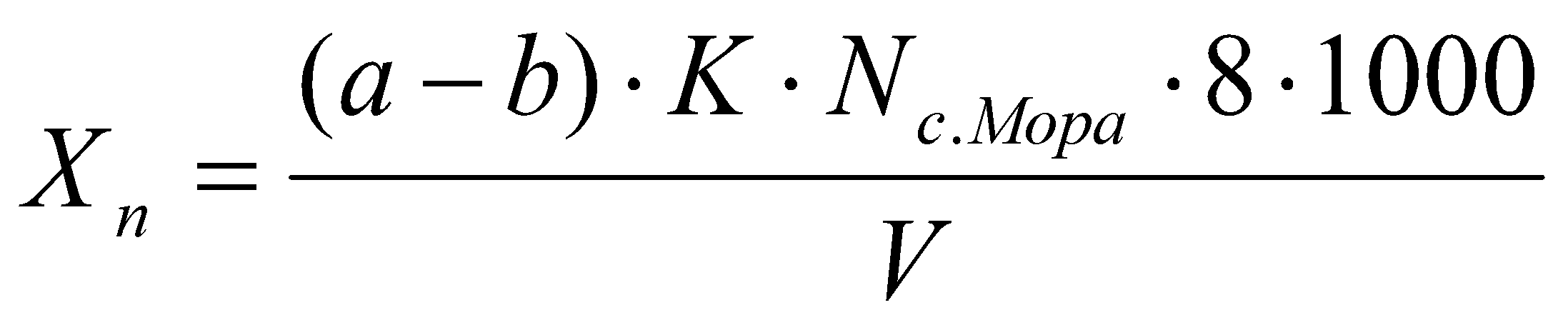
для фероїну – (від зеленого до червонувато-синього )

1. ***Паралельно проводимо контрольний дослід***

***(холоста проба- 10 мл Н2О)***

***V. Обчислення результатів вимірювання***

Величини ХСК поверхневих вод  в мг/дм3 обчислюють за формулою



а- об’єм титрованого розчину амоній-заліза(ІІ) сульфату, що витрачений на холостий дослід, см3

b- об’єм титрованого розчину амоній-заліза(ІІ) сульфату, що витрачений на титрування проби, см3

V- об’єм проби, що взяли для визначення, см3

K- поправка до 0,25М розчину амоній-заліза(ІІ) сульфату, яка дорівнює відношенню дійсної її концентрації до номінальної.

8 – кількість кисню, що еквівалентна 1 молю амонію-заліза(ІІ) сірчанокислого, мг

N – молярна концентрація еквіваленту амонію-заліза(ІІ) сірчанокислого, н

1000 – коефіцієнт об’ємного і масового перерахунку

***Завдання для самоконтролю***

1. Що таке окиснюваність води?
2. Чи можна за значенням ХСК отримати інформацію про вміст органічних сполук у воді? Поясніть.
3. Що розуміють під окисністю води з точки зору аналізу?
4. Які існують методи визначення окиснюваності води?
5. Сутність та хімізм методу, який би ви використали для визначення окиснюваності. Як зміниться забарвлення у точці еквівалентності?
6. Для чого необхідна контрольна проба?
7. Чи можна титрувати KMnO4 щавлевою кислотою (поясніть відповідь з точки зору переходу забарвлення та хімізму).

**Перманганатометричний метод**

Метод заснований на обробці води розчином KMnO4 у кислому середовищі:

2KMnO4 + 3H2SO4 ⇆ 2MnSO4 + 5O°+ H2SO4 + 3H3O+

Утворений атомарний О окиснює органічні та неорганічні відновники, які знаходяться у пробі води. Кількість кисню, яку затрачено на окиснення, визначають за взаємодією надлишку KMnO4 з щавлевою кислотою:

2KMnO4 + 5H2C2O4 + 3H2SO4 = 2MnSO4 + 10СО2 + К2SO4 + 8H2O

***Хід аналізу***

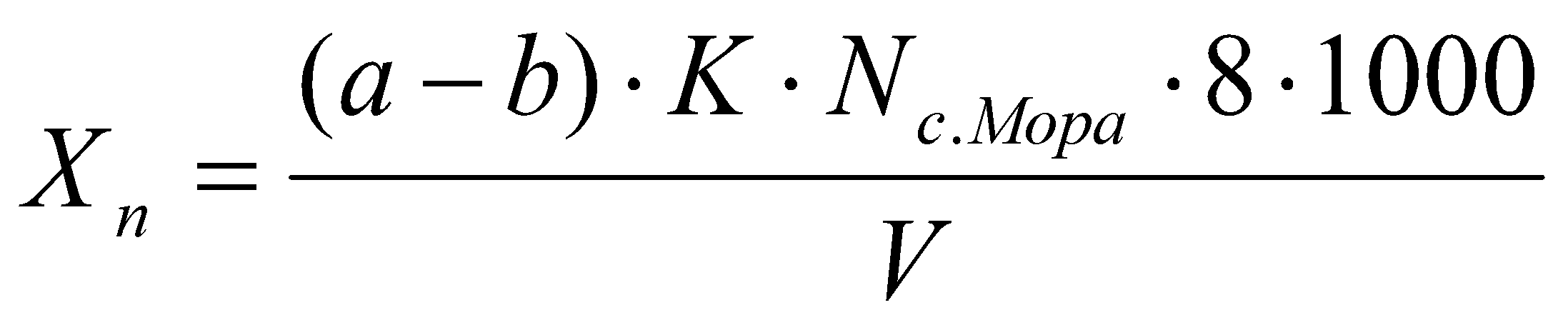
Готують 2 проби – дослідну та контрольну для визначення кількості KMnO4, необхідного для окиснення відновників у дистильованій воді.

До 100 мл досліджуваної проби води додають 2-3 капіляри, додають 5 мл розчину H2SO4 (1:3) і нагрівають. На початку кипіння в пробу додають піпеткою 10 мл 0,01 н розчину KMnO4, закривають колбу пробкою-холодильником і після цього кип’ятять 10 хв.

Якщо під час кипіння рожеве забарвлення в колбі, властиве перманганату, зникає, то визначення треба повторити спочатку, розбавивши досліджувану пробу бідистилятом.

По закінченню кип’ятіння пробу охолоджують, додають 0, 5 г сухого KJ і йод, що виділився, титрують 0,01 н розчином Na2S2O3, поки розчин не набуде солом’яно-жовтого кольору. Потім додають 1 мл крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину. Аналогічно проводять контрольне визначення з 100 мл бідистиляту.

Величина перманганатної окиснюваності Хn у мгО2/л розраховується за формулою:

,

де а- об’єм титрованого розчину тіосульфату, що витрачений на холостий дослід, см3

b- об’єм титрованого розчину тіосульфату, що витрачений на титрування проби, см3

V- об’єм проби, що взяли для визначення, см3

8 – кількість кисню, що еквівалентна 1 молю натрію тіосульфату, мг

N – молярна концентрація еквіваленту тіосульфату, н

1000 – коефіцієнт об’ємного і масового перерахунку

***Тести для самоконтролю***

**1. Вибрати правильну характеристику для титранту калій перманганату:**

а) стійкій декілька років, не розкладається при нагріванні до 100°С, окисні властивості залежать від рН середовища та природи кислоти;

б) нестійкий, розкладання посилюється на світлі, при нагріванні, під дією кислот та лугів, титр встановлюється не одразу;

в) стійкий тривалий час та інертний відносно до дії хлоридної кислоти;

г) малостійкий, оскільки розчинена речовина летка, окиснюється оксигеном повітря, особливо на світлі;

д) стійкий необмежено довго, речовину можна очистити кристалізацією.

**2. Гідроген пероксид Н2О2 визначають методом перманганатометрії у сильнокислому середовищі. Указати кислоту, за допомогою якої можна створювати середовище при перманганатометричному визначенні:**

а) СН3COОH;

б) Н2SO4;

в) НNO3;

г) H3PO4;

д) НСl.

**3. Указати пару речовин, які можна застосовувати для стандартизації 0,1 н розчину KMnO4:**

а) КНС2О4, НСООН;

б) К2СО3, СН3СООН;

в) Na2C2O4, Н2С2О4;

г) СН3СООК, Н2С2О4;

д) Na2C2O4, CH3COOH.

**4.** **Використовуючи значення стандартних окисно-відновних потенціалів напівреакцій відновлення, визначи-ти напівреакцію, у якій сполука мангану є найбільш сильним окисником:**

а) MnO4– + 8H+ + 5ē → Mn2+ + 4H2O, *E*0 = 1,51 В;

б) MnO4– + 4H2O + 3ē → Mn(OH)4 + 4OH–, *E*0 = 0,57 В;

в) MnO4– + ē → MnO42–, *E*0 = 0,54 В;

г) MnO4– + 4H2O + 2ē → Mn(OH)4 + 4OH–, *E*0 = 0,71 В;

д) MnO2 + 4H+ + 2ē → Mn2+ + 2H2O, *E*0 = 1,28 В.

**5. Указати речовину, яку можна визначити методом перманганатометрії способом зворотного титрування:**

а) Na2CO3;

б) H2C2O4;

в) (NH4)2SO4 × FeSO4 × H2O;

г) Na2C2O4;

д) K2Cr2O7.

**6. Указати кислоту, у присутності якої проводять перманганатометричне титрування:**

а) сульфатна;

б) нітратна;

в) хлоридна;

г) оцтова;

д) фосфатна.

**7. Вибрати, як визначають кінцеву точку титрування в методі перманганатометрії:**

а) за допомогою редокс-індикатора дифеніламіну;

б) за допомогою специфічного індикатора ферум (ІІІ) тіоціанату;

в) за допомогою специфічного індикатора крохмалю;

г) за допомогою кислотно-основного індикатора метилового червоного;

д) безіндикаторним методом.

**8. Указати, як визначають кінцеву точку титрування в методі перманганатометрії:**

а) за утворенням комплексної сполуки індикатора з титрантом;

б) за появою забарвлення розчину, зумовленого надлишком титранту;

в) за утворенням малорозчинної сполуки індикатора з титрантом;

г) за утворенням малорозчинної сполуки індикатора з досліджуваною речовиною;

д) за зникненням забарвлення розчину, зумовленого надлишком титранту.

**11.6 Біохімічне споживання кисню ( БСК)**

БСК називається кількість кисню у міліграмах, необхідною для окислення органічних речовин в одному літрі стічної води, які утворюються в аеробних умовах як результат біологічних процесів.

Для визначення БСК аналізовану воду після двогодинного відстоювання розводять дистильованою водою у такій кількості, щоб вміст кисню був достатнім для повного окислення всіх речовин у пробі стічної води.

Після визначення розчиненого кисню в одержаній суміші залишають у закритому посуді на 2, 3, 5, 10 і більше діб, визначаючи вміст кисню після кожного з вищевказаних термінів. Зменшення кисню у воді вказує, скільки його за цей час витрачено на окислення органічних речовин у стічній воді. Ця кількість на один літр стічної води і є біохімічним споживання кисню за даний термін (БСК, БСК3, БСК10 і т.д.). За стандарт прийнято термін інкубації - 5 діб при 20℃ без доступу повітря і світла. Споживання кисню, визначено в таких умовах, називається п’ятидобовим споживанням кисню БСК5.

***Попередня обробка***

1. Стічні води нейтралізують до рН = 7, додаванням до одного літра води NaOH або H2SO4 по бромтимоловому синьому;
2. Усунення надлишку «активного» хлору;
3. Попереднє розведення води.

***Визначення БСК:***

Розведену стічну воду за допомогою гумової трубки наливають у 3 колби V=200мл до верху, закривають притертими корками так, щоб під ними не залишалось бульбашок повітря. У першій колбі вміст кисню визначають відразу, тобто на початку інкубації. Дві інші витримують у темряві в термостаті вверх дном 5 діб. Після 5 діб в другій та третій колбі визначають розчинений кисень і розраховують середнє значення.

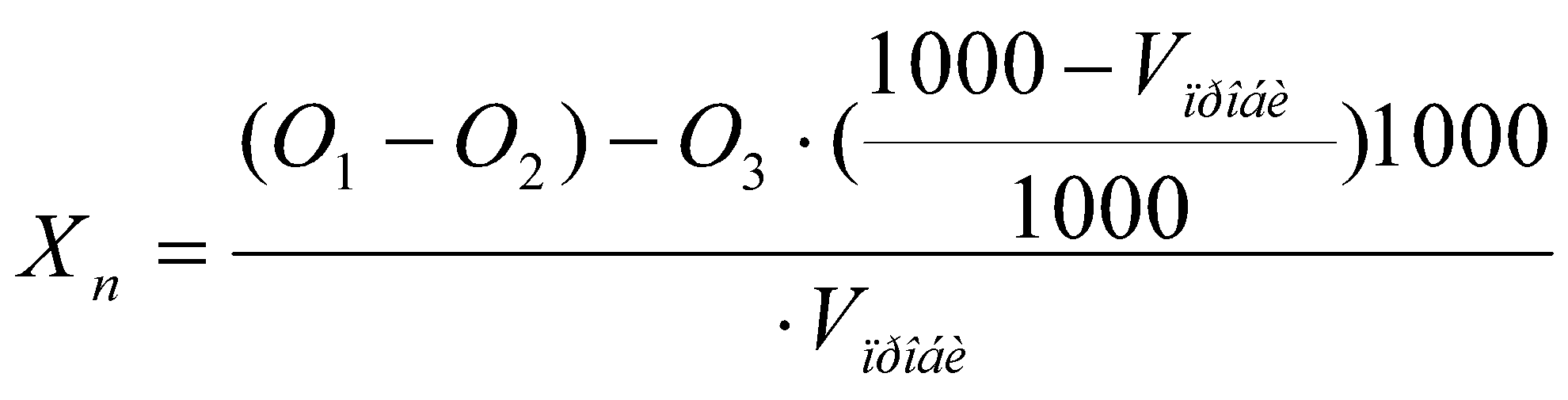
Паралельно готують повторні проби (тобто воду якою розводять пробу) у двох колбах. Проводять аналіз по БСК1 та БСК2.

БСК = (БСК1ан - БСК1к) - (БСК5ан – БСК5к)

Якщо аналіз вели без розведення, то БСК розраховують як різницю

БСК = БСК1-БСК5.

Величина БСК (Хn) у мгО2/л розраховується за формулою



де О1 – вміст кисню в день визначення БСК, мг/л

О2 – вміст кисню через 5 діб мг/л,

О3 – БСК5 води,що використовується для розведення,

V – об’єм досліджуваної проби води.

**11.7 Визначення нітратів у воді**

Визначення нітратів проводять різними методами: за допомогою сплаву Едварда з титриметричним або колориметричним закінченням, фотометричним методом з фенилдисульфоновою кислотою або з саліцилатам натрію.

1. Визначення за допомогою сплаву Деварда ( або алюмінієвої фольги) з титриметричним або колориметричним закінченням. Метод заснований на обробці проби води сплавом Едварда у лужному середовищі. При цьому нітрати та нітрити відновляються до аміаку, який відганяють та поглинають розчином кислоти з індикатором. Одержаний розчин або фотометрують, або титрують розчином лугу. Вміст нітратів можна попередньо визначити методом діазотування з наступною азосполукою.

За різницею двох результатів розраховують вміст нітратного азоту.

**Фотоколориметричне визначення NO3-**

а) з фенілдисульфоновою кислотою (ДСТ на питну воду). Метод заснований на взаємодії NO3- з фенілдисульфоновою кислотою з утворенням нітропохідних фенолу, котрі утворюють з лугом сполуки жовтого кольору. Вимірюють інтенсивність забарвлення на фотоелектроколориметрі з синім фільтром, визначають вміст NO3- за градуювальник графіком.

Чутливість визначення – 0,1 мг/л.

б) з саліцилатом натрію (ДСТ на питну воду). Можна визначити вміст NO3- від 0,1 до 20 мг/л без розведення. Метод заснований на взаємодії NO3- з саліцилатом натрію в середовищі концентрованої сірчаної кислоти з утворенням солі нітросаліцилової кислоти жовтого кольору (у лужному середовищі).

H2SO4

C6H4(OH)(COONa) + HNO3  → C6H4(OH)(COONa)(NO2) + H2O

Оптичну густину одержаного розчину вимірюють на фотоелектроколориметрі. Чутливість визначення – 0,1 мг/л.

Заважають визначенню:

1) колір води. Усувають додатком у пробу води (Vпр = 150 мл) суспензії Al(OH)3, перемішують декілька хвилин, фільтрують;

2) Cl- - іони (С > 200 мг/л), Усувають їх дію осадженням AgNO3 та фільтруванням ;

3) NO2- - іони (С > 1-2 мг/л). Усувають випарюванням (Vпр = 20 мл) на водяній бані до сухого залишку з добавкою 0,05 г (NH4)2SO4;

4) залізо (С > 0,5 мг/л). Усувають додаванням 8-10 крапель калію-натрію виннокислого, при більшому вмісті Fe3+ пробу води обробляють суспензією Al(OH)3.

***Хід аналізу***

Аналізований розчин

Контрольні проби

Vпр = 10 мл → фарфорова чашка

0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 10.0 мл KNO3 (0,01 мг N/мл)

Колориметричні пробірки (V=10 мл) + H2O до мітки + 1 мл 0,5 % саліцилати натрію нагрівають на водяній бані до сухого залишку, охолоджують, + 1 мл H2SO4, розтирають скляною паличкою

t стояння– хв.+ 5-10 мл H2O → Vв.к. = 50 мл

+ 7 мл 10 н NaOH + H2O до позначки, перемішують.

Фотометрують з фіолетовим фільтром одразу ж (через 10 хв. забарвлення змінюється).

Будують градуювальник графік залежності оптичної густини від об’єму стандартних розчинів KNO3. Вимірюють оптичну густину аналізованої проби, за графіком визначають VKNO3.

Тr·M(NO3-) · V(KNO3) ∙ 1000

С(NO3-), мг/л = \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

M(N) · Vпр.

Зробити висновок про відповідність вмісту NO3-  у воді МПК.

***Завдання для самоконтролю***

1. Назвіть методи визначення NO3- у воді.
2. Запишіть реакції, які відбуваються при визначення NO3- з відновленням сплавом Едварда. Назвіть засіб титрування; розрахуйте М(1/ zNO3-).
3. Яка роль концентрованої H2SO4 у фотометричному методі визначення NO3- з саліцилатам натрію?
4. У якому середовищі визначають NO3-  з саліцилатам натрію?
5. Розкажіть про одержання результатів для градуювального графіка при визначенні NO3- з саліцилатам натрію. Запишіть розрахункову формулу.

***Тести для самоконтролю***

**1. При визначенні лікарської субстанції методом фотометрії будують криву фотометричного титрування, яка є графіком залежності:**

а) зміни оптичної густини від об’єму титранту;

б) виправленої оптичної густини від довжини хвилі;

в) інтенсивності випромінювання, яке пройшло крізь розчин, від довжини хвилі;

г) зміни молярного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі;

д) зміни питомого коефіцієнта поглинання від довжини хвилі.

**2. Для вибору аналітичної довжини хвилі в методі фотометрії на базі експериментальних даних будують графік залежності:**

а) довжини хвилі (*λ*) від концентрації (*С*);

б) оптичної густини (*А*) від концентрації розчину (*С*);

в) оптичної густини (*А*) від температури (*t*);

г) довжини хвилі (*λ*) від концентрації (*С*) та температури (*t*);

д) оптичної густини (*А*) від довжини хвилі (*λ*).

**3. Концентрацію калій перманганату в розчині визначають фотометричним методом аналізу. Указати величину, яку при цьому вимірюють:**

а) потенціал напівхвилі;

б) кут обертання площі поляризованого променя;

в) показник заломлення;

г) оптичну густину;

д) потенціал індикаторного електроду.

**4. Для отримання оптимальних результатів при фотометричних вимірюваннях попередньо підбирають аналітичну довжину хвилі. Щоб вибрати аналітичну довжину хвилі будують криву світлопоглинання. Крива світлопоглинання – це:**

а) графік залежності оптичної густини розчину від довжини світлової хвилі, що падає;

б) графік залежності оптичної густини розчину від концентрації забарвленого розчину;

в) графік залежності інтенсивності світлового потоку від товщини поглинаючого шару;

г) графік залежності оптичної густини від товщини поглинаючого шару;

д) графік залежності інтенсивності забарвлення від концентрації.

**5. Фізико-хімічні методи аналізу використовують для кількісного визначення лікарських речовин. Указати метод, який ґрунтується на визначенні оптичної густини розчину:**

а) потенціометрія;

б) полярографія;

в) спектрофотометрія;

г) кулонометрія;

д) електрогравіметрія.

**6. Важливою аналітичною характеристикою досліджуваної речовини у фотометрії є питомий коефіцієнт світлопоглинання. У фотометричному аналізі питомий коефіцієнт світлопоглинання використовується для:**

а) обчислення рефрактометричного фактора;

б) визначення ступеня дисоціації;

в) розрахунку редокс-потенціалу системи;

г) розрахунку концентрації речовини у розчині;

д) визначення інтенсивності флуоресценції речовини.

**7. Фотоколориметричний метод аналізу базується на вимірюванні:**

а) кількості УФ-світла, розсіяного речовиною;

б) кількості УФ-світла, поглинутого речовиною;

в) кількості ІЧ-світла, поглинутого речовиною;

г) кількості видимого світла, розсіяного речовиною;

д) кількості видимого світла, поглинутого речовиною.

**8. Величина молярного коефіцієнта світлопоглинання *ε* залежить від:**

а) товщини шару;

б) концентрації;

в) густини;

г) природи речовини;

д) площі поверхні.

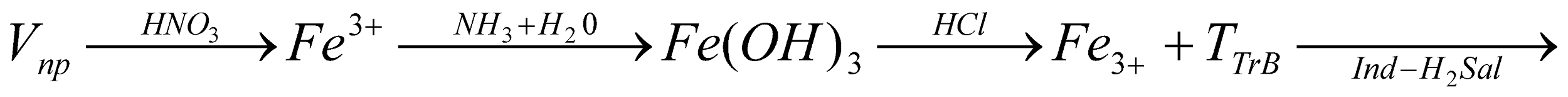
**11.8 Визначення Феруму у воді**

У природних водах Ферум присутній в невеликих кількостях у вигляді гідрокарбонату Fe(HCO3)2. Частина Fe2+ окислюється киснем до Fe3+. У деяких стічних водах Ферум зустрічається у великих концентраціях, наприклад: у стічних водах травильних цехів, при виробництві солей заліза, іноді у стічних водах текстильних виробництв. Малий вміст Феруму є практично у всіх стічних водах.

Існує декілька методів визначення Феруму.

**Комплексонометричне визначення Феруму**

Ферум (ІІ) у воді окислюють до заліза (ІІІ), потім осаджують аміаком. Одержаний осад відокремлюють від розчину, розчиняють у HCl і титрують розчином трилону Б з індикатором – сульфосаліциловою кислотою (зміна забарвлення від червоного до жовтого):

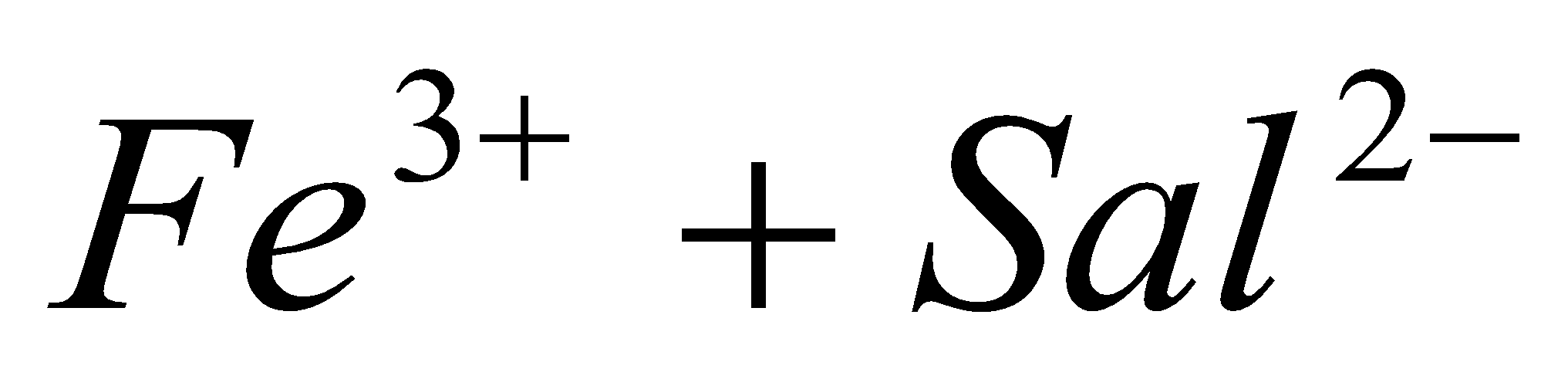
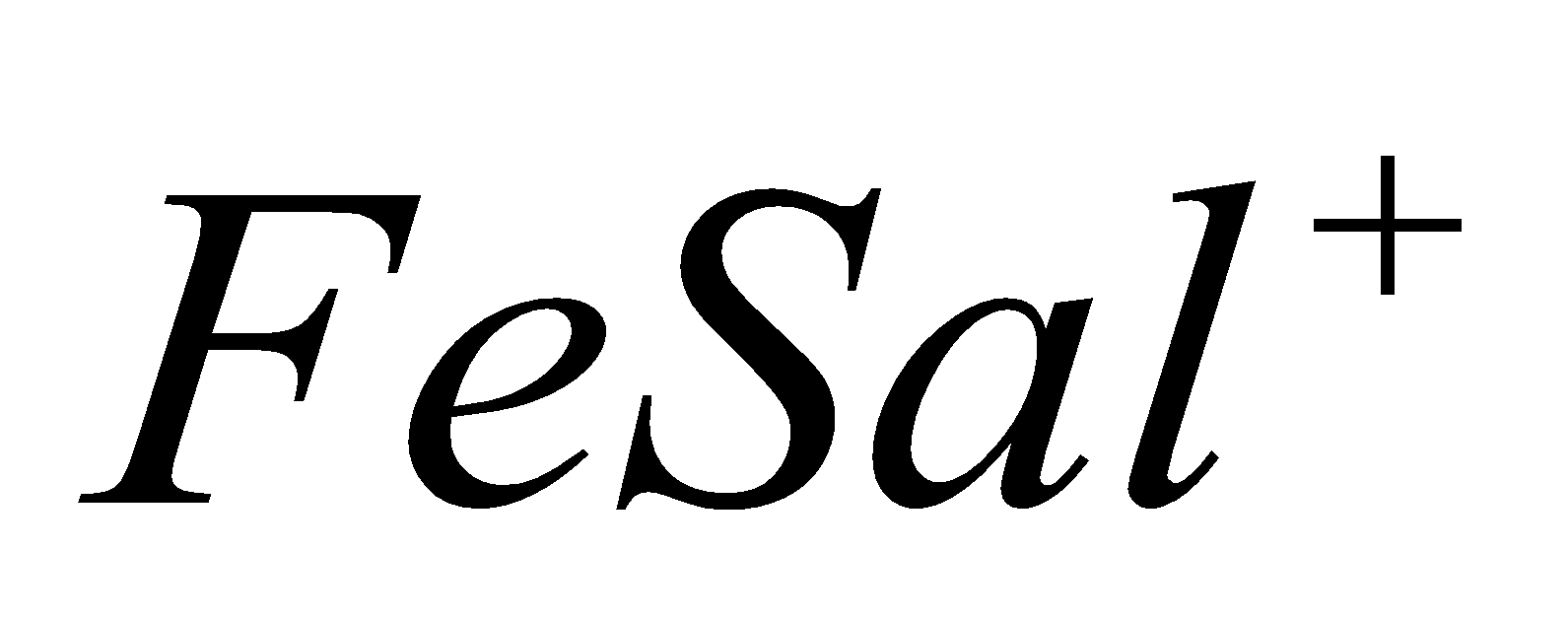


**Визначення у вигляді сульфосаліцилату Феруму**

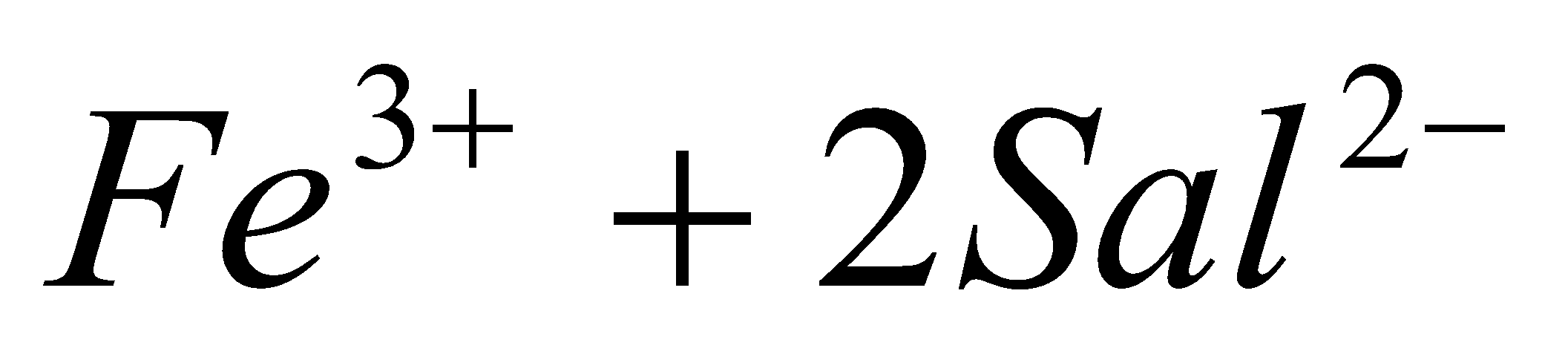
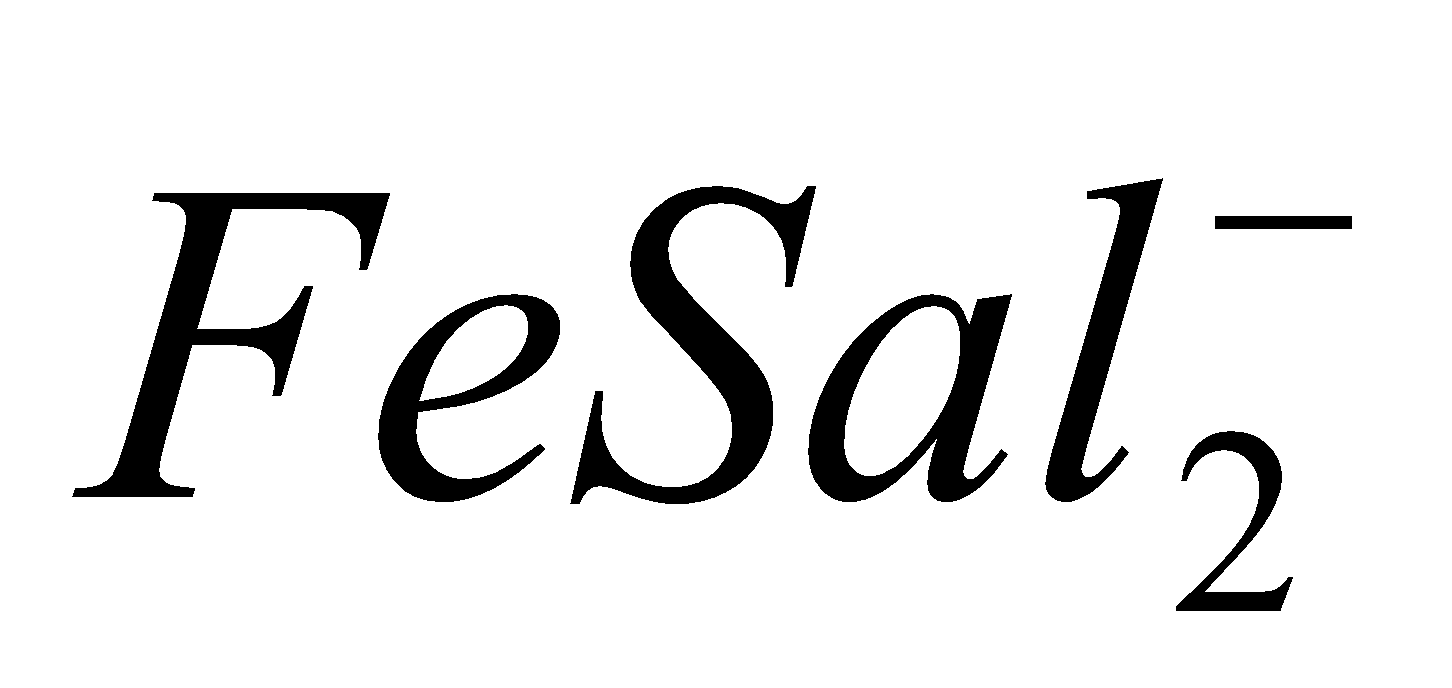
(с(Fe) – 0,06 – 2,00 мг/мл)

Метод заснований на утворенні забарвлених комплексів Феруму (Ш) з саліцилат–аніоном або сульфосаліцилатом різного складу залежно від рН:

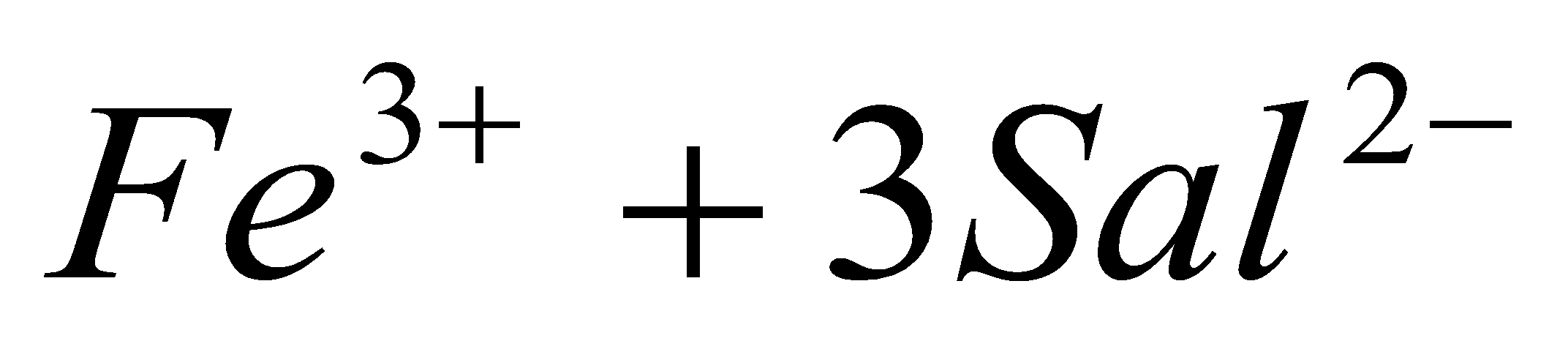
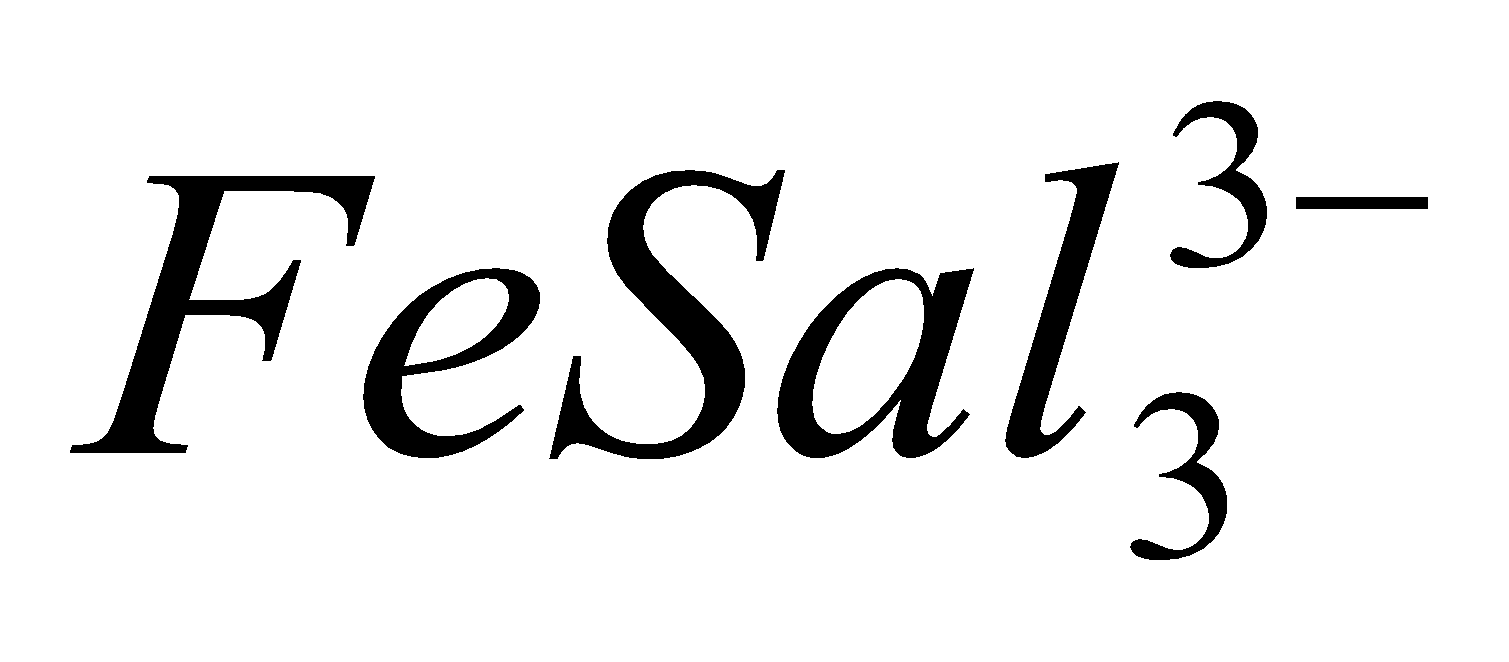
Саліцилова к-та Сульфосаліцилова к-та

 ↔  рН = 2 – 4

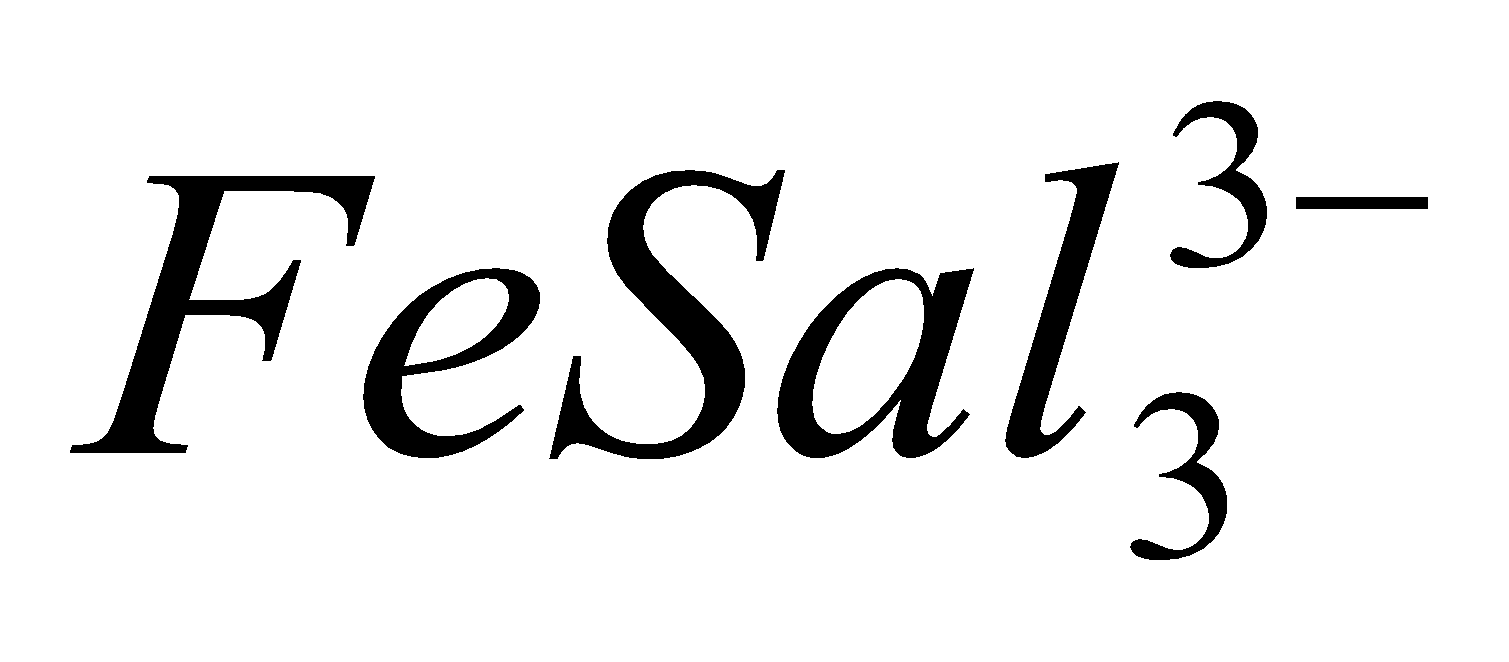
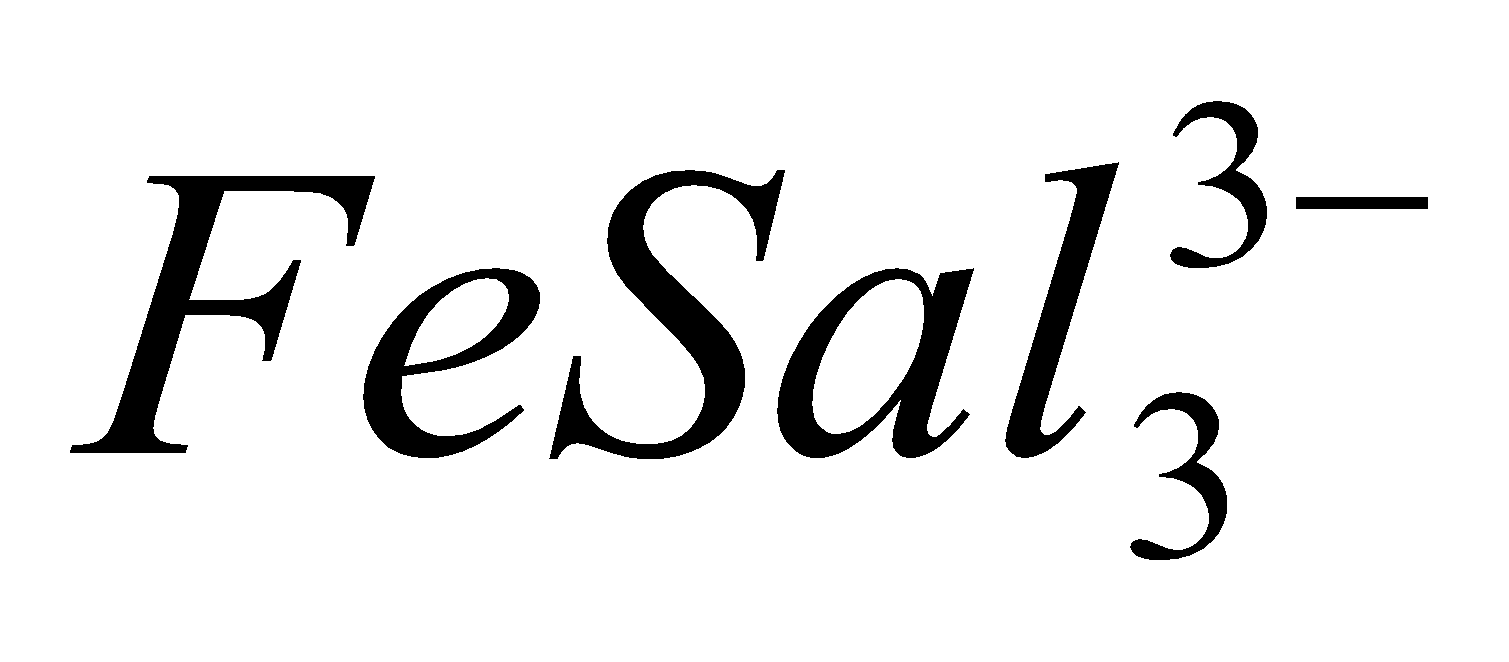
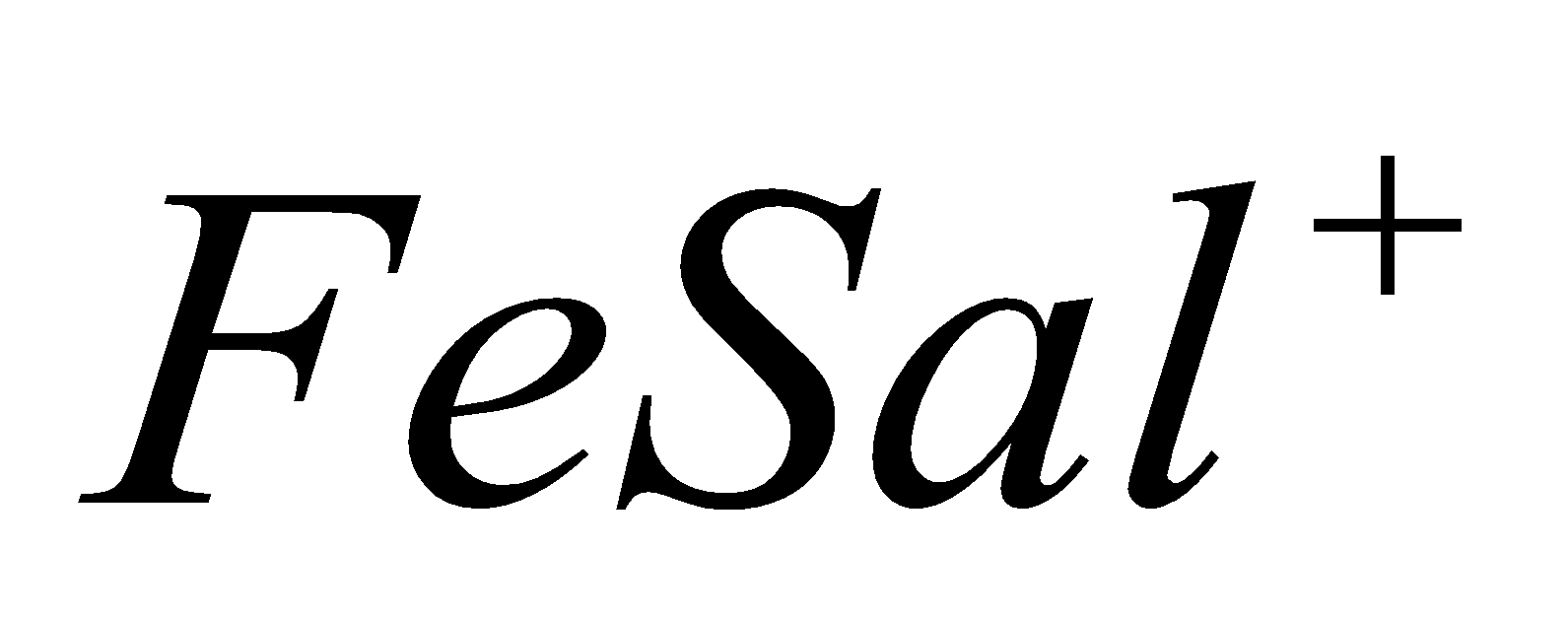
фіолетовий червоний

 ↔  рН = 4 – 8

червоний бурий

 ↔  рН = 8 – 11

жовтий жовтий

При визначенні Fe3+ при рН = 8 – 11 застосовують засіб градуювального графіка. Комплекси, які відповідають першим двом реакціям, застосовують для визначення Fe3+, а третій  утворюють і Fe3+ і Fe2+, тому ця форма застосовується для визначення загального вмісту заліза (α = 420 – 430 нм, синій фільтр, ε = 5500). Іони Fe3+ визначають у вигляді  (α = 520 нм, зелений фільтр). Для фотометричного визначення краще брати сульфосаліцилову кислоту або її натрієву сіль, тому що їх розчинність вища, ніж саліцилової кислоти. Вимірювати оптичну густину розчинів необхідно через 10 хв після утворення комплексів.

**Спектрофотометричне визначення Феруму**

**Визначення у вигляді комплексу (Fe2+) з о – фенатроліном**

(ДСТ для питної води)

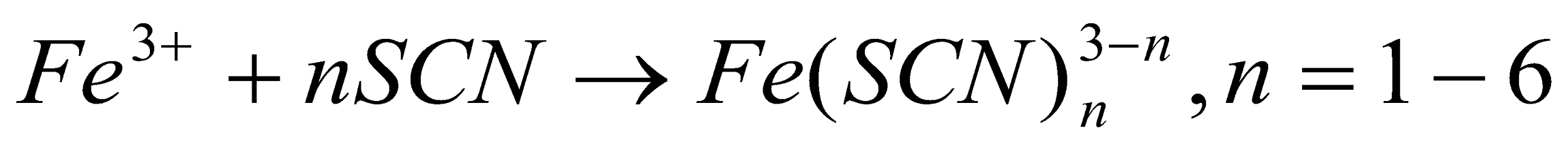
Іони Fe2+ утворюють з о – фенатроліном стійку (більше 6 місяців) комплексну сполуку оранжево-червоного кольору в інтервалі рН = 2–9. Молярний коефіцієнт поглинання ε = 11000, фільтр зелений (α = 510нм).

Визначають вміст Fe2+ за градуювальник графіком. Для визначення загальному вмісту Феруму Fe3+ відновлюють до Fe 2+ гідроксил аміном або гідразином.

**Визначення у вигляді роданідного комплексу**

(ДСТ для питної води) – колориметричне титрування

В основу методу покладено реакцію утворення ряду комплексних іонів Fe3+ з SCN- криваво – червоного забарвлення:

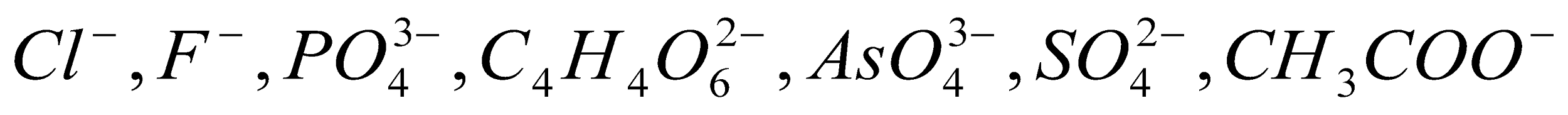
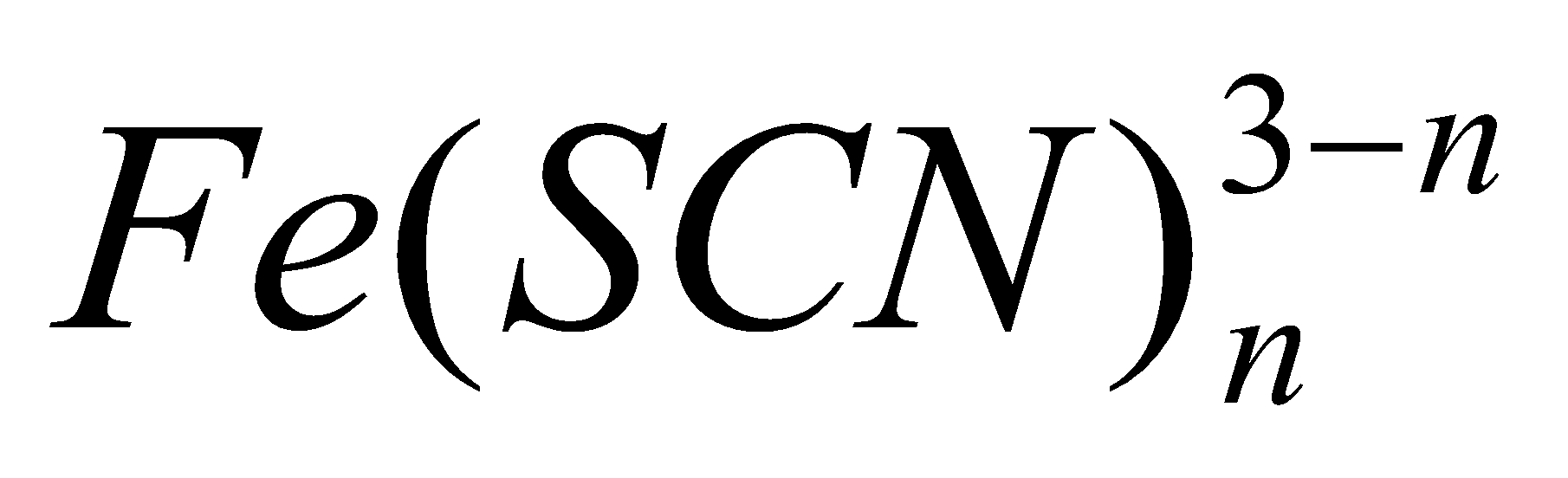
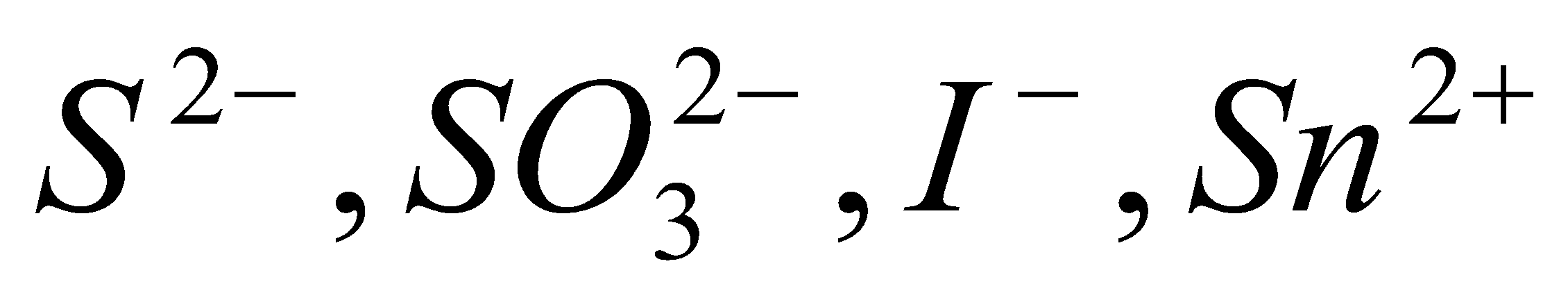
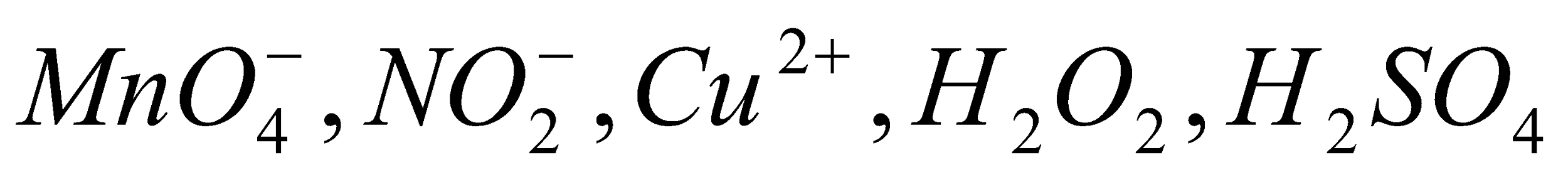


Чутливість визначення - 0,05 мг/л.

***Умови виконання методики***

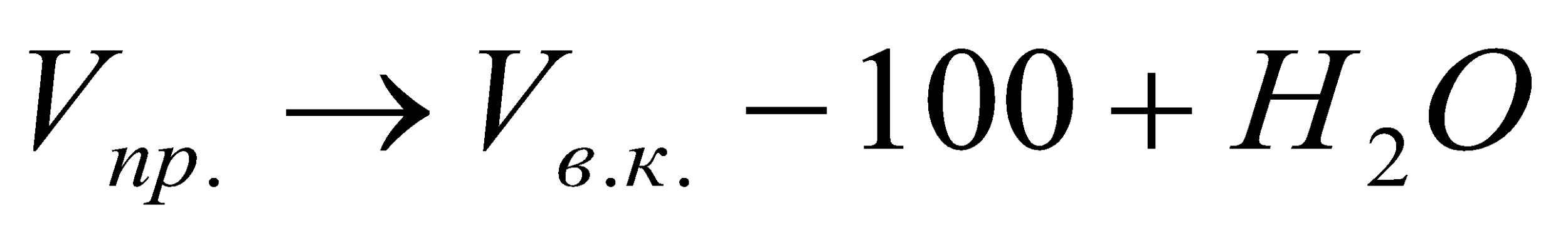
1. Постійний надлишок іонів SCN-.
2. Вимірювання оптичної густини одразу після приготування комплексу.
3. Кисле середовище для заміщення реакції гідролізу Fe3+ ліворуч.
4. Для визначення загального вмісту Феруму добавлення окислювача.

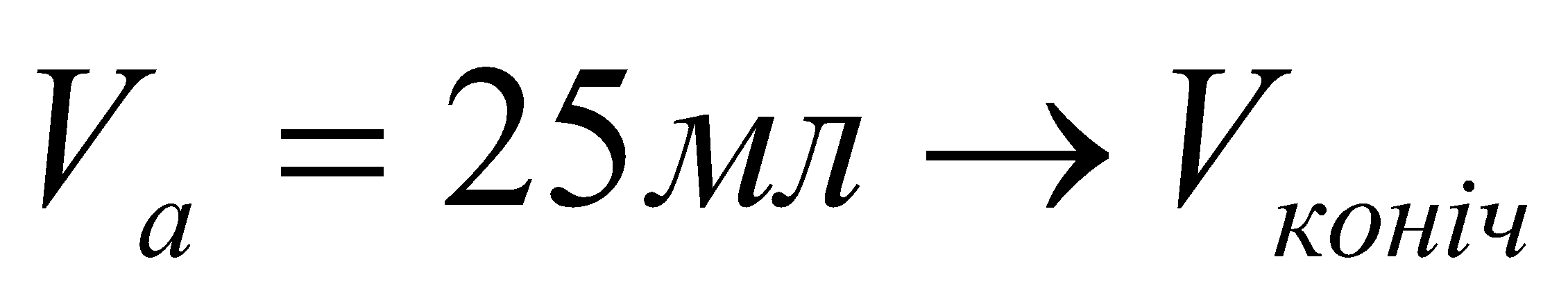
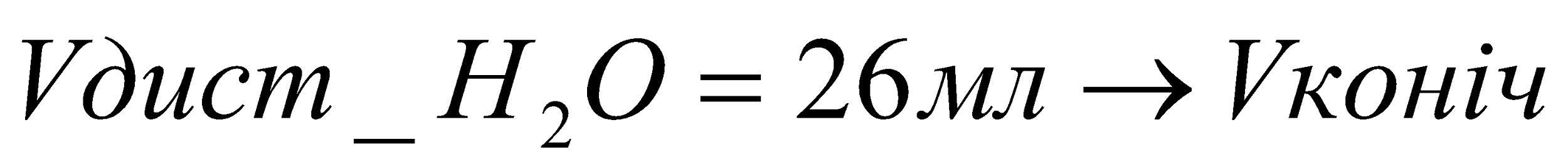
Компоненти, які заважають:

1. аніони  (послаблюють забарвлення розчину  внаслідок утворення нових комплексних сполук);
2. іони – відновники (розкладають іон Fe3+ у Fe2+);
3. окислювачі  (розкладають іон SCN-).

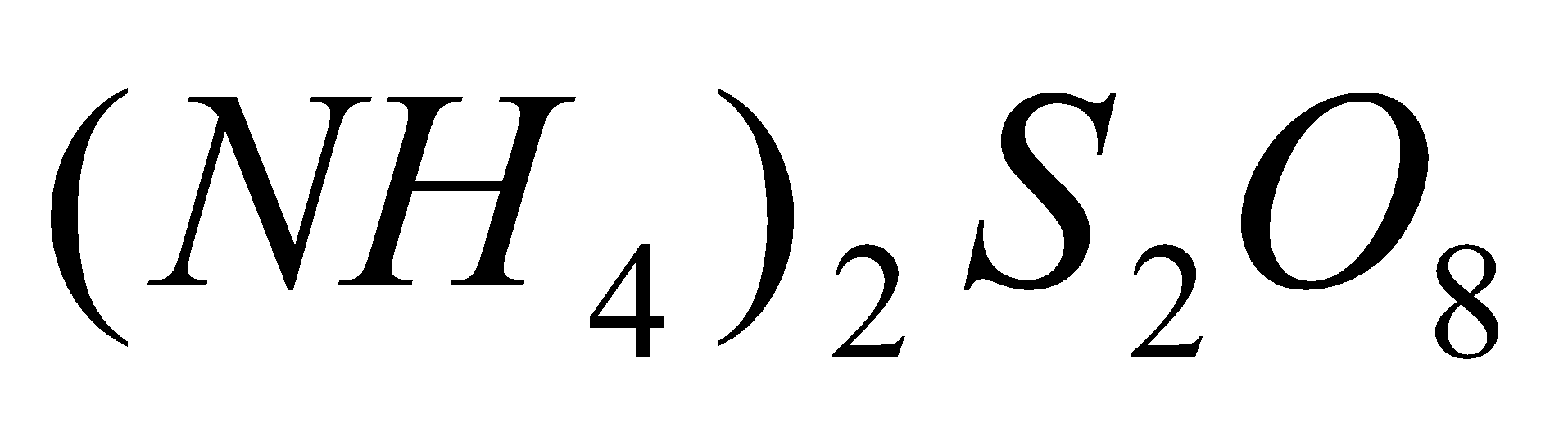
**Хід аналізу**

Аналізована проба Холоста проба

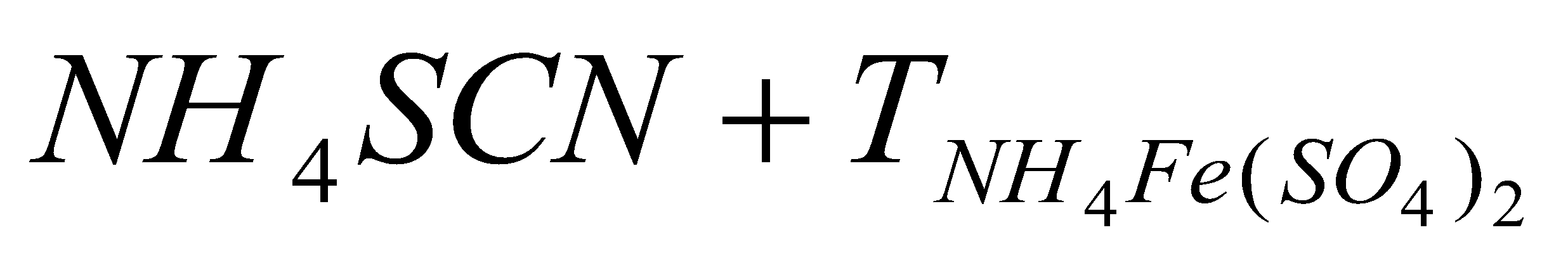
 до мітки, перемішують

+1 мл HCl (1:1)

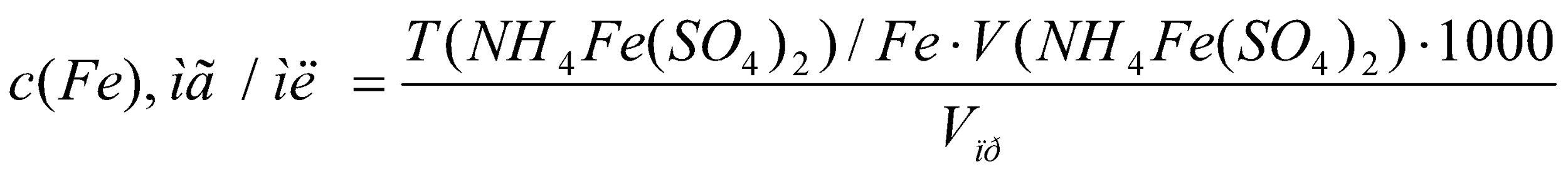
2 краплі 

кип’ятіння 10 хв.

+ 5 мл 10% 

червоне забарвлення

Розрахункова формула:



***Завдання для самоконтролю***

1. Стан іонів Феруму у воді. Які методи визначення Fe3+ і Fe2+ застосовують.
2. Сутність комплексонометричнрго титрування Феруму у воді. Запишіть рівняння реакції. Чи можливо визначити загальний вміст Феруму цим методом?
3. Роданідний метод визначення Феруму. Чи здатний він для визначення загального вмісту Феруму?
4. Для визначення іонів (Fe2+ чи Fe3+) застосовують метод, заснований на утворенні саліцилових комплексів Феруму. Які комплекси утворюються у різних умовах? Запишіть розрахункову формулу для визначення Феруму за градуювальним графіком.
5. Порівняйте спектрофотометричні методики визначення Феруму у вигляді о–фенантроліну та сульфосаліцилатів Феруму.

**11.9 Визначення сульфатів у воді**

Сульфат - йони зустрічаються в природних водах. Потрапляють вони у воду при розчиненні осадових порід, до складу яких входить гіпс. Інколи сульфат - йони утворюються в результаті окиснення сірководню, їх джерелом може також бути забруднення води промисловими стоками.

У річках і прісних озерах вміст сульфат - іона не перевищує 100 мг/л.

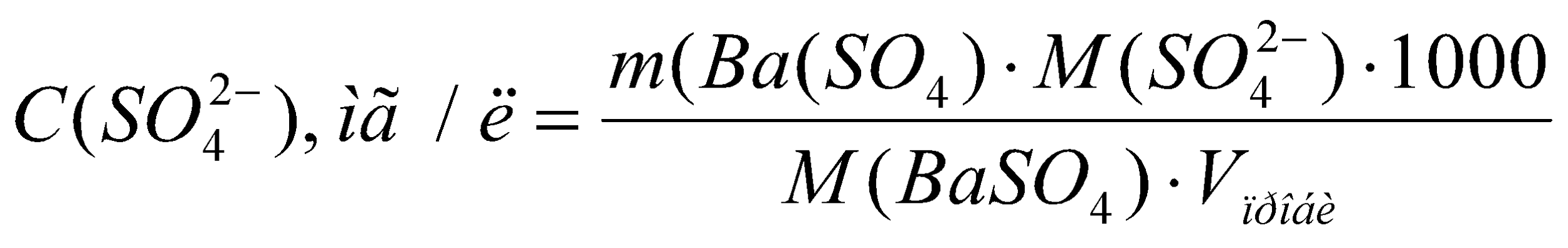
Існує декілька методів визначення сульфатів у воді гравіметричний, нефелометричний або турбодиметричний, комплексонометричний, титриметричний.

1. Гравіметричне визначення SO42- (ДСТ для визначення питної води). Це арбітражний метод.

Схема аналізу:

Vпр.Н2О + HCl(кисле сер.) + BaCl2 → BaSO4↓BaSO4

Вміст SO42- розраховують за формулою:



Точність визначення ± 2 мг/л SO42-.

2. Нефелометричний або турбідиметричний методи (ДСТ на питну воду)

**Турбідиметричний метод визначення сульфатів**

1. **Побудова калібрувального графіка**

У 12 мірних колб місткістю 50 мл вносять:

0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 мл основного стандартного розчину K2SO4 (0,5 мг SO42- в 1 мл) і доводять об’єм до мітки дистильованою водою.

Приготовлені розчини містять:

0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20 мг/л SO42-

У мірні циліндри місткістю 10 мл відміряють :

- по 5 мл кожного розчину

- 1-2 краплі НСl (1:1)

* 5 мл гліколевого реагенту

Ретельно перемішуєм, через 30 хв. вимірюєм оптичну густину, в кюветах L= 20 мм і світлофільтром 364 нм. Після цього будують калібрувальний графік.

1. **Проведення аналізу**

До 5 мл досліджуваної проби або концентрату води, відібраної в мірний циліндр місткістю 10 мл додають:

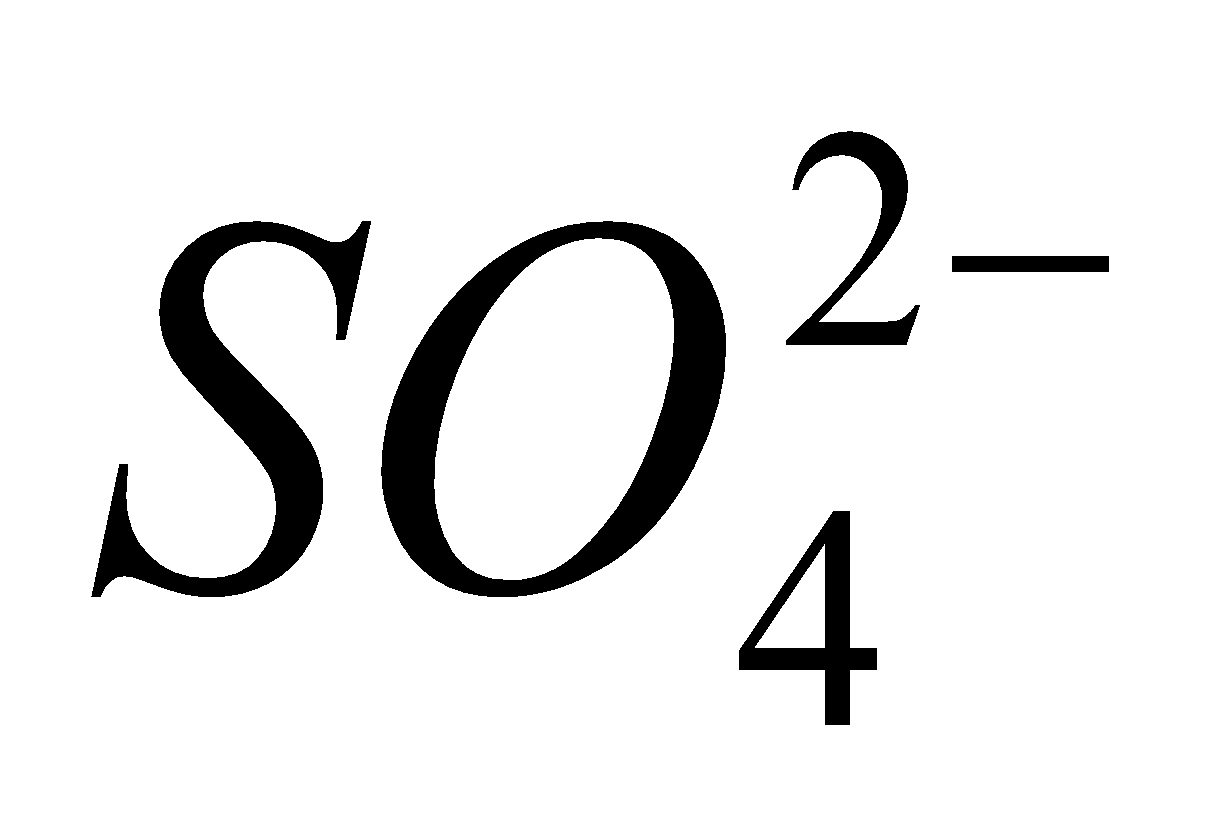
- 1-2 краплі НСl (1:1)

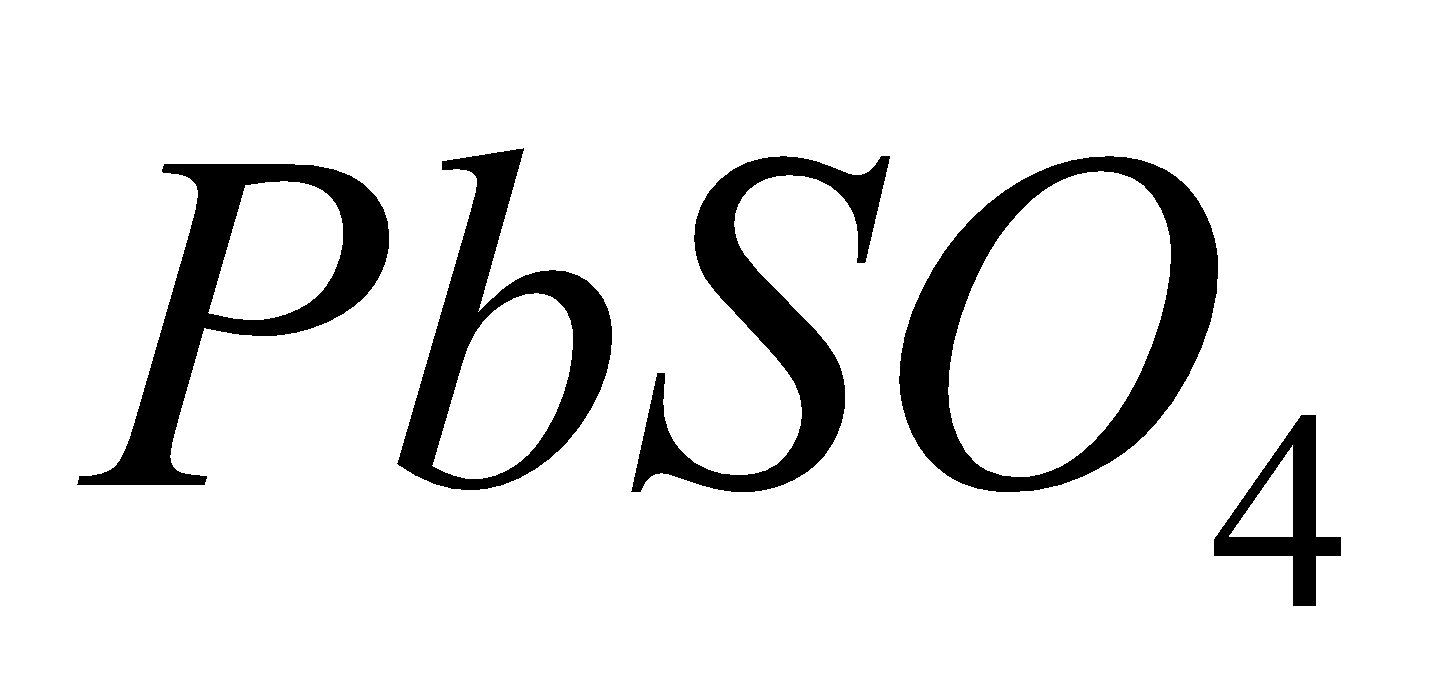
* 5 мл гліколевого реагенту

Ретельно перемішуємо, через 30 хв. вимірюєм оптичну густину. Досліджувана проба води з додаванням гліколевого реагенту, приготовленого без ВаCl2 є розчином порівняння.

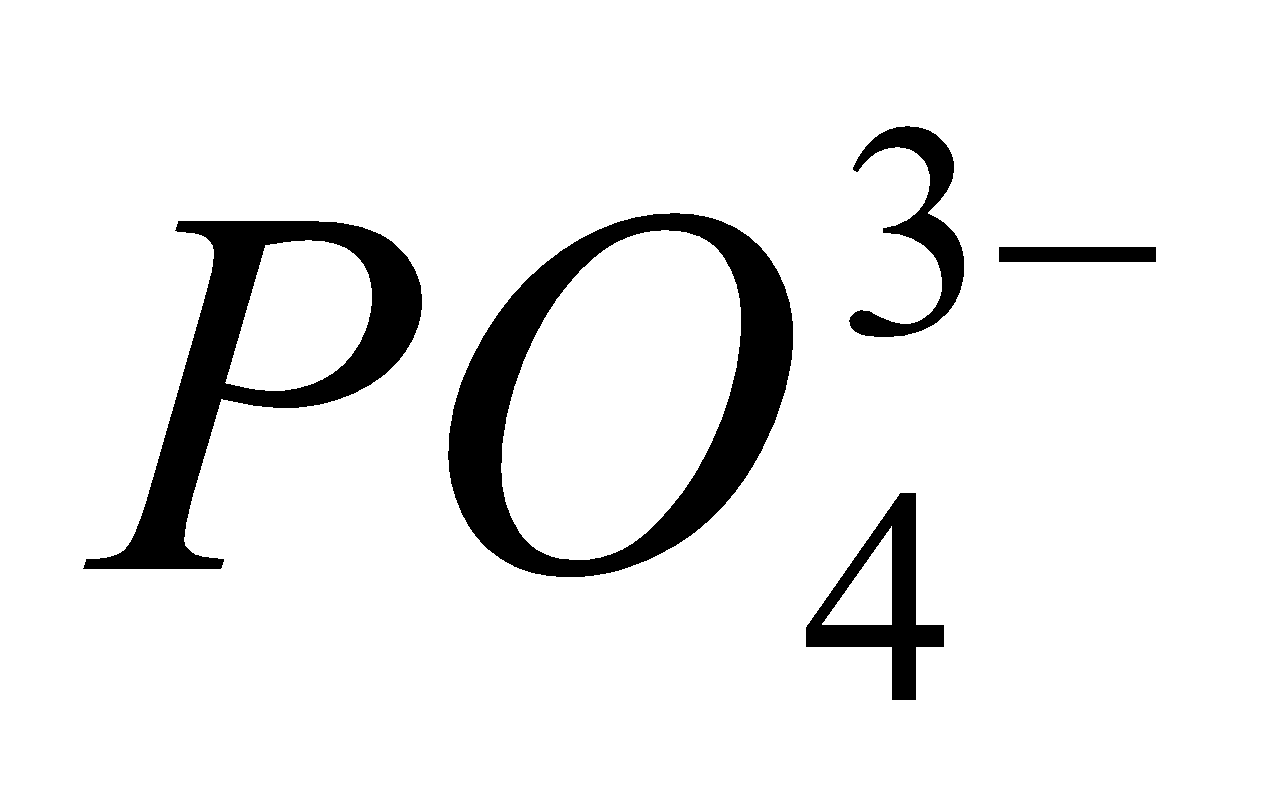
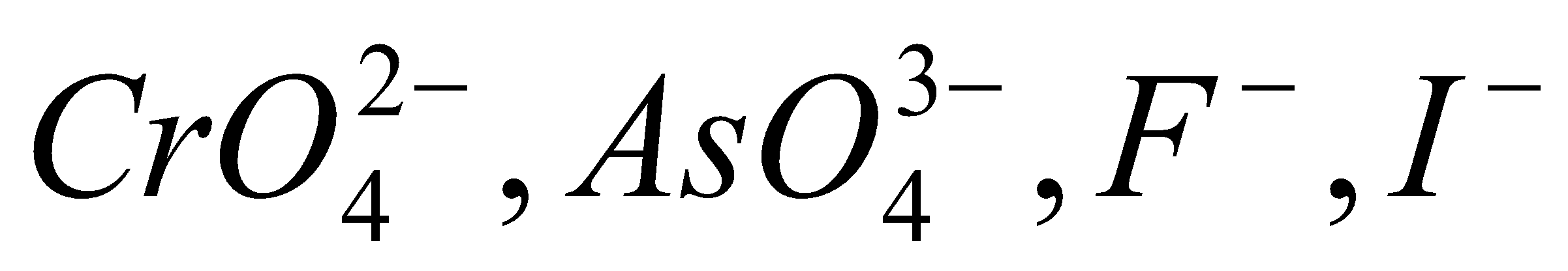
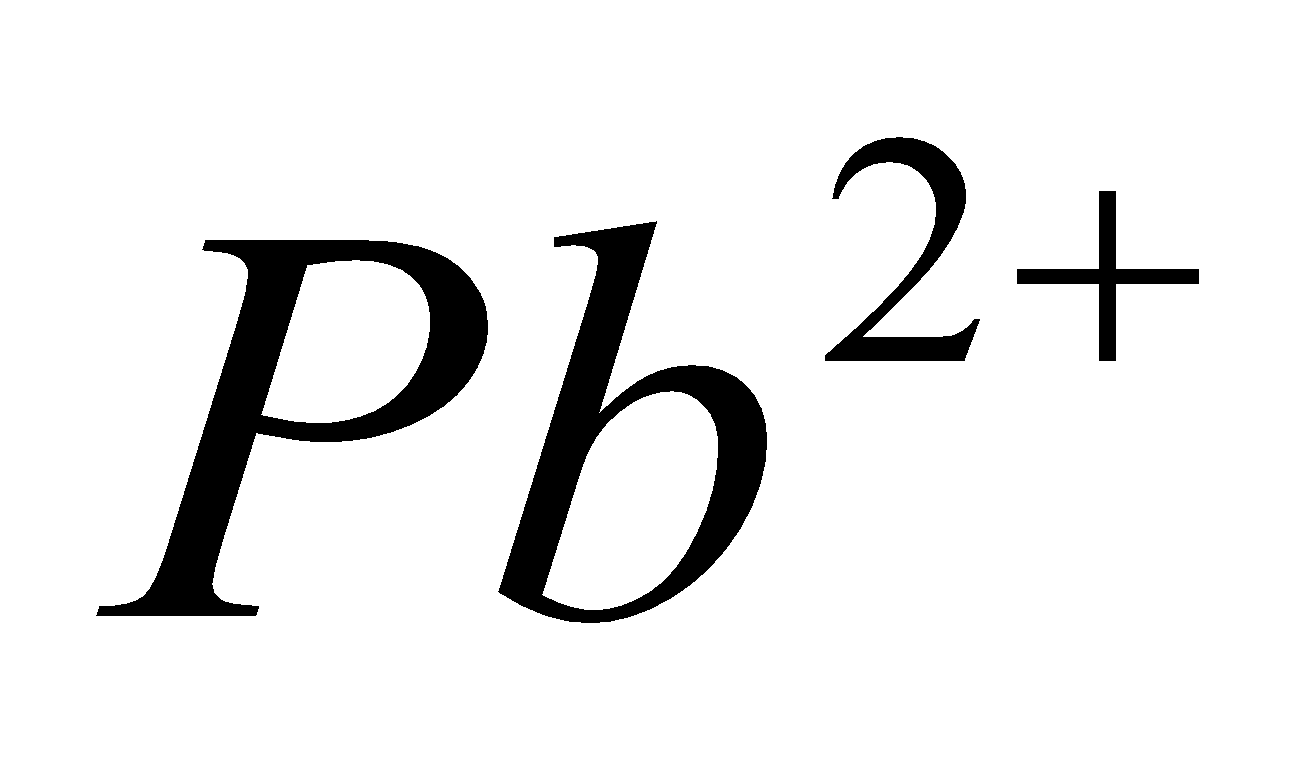
Вміст сульфатів знаходять користуючись калібрувальною кривою.

Оптимальні інтервали концентрацій для турбідиметричного визначення сульфат-іонів знаходяться в межах 2-25 мг/л. При концентрації SO42- менше 2 мг/л необхідно попередня концентрація проби води упарюванням.Пробу води обробляють розчином хлориду барію у присутності гліколевого реагенту ()

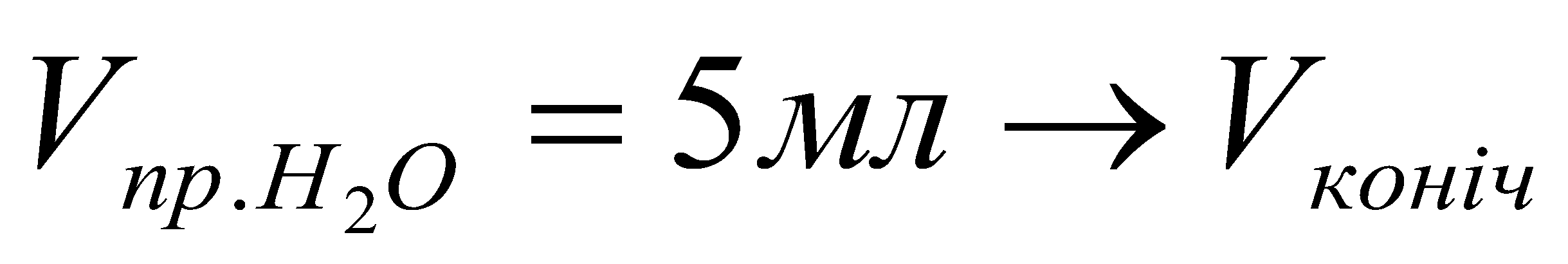
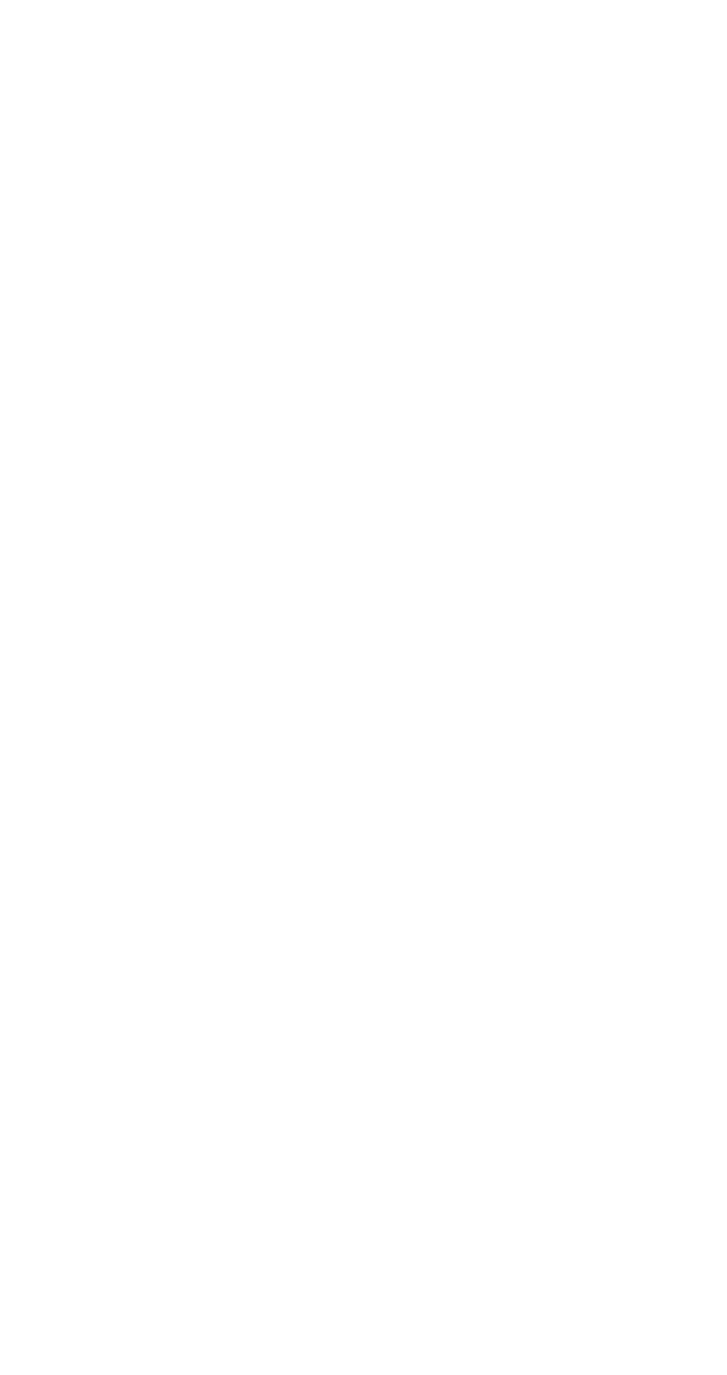
***Умови визначення :***

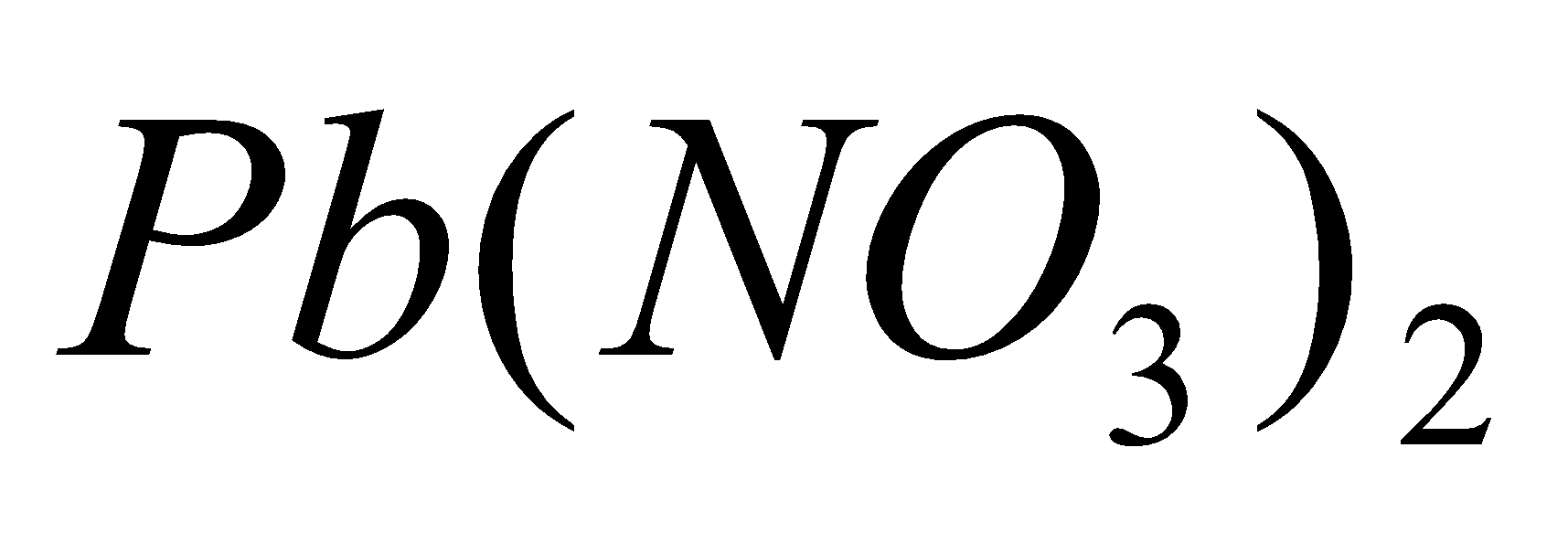
1. проводять у кислому середовищі: з дитизоном – рН = 3,5 – 5,0, з дифенілкарбазоном – рН = 4,5 – 6,0;
2. розчинність  достатньо висока (4\*10-3 г/л), для її зниження добавляють ацетон ( якщо індикатор – дитизон) або спирт ( якщо індикатор – дифенілкарбазон).

***Компоненти, які заважають:***

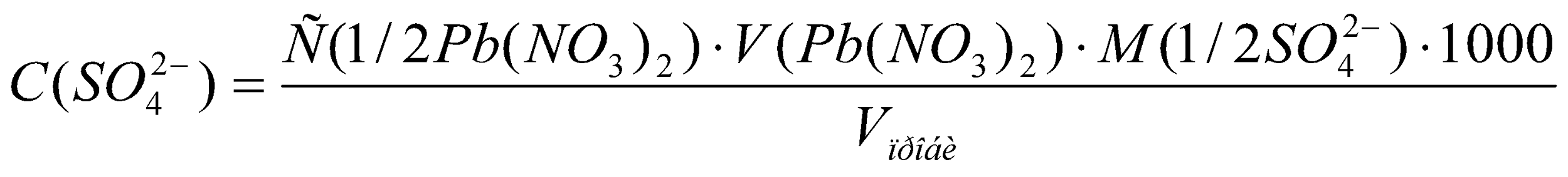
1. Катіони важких металів, які утворюють з індикаторами забарвлені комплекси (тому воду перед визначенням пропускають крізь катіоніт).
2. Аніони  (С > 5 мг/л), , котрі взаємодіють з .

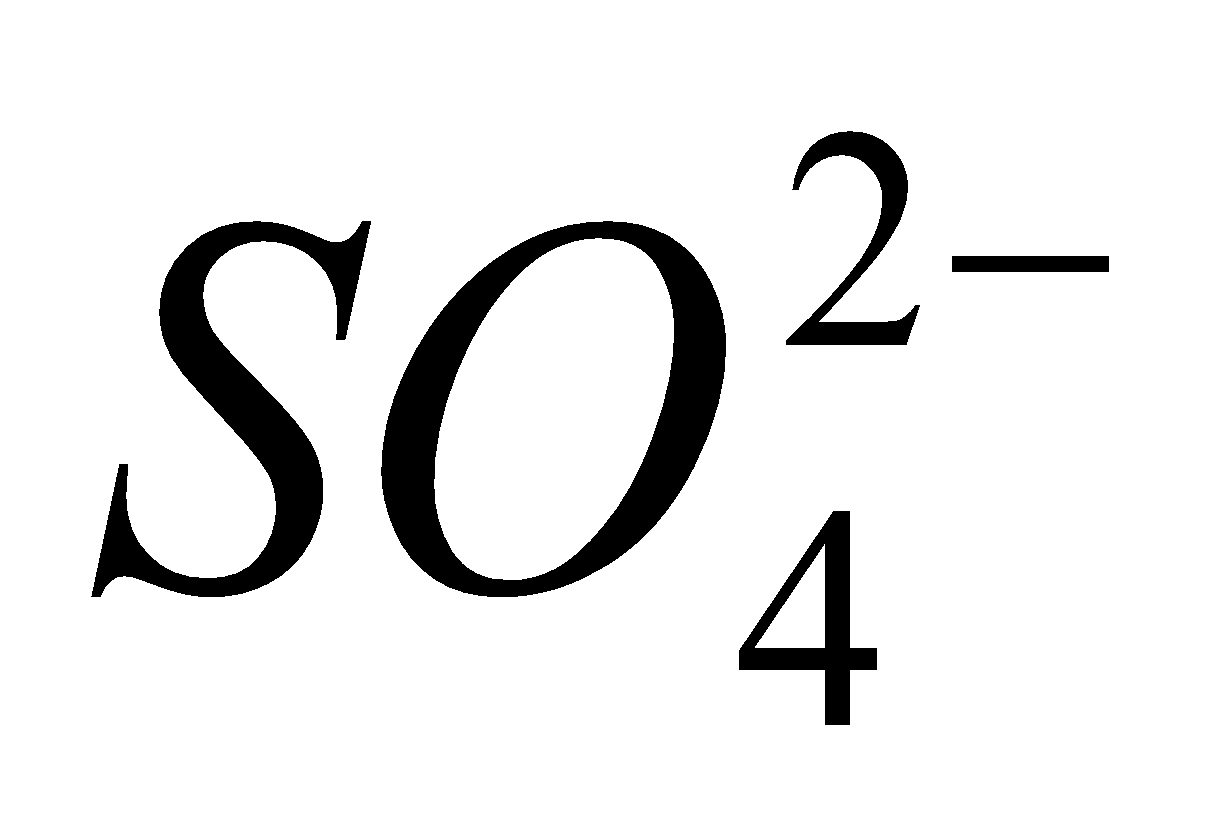
***Хід аналізу***

1)+ 5 мл ацетону + 2 краплі дитизону (рН >4) → жовтий колір + 0,1 н  (жовто-зелений колір);

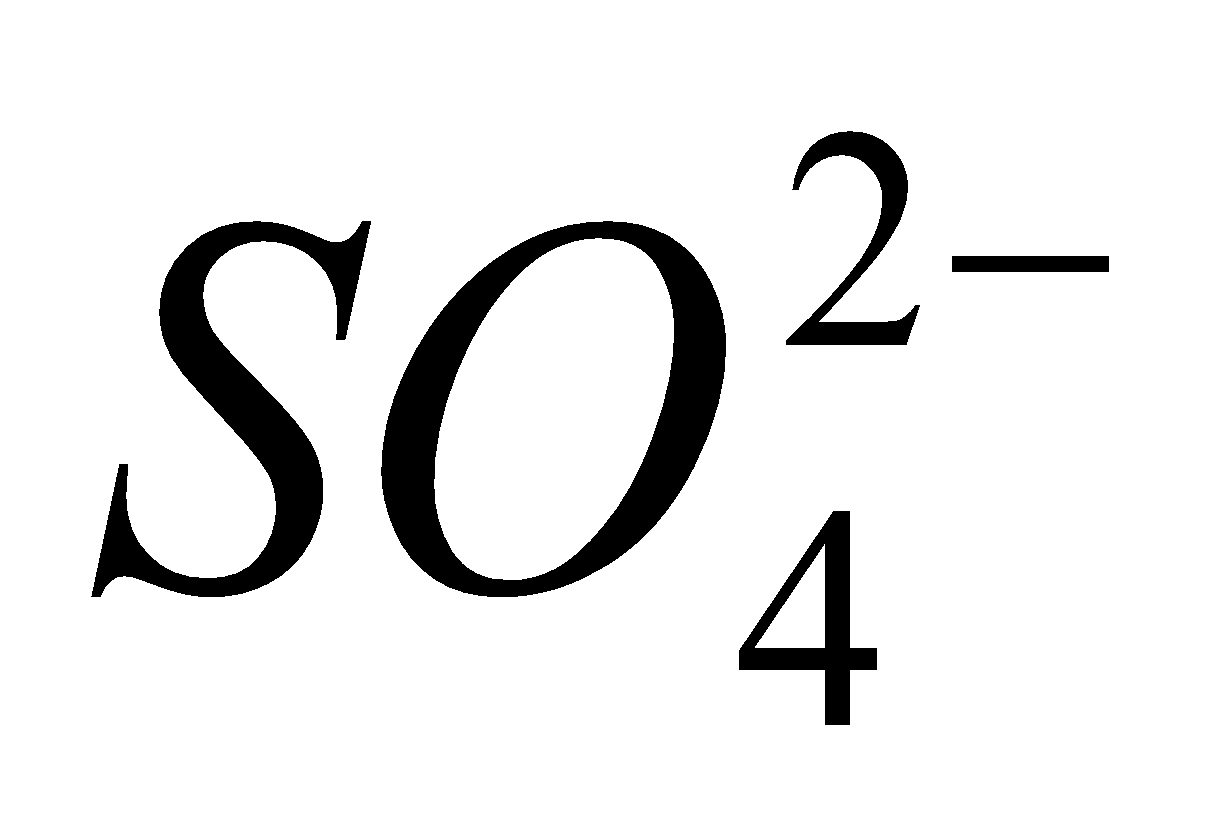
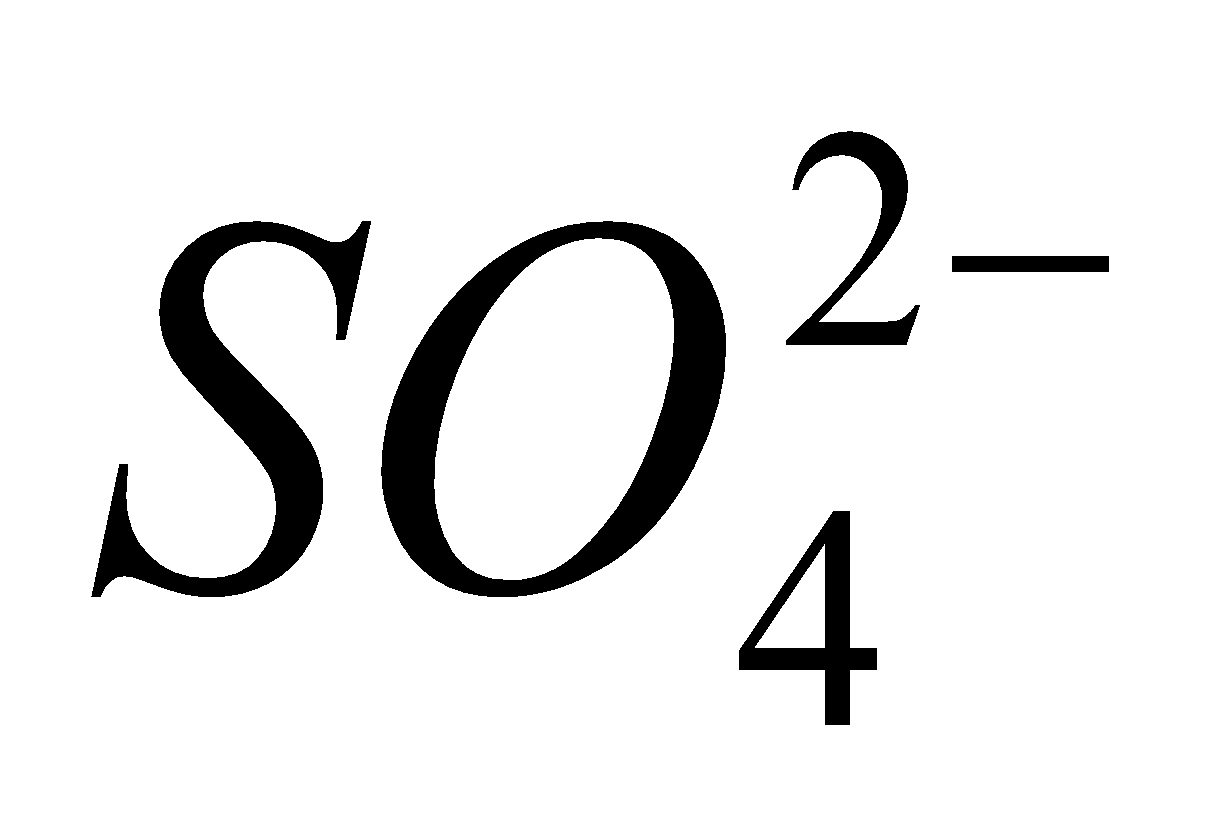
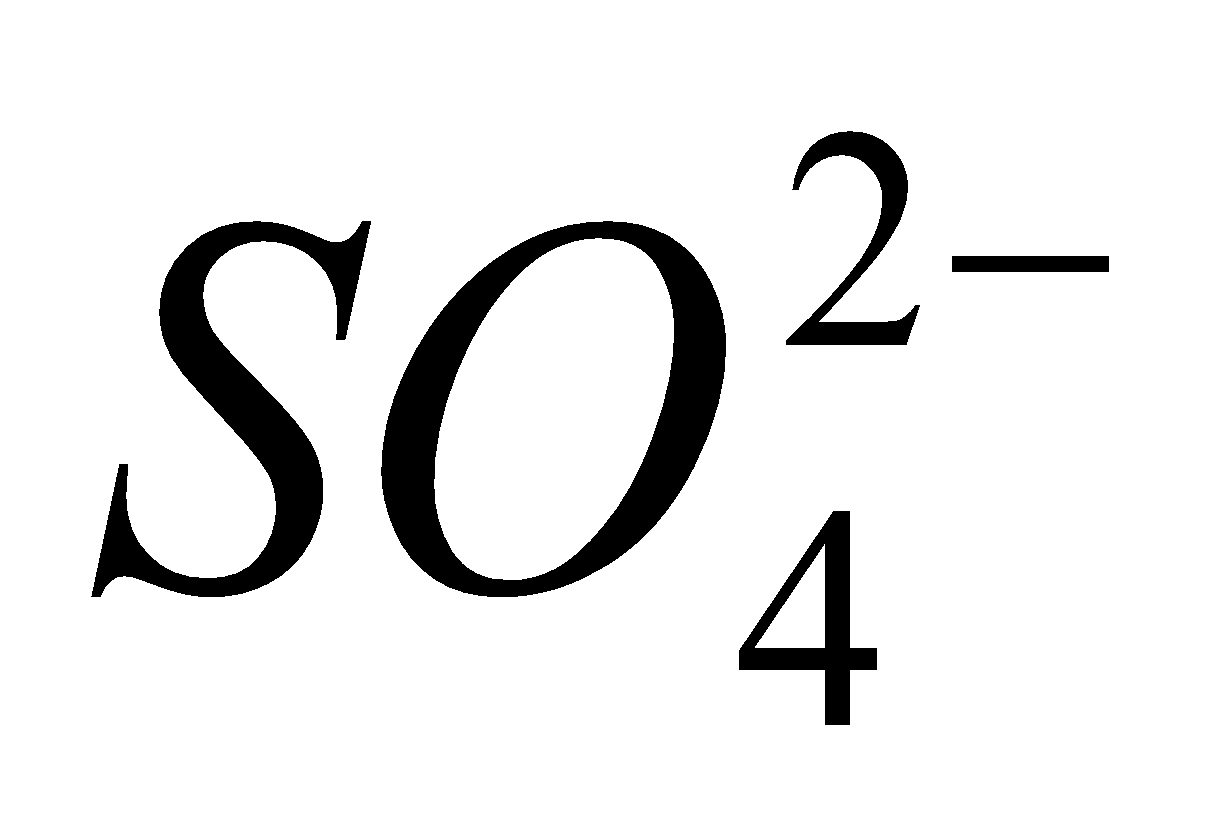
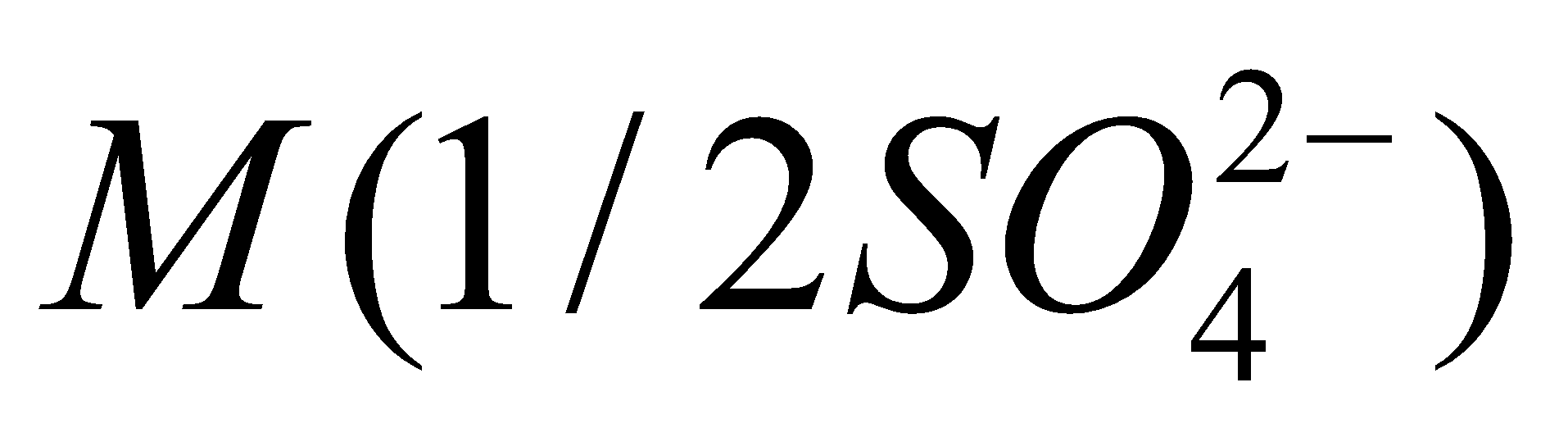
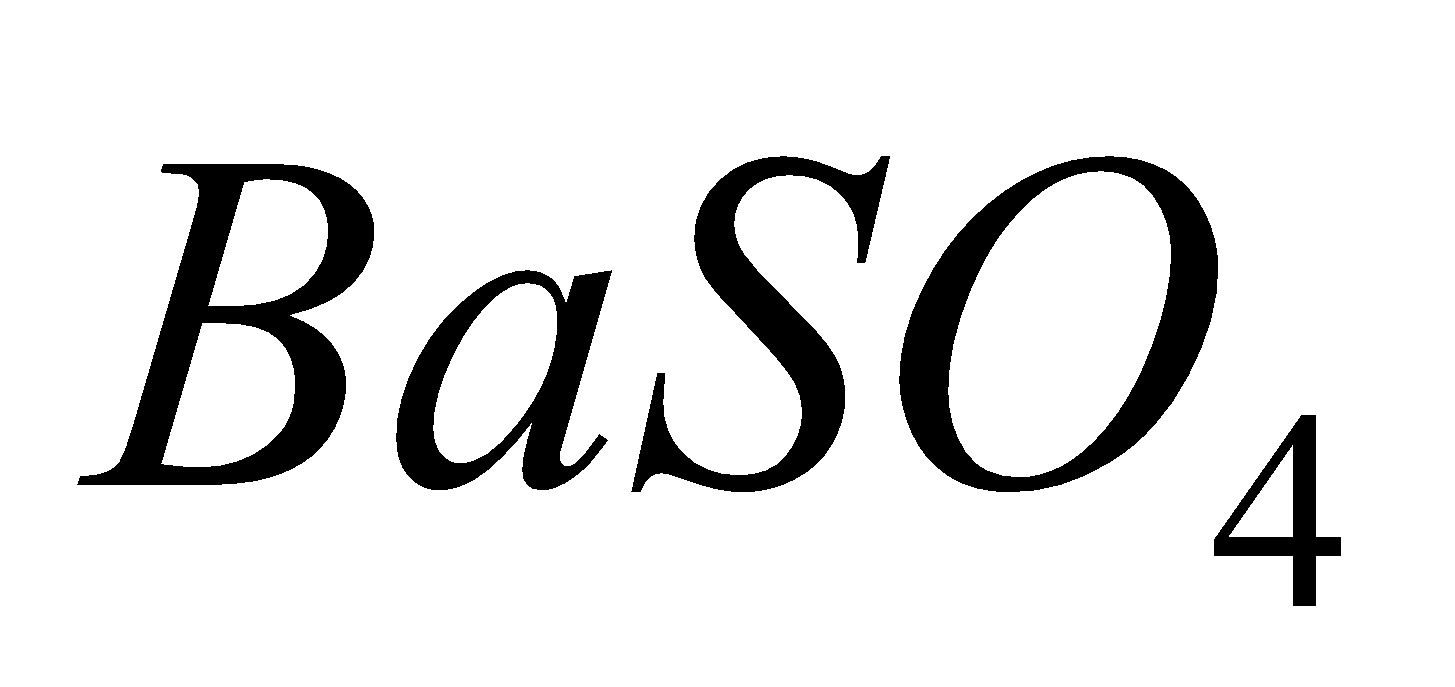
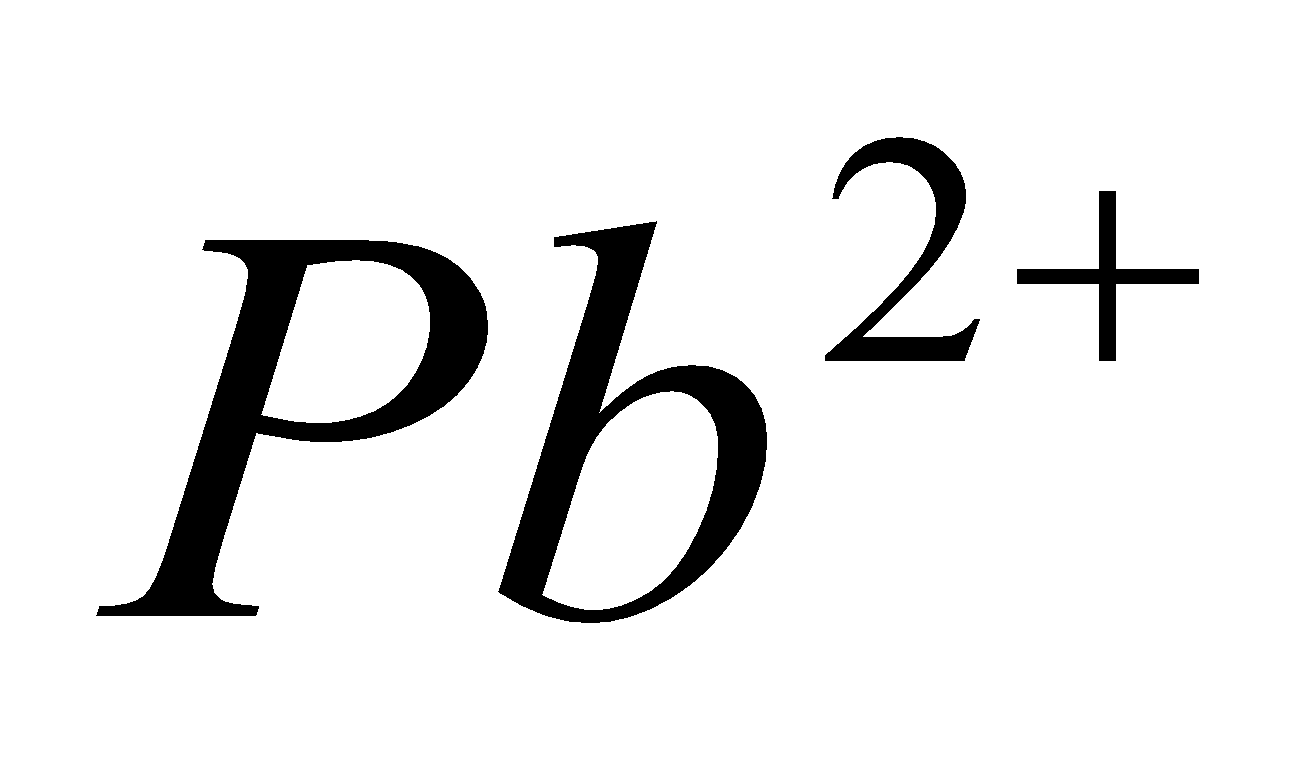
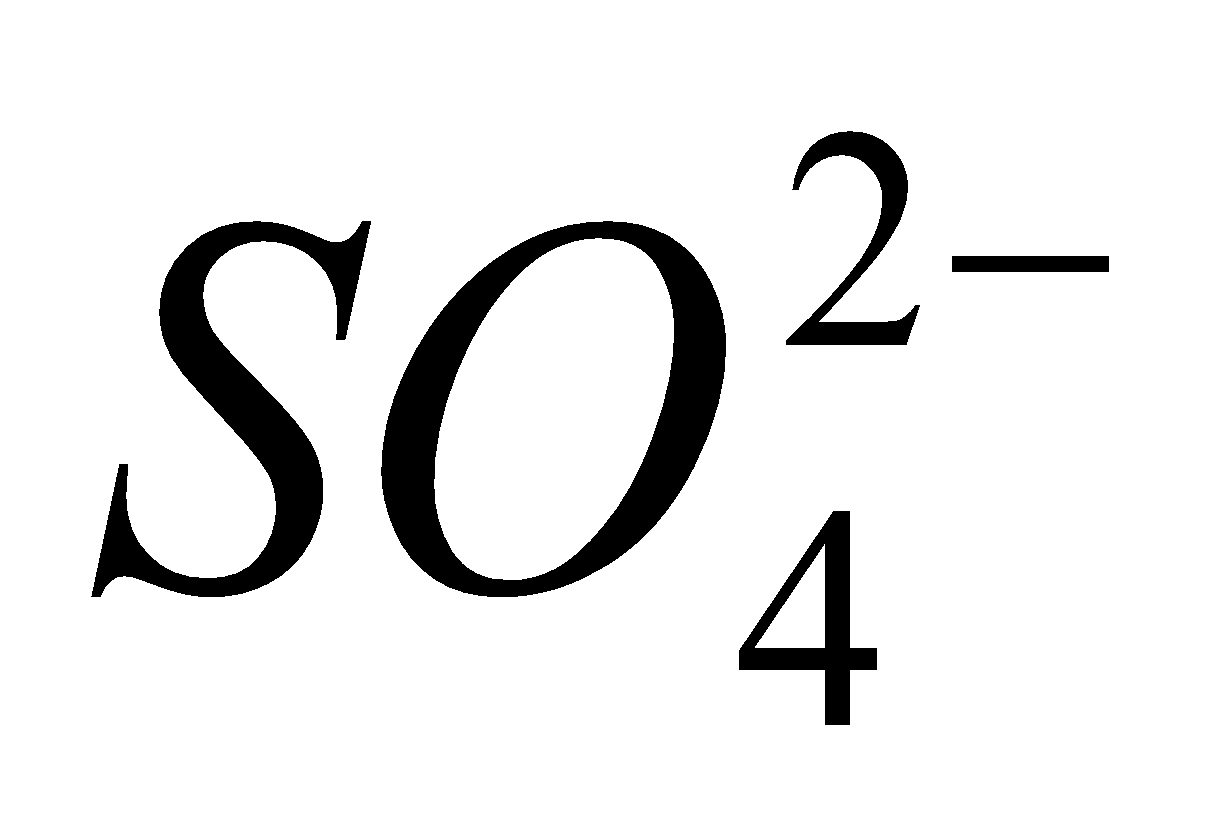
2)Т 0,02 н  ( зелений → рожевий)

Розрахункова формула:



Наприкінці зробіть висновки про відповідність вмісту  у воді нормам на питну воду.

***Завдання для самоконтролю***

1. Розкажіть про арбітражний метод визначення  - іонів у воді. Запишіть реакції, умови визначення та розрахункову формулу.
2. Поясніть умови та хід аналізу при визначенні  турбодиметручним методом. Запишіть розрахункову формулу.
3. Порівняйте титриметричні методи визначення : комплексонометричний метод та метод осадження. Який спосіб титрування застосовують у цих випадках, як фіксуються точки еквівалентності? Запишіть розрахункові формули. Поясніть розрахунок  в обох випадках.
4. Назвіть умови проведення титриметричного визначення ( метод осадження) та компоненти, які заважають.
5. Які умови осадження  та його фільтрування?
6. Як  взаємодіє з дифенілкарбазоном? Яка при цьому утворюється сполука, які в ній є зв’язки?
7. Порівняйте турбодиметричне та нефелометричне визначення  у воді методом порівняння зі стандартом та за допомогою градуювального графіка.

**11.10 Визначення сухого залишку**

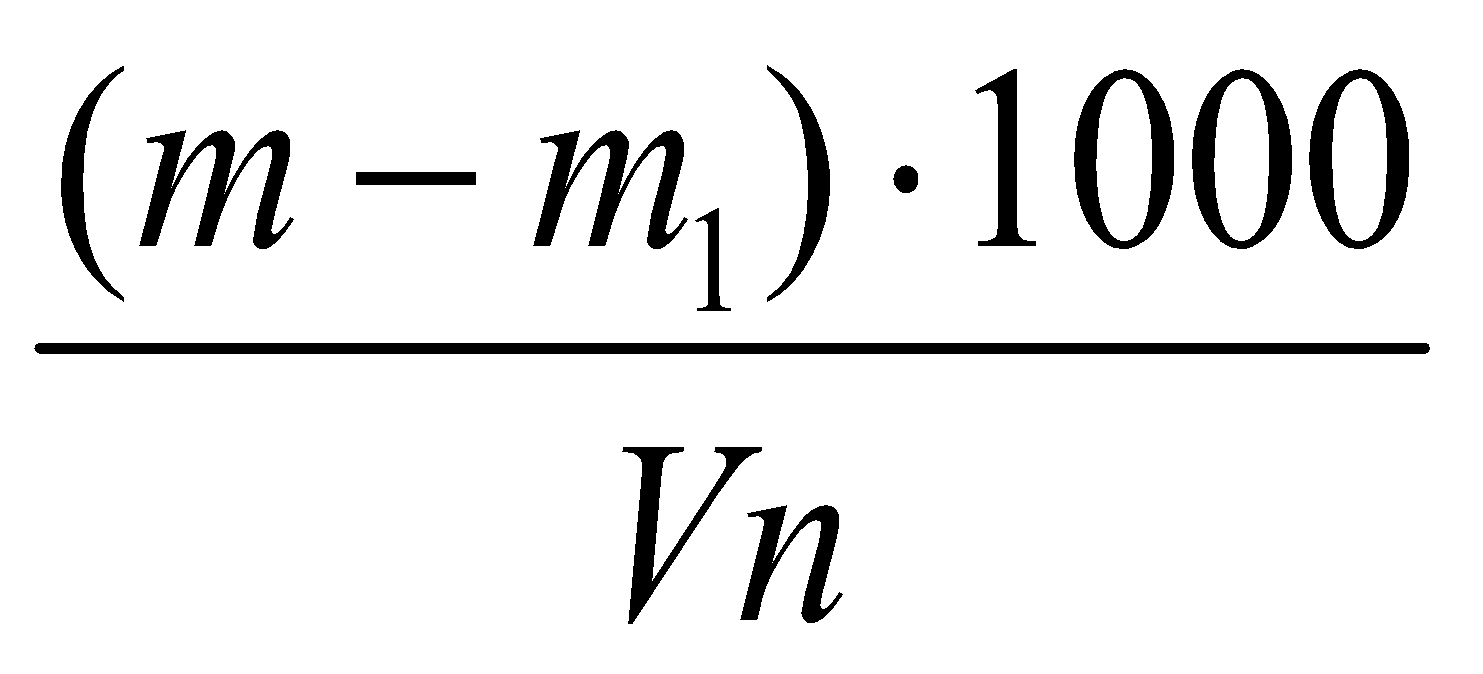
Сухий залишок характеризує солевміст і кількість колоїдно-розчинених у воді речовин. Величина сухого залишку характеризує загальну кількість нелетких органічних і неорганічних речовин, які добре розчиняються у воді. У природних водоймищах значення сухого залишку не повинно перевищувати 1000 мг/дм3 (ДСТ 18164-72).

**Визначення сухого залишку без додавання соди**

**(проводиться в день відбору проби)**

250-500 мл профільтрованої води випарюють в попередньо висушеній до постійної маси фарфоровій чашці.

* Випарюють на водяній бані з дистильованою водою.
* Сушать чашку з сухим залишком в термостаті при 110о С до постійної маси.
* Сухий залишок (Х) в мг/л обчислюють за формулою

Х = 

де m- маса чашки з сухим залишком, мг

m1 – маса пустої чашки , мг

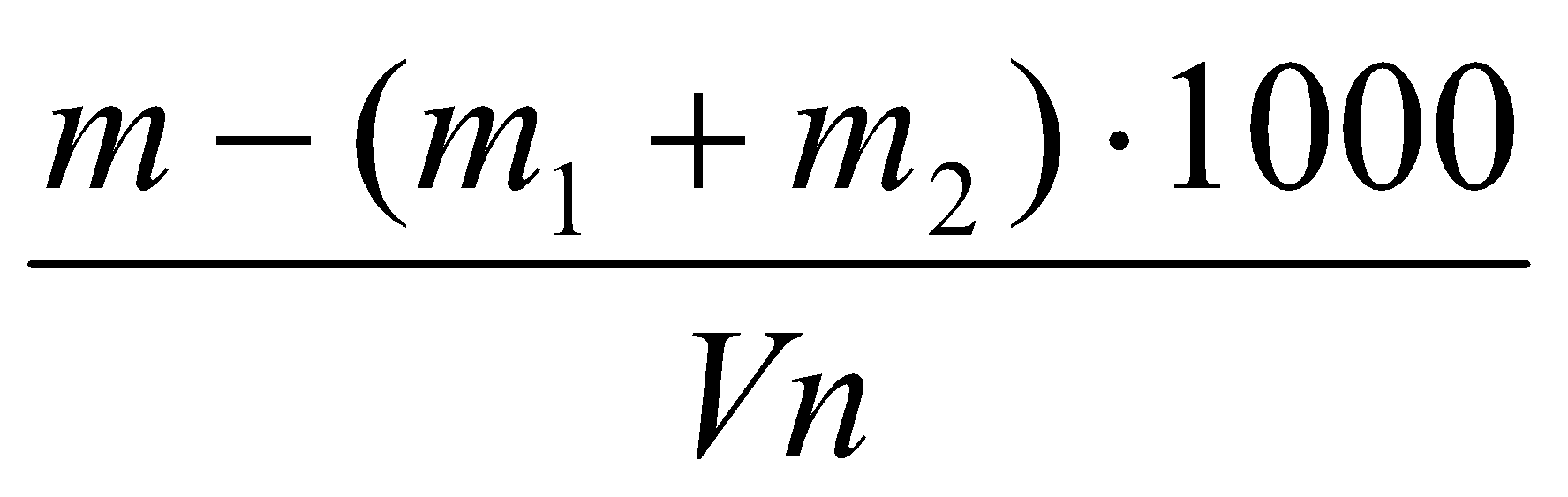
Vn – об’єм води, мл.

**Визначення сухого залишку з додаванням соди**

**(проводиться в день відбору проби)**

250-500 мл профільтрованої води випарюють в фарфоровій чашці попередньо висушеній до постійної маси при 150о С .

* Випарюють на водяній бані з дистильованою водою. Після того, як в чашку прилита остання порція води, вносять піпеткою 25 мл точного 1% розчину Na2CO3 з таким розрахунком, щоб маса прибавленої соди приблизно в 2 рази перевищувала масу визначуваного осаду. Для звичайних прісних вод достатньо 250 мг безводної соди (25 мл 1% розчину Na2CO3)
* Розчин добре перемішують скляною паличкою. Паличку обмивають дистильованою водою, збираючи воду в чашку з осадом.
* Сушать чашку з сухим залишком в термостаті при 150о С до постійної маси.
* Різниця в масі між чашкою з сухим залишком і початковою масою чашки з содою (1 мл розчину соди містить 10 мг Na2CO3) дає величину сухого залишку у визначуваному об’ємі.
* Сухий залишок (Х) в мг/л обчислюють за формулою

Х = ,

де m- маса чашки з сухим залишком, мг

m1 – маса пустої чашки , мг

m2 – маса доданої соди , мг

Vn – об’єм води, мл

Розходження між результатами повторних визначень не повинні перевищувати 10 мг/л, якщо сухий залишок не перевищує 500 мг/л; при більш високих концентраціях розходження не повинно перевищувати 2 відн %.

***Тести для самоконтролю***

**1. Для визначення масової частки Са2+ застосовують гравіметричний метод аналізу (осаджувач – розчин амоній оксалату). Указати гравіметричну форму:**

а) кальцій (ІІ) оксид;

б) кальцій (ІІ) оксалат безводний;

в) кальцій (ІІ) хлорид;

г) кальцій (ІІ) карбонат;

д) кальцій (ІІ) гідроксид.

**2. На аналітичних терезах можна зважувати з точністю до:**

а) 0,1 г;

б) 0,01 г;

в) 0,001 г;

г) 0,0001 г;

д) 1 г.

**3. Указати перевагу гравіметричного аналізу:**

а) висока точність аналізу;

б) висока чутливість та довготривалість аналізу;

в) висока селективність та довготривалість аналізу;

г) невисока чутливість та експресивність аналізу;

д) невисока чутливість та висока точність аналізу.

**4. Гравіметричне визначення карбонат-іонів у забрудненому препараті проводять методом:**

а) прямої відгонки;

б) виділення;

в) осадження;

г) непрямої відгонки;

д) виділення та непрямої відгонки.

**5. Визначити, яка з наведених не є умовою осадження кристалічних осадів:**

а) осадження проводять з розведених розчинів;

б) розчин осаджувача додають повільно, по краплях, при перемішуванні;

в) осадження проводять з гарячого розчину гарячим осаджувачем;

г) осад повинен «визріти» протягом декількох годин;

д) осад фільтрують одразу після осадження.

**6. Визначити, яка з наведених не є умовою осадження аморфних осадів:**

а) осадження проводять з концентрованих розчинів;

б) розчин осаджувача додають швидко;

в) осадження проводять з гарячих розчинів у присутності електроліту-коагулятора;

г) осад повинен «визріти» протягом декількох годин;

д) осад фільтрують одразу після осадження.

**7. Повнота осадження досліджуваних іонів є визначальною при виборі осадової форми. Осадження вважається повним, якщо залишкова концентрація досліджуваних іонів у розчині над осадом не перевищує:**

а) 10–4 г/л;

б) 10–7 г/л;

в) 10–8 г/л;

г) 10–6 г/л;

д) 10–5 г/л.

**8. До операцій гравіметричного аналізу не належить:**

а) відбір середньої проби;

б) стандартизація титранту;

в) взяття наважки;

г) фільтрування та промивання осаду;

д) прожарювання та зважування осаду.

**9. До осадової форми висувають такі вимоги: мала розчинність, зручна структура, кількісний та швидкий перехід у гравіметричну форму. Тому для кількісного визначення вмісту Pb2+-іонів їх осаджують у вигляді:**

а) PbMоO4 (кристалічний, *ДР* = 4,0 ∙ 10–6);

б) PbCrO4 (аморфний, *ДР* = 1,8 ∙ 10–14);

в) PbO2 (кристалічний, *ДР* = 3,0 ∙ 10–66);

г) PbSO4 (дрібнокристалічний, *ДР* = 1,6 ∙ 10–8);

д) PbCO3 (аморфний, *ДР* = 7,5 ∙ 10–14).

**10. Відносно до гравіметричного методу аналізу вірні всі перелічені твердження, зокрема:**

а) метод засновано на законі збереження мас;

б) основною операцією є зважування на аналітичних терезах;

в) немає необхідності у застосуванні стандартних розчинів;

г) гравіметрія характеризується високою швидкістю;

д) метод можливо застосовувати для визначення летких речовин, у т.ч. води.

**11. Вибрати осадову форму для гравіметричного визначення ферум (ІІІ):**

а) Fe2(SO4)3;

б) Fe(OH)3;

в) FeO;

г) FeCO3;

д) FeCl3.

**12. Гравіметричне визначення вологи у фармацевтичних препаратах виконують методом:**

а) прямої відгонки;

б) осадження;

в) виділення;

г) непрямої відгонки;

д) виділення та непрямої відгонки.

**13. Для визначення Fe3+-іонів у воді застосовують реакцію осадження у вигляді Fe(OH)3. Указати гравіметричну форму:**

а) Fe(OH)3;

б) Fe3O4;

в) Fe(OH)2;

г) FeO;

д) Fe2O3.

**14. Аналіз кристалогідрату натрій сульфату виконують гравіметричним методом, осаджуючи сульфат-іони розчином барій (ІІ) хлориду. Після визрівання осад барій (ІІ) сульфату промивають декантацією з використанням у якості промивної рідини:**

а) розчин амоній сульфату;

б) розведений розчин сульфатної кислоти;

в) дистильовану воду;

г) розчин натрій сульфату;

д) розчин барій (ІІ) хлориду.

**ГЛОСАРІЙ**

***Аналіз хімічний*** – хімічний процес, який дозволяє визначити якісний та кількісний склад сполуки (або суміші сполук), тобто встановити із яких елементів складається сполука і яка кількість кожного елемента в цій сполуці. Розрізняють якісний та кількісний аналіз.

***Алкаліметрія*** – кількісне визначення кислот, титрант – розчини лугів.

***Ацидиметрія*** - кількісне визначення лугів, титрант – розчини сильних кислот (НCl або H2SO4).

***Відновлення*** – приєднання водню до елемента чи сполуки, або приєднання електронів до атома в окисно-відновних реакціях.

***Відновники*** – атоми елементів, які віддають електрони, в результаті чого, підвищують ступінь окиснення.

***Водневий показник*** – це від’ємний десятковий логарифм концентрації іонів водню, виражений в моль/л. Характеризує реакцію середовища, яке створюється наявними в розчині іонами водню Н+.

***Гідроксокомплекси*** – комплексні сполуки, що містять ОН-групи

***Гідроксоній – іон*** – іон Н3О+, який існує у воді та у водних розчинах: Н+ + ОН- = Н2О.

***Гідроліз*** – реакція обміну між водою та сіллю з утворенням малодисоційованої сполуки.

***Добуток розчинності*** **–** добуток концентрацій іонів у насиченому розчині малорозчинного електроліту є величина постійна при стандартних умовах (t = 25оС, р = 101,325 кПа).

***Індикатори*** – спеціальні реактиви (переважно органічні сполуки), які змінюють своє забарвлення залежно від концентрації водневих іонів (рН середовища).

***Іонний добуток води*** – добуток концентрацій водневих і гідроксильний іонів за даної температури є величина стала Кw = [Н+]·[ОН-] = 10-14.

***ІЮПАК (IUPAC)*** – Міжнародна спілка чистої і прикладної хімії, яка розробляє рекомендації з номенклатури хімічних речовин.

***Йодометрія*** - це окисно-відновний метод об'ємного аналізу, в основі якоголежить вимірювання кількості йоду,щовитрачається наокиснення відновника абовиділяється під часвзаємодії окисника з розчином каліюйодиду.

***Каталізатори*** – речовини, що збільшують швидкість реакції, беручи участь в ній, але самі залишаються хімічно незмінними. Це тонкоподрібнені метали, вугілля активоване, оксиди металів, солі, кислоти.

***Металоіндикатори*** – органічні речовини, які утворюють забарвлені сполуки з іонами різних металів.

***Окисно-відновні індикатори*** - речовини, що змінюють своє забарвлення при зміні величини потенціалу системи. Це органічні речовини, які в окисненій і відновленій формах мають різний колір, причому перехід окисненої форми у відновлену є оборотним.

***Окисно-відновні реакції*** – реакції що відбуваються зі зміною ступеня окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин або реакції між окисником та відновником.

***Окиснення*** – процес втрати електронів атомами в окисно-відновних реакціях.

***Окисники*** – атоми елементів, які приймають електрони, в результаті чого, понижують ступінь окиснення.

***Осадження*** – виділення речовин із розчину у вигляді малорозчинної сполуки.

***Перманганатометрія* -** метод об'ємного аналізу, в якому речовину визначають титруванням Калію перманганатом.

***Реакція комплексоутворення*** – хімічна реакція продуктами якої є комплексні сполуки (солі): K2[Zn(OH)4], Fe3[Fe(CN)6]2.

***Розчини*** **–** однорідні (гомогенні) системи змінного складу, що складаються із двох або більше компонентів.

***Точка еквівалентності*** – момент титрування, коли індикатор змінює своє забарвлення.

***Титрант*** – розчин точно визначеної концентрації, за допомогою якого проводиться титриметричне визначення.

***Титрування*** – це процес додавання титранту до розчину речовини, яку визначають.

***Титрування пряме –*** при титруванні відбувається реакція між визначуваною речовиною і титрантом.

***Титрування обернене –*** до розчину визначуваної речовини додають надлишковий точно виміряний об’єм розчину відомої концентрації і надлишок реактиву відтитровують іншим титрантом.

***Титрування замісника*** – процес титрування коли титрантом титрують продукт реакції визначуваної речовини з реактивом.

***Титр по визначуваній речовині*** – маса (в грамах) визначуваної речовини, якій відповідає 1 мл титранту.

***Фіксанал*** – запаяна ампула, з точною наважкою реактиву.

***Фільтрування*** – відокремлення нерозчинної твердої речовини від рідини за допомогою лійки з фільтром.

***Хімічна реакція*** **–** процес при якому проходить перетворення одних речовин в інші, що відрізняються від вихідних складом та властивостями але при цьому не відбувається зміна будови атомних ядер.

***Хімічні рівняння*** **–** умовний запис хімічної реакції з використанням хімічних символів, формул і коефіцієнтів.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук’янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз): Навчальний посібник. Харків, 2019. 131 с.
2. Кельїна С.Ю., Невинський О.Г., Лічко О.І., Ремешевська І.В. Загальна хімія. Хімія та екологія води. Навчальний посібник. Миколаїв: НУК, 2019. 215 с.
3. Петрук В.Г., Васильківський І.В., Петрук Р.В. Технології захисту навколишнього середовища, Методи очищення стічних вод. Херсон : Олді-Плюс, 2019. 298 с.
4. Костік В. В. Екологічна хімія : конспект лекцій. Одеса : Одеський державний екологічний університет, 2019. 127 с.
5. Хільчевський В.К. Агрогідрохімія: підручник. Київ : ДІА, 2021. 176 с.
6. Федоров А.О. Інформаційні системи в хімічному аналізі : навчальний посібник. Чернівці : Рута, 2004. 169 с.
7. Юрченко Л.І. Екологія : підручник. Київ : Центр навчальної літератури, 2019. 304 с.
8. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / В.Д. Романенко, В.М. Жукинський, О.П. Оксіюк та ін. К.: Символ-Т, 1998. 28 с.
9. Панайотова Т. Д. Хімія води : конспект лекцій для студентів 1–3 курсів денної та заочної форм навчання першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. 109 с.
10. Мураєва О. О. Конспект лекцій з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу води» (для студентів 2 – 3 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси)). Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. 64 с.
11. Іванченко Л. В., Кожухар В. Я., Брем В. В. Хімія і технологія води : навчальний посібник. Одеса : Екологія, 2017. 208 с.
12. Мальований М.С. Техноекологія : підручник. Херсон : Олді-Плюс, 2014. 616 с.

Навчально-методичне видання

(*українською мовою*)

Панасенко Тамара Володимирівна

Омельянчик Людмила Олександрівна

Ткачук Оксана Василівна

АНАЛІЗ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД

Навчально-методичний посібник до самостійної роботи

для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»

спеціальності «Хімія »

Рецензент М.П. Завгородній

Відповідальний за випуск Л.О. Омельянчик

Коректор О.В. Ткачук