**Новоселов Є.Ф.**

**Примаченко С.В.**

**Екологічна хімія**

Навчальний посібник для студентів ННІЕБ спеціальності Хімічна та біоінженерія» «Хімічна технологія та інженерія» спеціалізація:«Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів» «Хімічна технологія високомолекулярних сполук»

( в електронному вигляді)

Київ 2017

**Вступ**

Сучасний фахівець у галузі охорони навколишнього середовища і раціонального природокористування повинен уміти передбачати наслідки впровадження нових технологій, знати особливості поведінки різних хімічних сполук у разі потрапляння їх у навколишнє середовище, оцінювати їх вплив на біосферні процеси. В основі процесів, які обумовлюють сучасний стан біосфери, лежать фізико-хімічні зміни в літосфері, гідросфері, атмосфері та живих організмах. Ці зміни є предметом вивчення таких галузей хімії, як геохімія, агрохімія, фотохімія, гідрохімія, біохімія та ін. Однак глобальні процеси, які відбуваються у навколишньому середовищі, обумовлені як природними, так і антропогенними чинниками, свідчать про тісний взаємозв’язок між явищами за участі абіотичних компонентів у різних геосферах і біогеохімічними циклами.

Екологічна хімія ґрунтується на основних законах і поняттях класичної хімії, проте обʼєкти дослідження в цьому випадку містяться в біосфері.

**1. Основні поняття та терміни екологічної хімії**

### 1.1. Екологічні чинники середовища

Найпростішою є класифікація, за якою екологічні фактори середовища поділяються на дві категорії: абіотичні фактори (фактори неживої природи) та біотичні фактори (фактори живої природи).

До ***абіотичних*** факторів належать *кліматичні* – світло, температура, волога, рух повітря, тиск; *едафогенні* (ґрунтові) – механічний склад, вологоємність, повітропроникність, щільність; *орографічні –* рельєф, висота над рівнем моря, експозиція схилу; *хімічні* – газовий склад повітря, сольовий склад середовища, концентрація, кислотність і склад ґрунтових розчинів.

До ***біотичних*** факторів відносяться *фітогенні* (рослинні організми), *зоогенні* (тварини), *мікробіогенні* (віруси, найпростіші, бактерії, ріккетсії) й *антропогенні* (діяльність людини).

### Аеробні та анаеробні організми

***Аеробними*** називають такі організми, які здатні жити і розвиватися лише за наявності у середовищі вільного кисню, який використовують як окиснювач. До аеробних організмів належать усі рослини, більшість найпростіших та багатоклітинних тварин, майже всі гриби, тобто переважна більшість відомих видів живих істот. Аеробні організми здійснюють біологічне окиснювання, головним чином за допомогою клітинного дихання..

**Анаеробні** організми здатні жити і розвиватися за відсутності в середовищі вільного кисню. Поширені вони переважно серед прокаріотів. Їх метаболізм зумовлений необхідністю використовувати не кисень, а інші окиснювачі. Багато анаеробних організмів, які використовуються органічними речовинами, здійснюють різні типи шумування, за яких утворюються відновлені сполуки: спирти, жирні кислоти. Інші анаеробні організми – денітрофікувальні (частина з них відновлює окисне залізо), сульфат-відновлювальні, метанутворювальні бактерії – використовують неорганічні окиснювачі: нітрати, сполуки сірки, СО2.

Анаеробні організми розвиваються в умовах, коли О2 цілком використовується аеробними організмами, наприклад у стічних водах, мулах.

* 1. **Класифікація небезпечних хімічних речовин**

Хімічне забруднення є наростаючою загрозою існування навколишнього середовища.

***Нині під токсикантами навколишнього середовища розуміють такі небезпечні хімічні речовини, які поширюються в навколишньому середовищі далеко за межі свого первісного місцеперебування і здійснюють прихований шкідливий вплив на тварин, рослини та згодом і на людину.***

За визначенням: справжні токсиканти – це ті небезпечні речовини, які сама людина необачно включає в кругообіг природи. Основним ядром сучасних небезпечних органічних речовин-токсикантів навколишнього середовища є пестициди. Ця загальна назва охоплює всі засоби бо-ротьби зі шкідливими організмами.

**1.2.1. Неорганічні небезпечні речовини**

Найбільшу екологічну небезпеку створюють метали і їхні сполуки, а також діоксид сірки й оксиди азоту..

Процеси метаболізму включають цілий ряд металів. Ці метали є життєво важливими для живих організмів. Так, залізо і мідь – транспортери кисню в організмі, натрій і калій регулюють клітинний осмотичний тиск, магній і кальцій (та деякі інші метали) активізують ензими – біологічні каталізатори.

Активність металів як отрут значною мірою залежить від форми, у якій вони потрапляють до організму. Так, відомий усім миш’як, отруйний у тривалентному стані і практично неотруйний у п’ятивалентному стані. А сполуки миш’яку (CH3)3As+CH2COO– взагалі неотруйні і наявні в тканинах деяких морських ракоподібних та риб, звідки надходять до організму людини.

Денна потреба цинку становить 10–15 мг, але великі дози негативно впливають на організм. Однак іон Zn2+ добре комплексується фосфатними групами, які відщеплюються від нуклеїнових кислот і ліпідів. У результаті іон Zn2+ переходить у менш отруйну форму і легко виводиться з організму:

O – – – Zn – – O

O – CH2 – CH2–

O

O – CH2 – CH2– O

Р

Р

О

О

О –

– О

Р

Барій є небажаним металом для живої клітини, але сульфат барію практично нерозчинний у воді й виводиться з організму без будь-якого впливу.

Ртуть не впливає на організм у вигляді одновалентних сполук. Так, каломель (Hg2Cl2) майже неотруйна, але двовалентний іон Hg2+, як і пари ртуті, здійснює токсичну дію.

Усі метали за ступенем токсичності можна розділити на три групи:

1) високотоксичні – ртуть, уран, індій, кадмій, мідь, талій, мишʼяк, золото, ванадій, платина, берилій, срібло, цинк, нікель, бісмут;

2) токсичні – манган, хром, паладій, свинець, осмій, барій, іридій, олово, кобальт, галій, молібден, скандій, сурма, рутеній, родій, лантан, лантаноїди;

3) малотоксичні – алюміній, залізо, германій, кальцій, магній, стронцій, цезій, рубідій, літій, титан, натрій.

***Ртуть як небезпечна речовина навколишнього середовища***

Небезпечні сполуки ртуті виявляються в усіх трьох середовищах існування живих організмів. Саме живі організми сприяють ефективному транспортуванню цього отруйного елемента з одного середовища в інше. На цьому прикладі можна проілюструвати процес нагромадження отрут у харчових ланцюгах (рис. 1).

Установлено, що кофермент метилкобаланін (Co63H91N12O14P) у живих організмах метилює ртуть, даючи (СН3)Hg+:

(СН3)[Co]+ + Hg2+ → (CH3)Hg+ + [Co]2+.

У процеси міграції метилртуті втручається і виробнича діяльність людини.

.

*Таблиця 1.1*

**Головні токсичні сполуки ртуті**

|  |  |
| --- | --- |
| Сполуки | Застосування |
| CH3Hg, EtHg\* | Фунгіциди |
| RHg (X=Ac, Py+) | Каталізатори у виробництві поліуретану, полівінілацетату |
| PhHg | Фунгіциди, бактерициди |
| CH3OCH2CH2Hg | Фунгіциди |
| Тіомерцал (похідна EtHg+) | Антисептик |
| Мерцаліл (метоксиалкільна похідна ртуті) | Діуретин |

\* Органічний чи неорганічний аніон.

Ще одним джерелом органічних похідних ртуті є виробництво інших металоорганічних сполук, з яких у результаті реакцій переалкілування виходить метилртуть:

(CH3)4Sn + Hg2+ ® CH3Hg+ + (CH3)3Sn+;

(CH3)4Si + Hg2+ ® CH3Hg+ + (CH3)3Si+.

***Наслідки дії метилртуті.***

Всесвітня організація охорони здоров’я вважає, що ГДК для ртуті в рибі може становити 1 мг/кг. Незважаючи на це, у Фінляндії рекомендується їсти рибу тільки один-два рази в тиждень. У Бразилії численні отруєння ртуттю пояснюються тим, що населення дуже любить вживати в їжу рибу піранью.

У людини ртуть накопичується у волоссі. Це індикатор! Якщо вміст ртуті в окуні становить 0,8 мг/кг маси, то в щуки він сягає вже 1,6 мг/кг. Після вживання такої щуки в їжу у волоссі людини вміст ртуті може становити 50 мг/кг, якщо ж 300 мг/кг маси, це стає смертельно небезпечним. Вплив ртуті на організм людини викликає ураження головного мозку, втрату зору аж до повної сліпоти.

***Свинець як небезпечна речовина навколишнього середовища***

Свинець належить до найбільш відомих отрут. Методом атомно-адсорбційної спектроскопії досліджувався вміст свинцю в молочних різцях у дітей. Одночасно відстежувався їхній розумовий розвиток за допомогою тестів. У всіх випадках діти з високим вмістом свинцю в зубах гірше справлялися з завданнями. Подібно до інших важких металів, свинець є складовою різних клітинних ферментів, що згодом втрачають свої функції в організмі. Свинець (як ртуть і кадмій) негативно впливає на реакцію паличок сітківки, що викликає погіршення сутінкового зору і є дуже небезпечним для водіїв автотранспорту. У Балтійське море щорічно надходить 5400 тонн свинцю, причому 75% цієї кількості – з повітря. Навіть у льодовиках Гренландії виявлено підвищений вміст свинцю.

Близько 2/3 усього поглиненого свинцю людина одержує, споживаючи рослинні продукти: листяні та стеблові продукти. Свинець, що поглинається листяними овочами, на 95% акумулює його з повітря і лише на 5% – із ґрунту. Тому з погляду безпеки збирання опалого листя корисне, хоча і виводить азот із кругообігу речовин.

Свинець може потрапляти в організм людини і при вживанні в їжу м’яса безхребетних, риби і ссавців. Наприклад, устриці концентрують свинцю більше, ніж у 500 разів. М’ясо свиней, відгодованих борошном із китового мʼяса (наприклад, в Австралії), містить свинцю в багато разів більше, ніж у рибі, яку визнали непридатною до вживання.

***Кадмій як небезпечна речовина навколишнього середовища***

«Важкий метал» кадмій взагалі є одним із найнебезпечніших речовин (токсичніший, ніж свинець). У природному середовищі кад-мій зустрічається лише в дуже малих кількостях, тому його отруйна дія виявлена недавно. Його містить мазут і дизельне паливо, сплави (як присадки), гальванічні покриття, кадмієві пігменти (використовувані у виробництві лаків, емалей, кераміки), пластмаси (як стабілізатор), електричні батарейки і т.д. В усьому світі в навколишнє середовище щорічно викидається близько 5000 тонн цього металу.

Кадмій небезпечний у будь-якій формі. Доза 30–40 мг смертельна. Навіть лимонад із посуду, що містить кадмій в емалі, небезпечний. Виводиться він з організму дуже погано, лише 0,1% за добу. Ранніми симптомами отруєння кадмієм є ураження нервової системи, білок у сечі, порушення функції статевих органів (вплив на яєчники), гострі кісткові болі в спині і ногах. Крім того, кадмій викликає порушення функції легень і має канцерогенну дію, накопичується у бронхах (вміст 0,2 мг Cd на 1кг маси бронхів викликає важке отруєння).

*Джерела забруднення кадмієм*:

– спалювання камʼяного вугілля (1 тонна вугілля містить 2г кад-мію);

– фосфатні добрива;

– відходи виробництва пластмас;

– легені тварин.

Вміст кадмію в легенях тварин накопичується з віком. З підвищенням дози добрив підвищується вміст кадмію в ґрунті, а потім і в рослинах, якими харчуються тварини.

**1.2.2. Діоксини та їх аналоги**

З органічних сполук-забруднювачів виділені «пріоритетні», що становлять найбільшу небезпеку для людини зараз і в майбутньому.

Це насамперед поліхлоровані діоксини, дибензофурани та інші родинні хлорвмісні органічні сполуки.

Через високу токсичність їх відносять до особливого класу забруднювальних речовин – екотоксиканти або суперекотоксиканти.

Діоксини відносять до ксенобіотиків, речовин чужорідних живому організму. Діоксини – поліхлоровані сполуки, що містять ароматичні ядра і є суперекотоксикантами.

Проблема діоксинів має особливо небезпечний характер для людства, зважаючи на надзвичайно підступний характер їх токсичності. Діоксини утворюються дуже легко під час багатьох буденних та незамінних процесів життєдіяльності людини, а визначити їх наяність у навколишньому середовищі важко.

**1.3. Типи реакцій хімічних речовин у їх природному та техногенному кругообігу**

На рівні екосистеми і біосфери в цілому відбуваються безупинні фізико-хімічні процеси, що є біогеохімічними циклами.

Усі речовини на нашій планеті перебувають у процесі біогеохімічного кругообігу.

Виділяють два основні кругообіги: ***великий*** (геологічний) і ***малий***(біотичний).

**Великий кругообіг** відбувається протягом сотень чи тисяч мільйонів років. Він полягає в тому, що гірські породи піддаються руйнуванню, вивітрюванню, а продукти вивітрювання, у тому числі і розчинені у воді речовини, зносяться потоками води у Світовий океан. Тут вони утворюють опади, морські нашарування. Великі повільні геотектонічні зміни, опускання материків і підняття морського дна, переміщення морів і океанів протягом тривалого часу приводять до того, що накопичені на дні морів і океанів речовини знову повертаються на суходіл (у літосферу).

**Малий кругообіг** є частиною великого, полягає в тому, що поживні речовини ґрунту (такі як вода, вуглець) акумулюються в речовині рослин, витрачаються на побудову тканин рослин, входять до складу органічних речовин, забезпечують життєдіяльність самих рослин, а також організмів – консументів. Продукти розпаду речовини після загибелі рослин надходять у розпорядження ґрунтової мікрофлори і мезофауни (хробаків, молюсків, бактерій, грибів, найпростіших і ін.), тобто знову втягуються у потік речовин та їх енергії.

*Повернення хімічних елементів (чи речовин) з неорганічного середовища через рослинні і тваринні організми назад у неорганічне середовище з використанням сонячної енергії чи енергії хімічних реакцій зветься біогеохімічним циклом.*

До головних циклів відносять біогеохімічні цикли вуглецю, води, азоту, фосфору, сірки, біогенних катіонів. Цикли вуглецю, азоту, фосфору наведені у відповідних розділах цієї книги у вигляді схем.

* 1. **Хімічні та фізичні методи моніторингу хімічного забруднення навколишнього середовища**

Згідно з ДСТУ 17.2.1.04-77, забрудненням атмосфери називається зміна складу атмосфери в результаті наявності у ній домішок. Забруднення, обумовлене діяльністю людини, називається антропогенним забрудненням. Під домішкою ДСТУ розуміє розсіяну в атмосфері речовину, якої не містить її постійний склад. Отже, до домішок можуть відноситися не тільки токсичні, а й нетоксичні речовини.

Для кожної речовини, що забруднює атмосферне повітря, встановлені два нормативи:

1) максимальна разова гранично допустима концентрація за 20 хвилин виміру (осереднення) – ГДКм.р. , мг/м3;

2) середньодобова гранично допустима концентрація, осереднена за тривалий проміжок часу (до року) – ГДКс.д. , у мг/м3.

ГДК шкідливої речовини в атмосфері – це максимальна концентрація того чи іншого забруднювача, яка ще не здійснює прямого чи опосередкованого шкідливого впливу на організм людини та її нащадків і не погіршує санітарних умов життя.

У разі дії на організм одночасно кількох шкідливих речовин, що характеризується сумарною дією, сума відносних фактичних концентрацій кожної речовини (С1, С2,... С*n*) у повітрі і її гранично допустимої концентрації (ГДК1, ГДК2,... ГДК*n*) не повинна перевищувати одиниці: С1 / ГДК1 + С2 / ГДК2 +... + С*n* / ГДК*n* Ј 1.

Гігієнічне нормування стикається з істотними проблемами організаційного, технічного і фізіологічного характеру.

Для кожної шкідливої речовини встановлюється кілька максимальних разових гранично допустимих концентрацій у повітряному середовищі, класифікація яких наведена на рис.1.1.

Гранично допустима концентрація (ГДК)

В атмосферному

повітрі населеного пункту (ГДКа.н)

Максимально разова на території (ділянці) підприємства (ГДКп.п. = 0,3 ГДКр.з)

Максимальна разова концентрація в робочій зоні (ГДКр.з)

Максимальна

разова (ГДКм.р)

Середньодобова (ГДКс.д)

Максимальна разова для великих міст і курортів (ГДКм.р)

Рис. 1.1. Класифікація гранично допустимих концентрацій

забруднювальних речовин в атмосферному повітрі

Поряд із гранично допустимими концентраціями існують тимчасово допустимі концентрації (ТДК), інакше названі орієнтовно безпечними рівнями впливу (ОБРВ). Гранично допустимі концентрації встановлюються на основі експериментів із піддослідними тваринами, що потребує досить тривалого часу. На першому етапі встановлення ГДК визначаються основні токсикометричні характеристики досліджуваних речовин, і фактично встановлені в результаті експериментів нормативи вважаються тимчасово допустимими концентраціями.

## 2. Екологічна хімія атмосфери

Посилення техногенної дії на природне середовище викликало деградацію якості навколишнього середовища і породило цілу низку пов’язаних із цим проблем, найгостріша з яких – стан атмосферного повітря.

**2.1. Склад і будова атмосфери**

Загальна маса газової оболонки нашої планети – атмосфери становить 5,14 ∙ 1015 т. Це приблизно одна мільйонна частина маси Землі. Склад атмосфери зазнавав найсерйозніших змін у різні геологічні епохи.

Найщільніший шар повітря, що прилягає до земної поверхні, називають тропосферою. Висота її в середніх широтах сягає 10–12 км над рівнем моря, на полюсах 7–10 км, над екватором 16–18 км. У ній зосереджено чотири пʼятих усієї маси атмосфери. Температура у тропосфері з висотою зменшується на 0,6оС на кожні 100 м і коливається від +40оС до –50оС.

На відміну від температури атмосферний тиск неухильно зменшується з висотою. Така особливість викликається здатністю атмосфери стискатися, на відміну від гідросфери: на рівні моря тиск становить 760 мм ртутного стовпчика, на висоті 100 км Р = 2,3 10–3 мм рт. ст., а на висоті 200 км Р = 1,0 10–6 мм рт. ст.

У даний час склад атмосфери перебуває в стані динамічної рівноваги, яка підтримується результатом дії живих організмів, геохімічних явищ і господарської діяльності людини.

Головними компонентами атмосфери (табл. 1.1) є азот, кисень і аргон: на їх частку в приземному шарі припадає відповідно 78, 21 і 0,9% (об.). На частку всієї решти компонентів лишається менше 0,1% (об.), але роль їх у загальній динаміці стану атмосфери надзвичайно велика.

Постійний вміст обʼємних концентрацій компонентів в атмосфері (так званих квазіпостійних) (N2, О2, Аr, Ne, Хе, Кr, Нe) залишається практично незмінним аж до висоти 100 км

Для визначення вмісту домішок в атмосфері крім % (об.) часто використовуються інші одиниці вимірювання концентрації газоподібних компонентів у суміші. Для визначення об’ємної концентрації значного поширення набули млн–1 і млрд–1 (в англомовному варіанті ppm та ppb відповідно). Ці одиниці вимірювання показують кількість об’ємів даної домішки в одному мільйоні або мільярді обʼємів газової суміші.

Масові концентрації домішок визначають масу відповідної домішки в одиниці об’єму газової суміші. Найчастіше для вираження масових концентрацій «активних домішок» у газовій фазі використовуються такі одиниці, як мг/м3 або мкг/м3.

Вміст газів і пари в повітрі може бути виражений їх парціальним тиском. У цьому разі використовуються стандартні одиниці вимірювання тиску Па або кПа (в СІ). У літературі зустрічаються й застарілі одиниці вимірювання тиску – атмосфера (атм), міліметри ртутного стовпа (мм рт ст.), бар і торр.

У табл. 2.1 наведено дані про квазіпостійні та непостійні компоненти атмосфери.

*Таблиця 2.1*

Склад атмосфери поблизу земної поверхні

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Квазіпостійні компоненти | | «Активні» домішки | |
| компо-нент | концентрація, % (об.) | компо-нент | концентрація,  % (об.) |
| N2  О2  Аr  Ne  Не  Кr  Хе  H2 | 78,11 ± 0,004  20,95 ± 0,001  0,934 ± 0,001  (18,18 ± 0,04) 10–4 (5,24 ± 0,04) 10–4  (1,14 ± 0,01) 10–4  (0,087 ± 0,01) 10–4  0,5 10–4 | Н2О  СO2  О3  SO2  CH4  NO2 | 0–7  0,01– 0,1(в середн. 0,035)  0–110–4(в середн. 3 ∙10–5)  1 10–4  1,6 10–4  210–6 |

Склад атмосфери в приземному шарі, наприклад, склад сухого повітря на рівні моря має такі характеристики: приблизно 99% припадає на частку двохатомних газів азоту й кисню, а все інше, за винятком вуглекислого газу, – на частку одноатомних газів (табл. 2.2). Хоча на верхні шари атмосфери припадає лише невелика частина її маси, вони значною мірою впливають на життя на поверхні Землі. Вони захищають нашу планету від потоку променів і граду часток високих енергій. Ці процеси, у свою чергу, включають утворення короткоживучих часток з неспареним електроном – вільних радикалів.

*Таблиця 2.2*

Склад повітря в приземному шарі

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Компонент | Вміст у мольних % | Молярна маса |
| Азот N2 | 78,04 | 28,013 |
| Кисень O2 | 20,948 | 31,998 |
| Аргон Ar | 0,934 | 29,948 |
| Діоксид вуглецю CO2 | 0,033 | 44,009 |
| Неон Ne | 0,001818 | 20,183 |
| Гелій He | 0,000524 | 4,003 |
| Метан CH4 | 0,0002 | 16,043 |
| Криптон Kr | 0,000114 | 83,800 |
| Водень H2 | 0,00005 | 2,0159 |
| Оксид азоту (1) N2O | 0,00005 | 44,013 |
| Ксенон Xe | 0,0000087 | 131,300 |

*Примітка*. Озон O3, діоксид сірки SO2, оксид азоту NO2, аміак NH3, оксид вуглецю СО2. Наявність домішок та їх вмісту може змінюватися.

**2.2. Вільні радикали в атмосфері та тропосфері**

**2.2.1. Фотодисоціація**

Сонце випускає енергію з різною довжиною хвиль. Короткохвильове випромінювання в ультрафіолетовій ділянці спектру має високу енергію, що викликає хімічні реакції. При цьому енергія фотона (Е = hν) повинна бути достатньою для розриву хімічного зв’язку в молекулі та ініціювання реакції. Крім того, молекули повинні поглинати фотон, енергія якого перетворювати-меться в яку-небудь іншу форму. Перша реакція – фотодисоціація кисню:

О2 (г) + hν ® 2О (г). (1)

Максимальна енергія, необхідна для такого перетворення, дорівнює 495 кдж/моль. Можна виконати розрахунок і визначити, якими повинні бути ν і λ цього випромінювання.

Спочатку обчислимо енергію, необхідну для розриву зв’язку в одній молекулі:

Е`=== 8,22 10–19.

Знайдемо частоту коливання, знаючи, що енергія фотона:

Е = hν; ν =  =  = 1,24 1015 с −1.

Зважаючи на те, що добуток частоти та довжини хвилі електромагнітного випромінювання дорівнює швидкості світла:

νλ = с = 3,00 108 м/с; λ =  =  = 242 нм.

Молекули О2 поглинають велику частину короткохвильового випромінювання з високою енергією, перш ніж воно досягне нижньої частини атмосфери. При цьому утворюється атомарний кисень. На висотах близько 400 км дисоціює 99% молекул кисню. На висоті 130 км вміст О2 і О однаковий. На менших висотах вміст молекуляр-ного кисню значно більший, ніж атомарного.

**2.3. Парниковий ефект та фізико-хімічний кругообіг CO2**

Кожне матеріальне тіло, температура якого вища за температуру навколишнього середовища, як відомо, випускає електромагнітні випромінювання. Земля поглинає сонячне випромінювання (переважно у видимому діапазоні) і випускає тепло в інфрачервоному діапазоні. Оскільки середня глобальна температура протягом останніх 10–15 тис. років лишалася практично незмінною, стверджується, що на планеті спостерігається тепловий баланс. Оцінювання середньої температури Землі, виконане на основі цього балансу, за умови відсутності атмосфери навколо планети дає значення, відмінне від реально спостережуваного більш ніж на 35 градусів. У разі відсутності атмосфери температура на планеті була б більш ніж на 20 градусів нижчою від 0°С. Проте атмосфера Землі є сумішшю газів, що не випромінюють у безперервному діапазоні хвиль, як абсолютно чорні тіла. Компоненти атмосфери, молекули яких містять 3 і більше атомів у своєму складі (такі, як вода, діоксид вуглецю і багато інших), інтенсивно поглинають випромінювання в інфрачервоному діапазоні, на яке припадає максимальна кількість енергії, що випромінюється Землею.

Водяна пара інтенсивно поглинає випромінювання в діапазоні довжин хвиль 5–7 мкм і більше 14 мкм, діоксид вуглецю – в діапазоні довжин хвиль 4–5 мкм і більше 12 мкм.

Нагромадження CO2 в атмосфері в усьому світі пов’язують зараз із так званим парниковим ефектом (цьому сприяє також нагромадження СН4, СFCl2). Діоксид вуглецю не поглинає видиму і ближню УФ зони сонячної радіації, а, з іншого боку, ІЧ випромі-нювання Землі поглинається CO2 в атмосфері, не пропускається в космос.У зв’язку з проблемою «парникового ефекту» великий кругообіг вуглецю можна подати у вигляді схеми (рис. 2.1).

Промислове

використання

Горіння

Дихання

Торф, вугілля, нафта

Зелені рослини

Вільний СО2 у повітрі

СО2 у воді

океанів

дихання, гниття

дихання, гниття

Живі

організми

Фотосинтез

Рис. 2.1.Трансформація і використання СO2 у природі

Вуглекислота, що є в атмосфері (23,5 1011 т) чи в розчиненому стані у воді, є сировиною для фотосинтезу рослин і перероблення вуглецю в органічну речовину живих істот, тобто в процесі фотосинтезу відбуваються перетворення на цукор, потім – на протеїни, ліпіди і т.д.

При диханні організмів СO2 повертається в атмосферу. Значна частина вуглецю накопичується у вигляді мертвої органіки і переходить у викопний стан. Коли настає смерть, сапрофаги і біоредуценти двох типів розкладають і мінералізують трупи, утворюючи ланцюги живлення, наприкінці яких вуглець нерідко надходить у кругообіг у формі вуглекислоти («ґрунтовий подих»).

Однак сонячну енергію, акумульовану у викопному паливі, людина інтенсивно вивільнює під час його спалювання, при цьому CO2 надходить в атмосферу.

Основна маса вуглецю біосфери акумульована в карбонатних відкладеннях на дні океану (вапняки і корали) – 1,3 1016 т, у кристалічних породах – 1,0 1016 т, у камʼяному вугіллі і нафті – 3,4 1015 т. Саме цей вуглець бере участь у повільному геологічному кругообігу. Життя на Землі і газовий баланс атмосфери підтримується кількістю вуглецю, що міститься в рослинних (5 1011 т) і тваринних (5 109 т) тканинах. Однак у даний час людина інтенсивно замикає на собі кругообіг речовин, у тому числі й вуглецю.

За останнє сторіччя вміст СО2 з атмосфери збільшився на 10%, причому основний приріст відбувся в останні десятиліття.

В атмосфері затримується біля половини усього «антропогенного» CO2, і решта поглинається Світовим океаном. Вважається, що екосистеми (наземні) асимілюють близько 12% CO2, загальний час його перенесення – 8 років.

Так, у 1956 р. вміст СО2 був 0,028%, у 1985 р. – 0,034%, а в 1989 р. становив 0,035%. Отже, за 33 роки вміст СО2 зріс на 25% від первісної величини.

За прогнозами, до середини XXI століття вміст СО2 в атмосфері подвоїться.

Затримування тепла поблизу поверхні Землі – процес дуже важливий для підтримання життя на Землі, інакше середня температура була б на 33оС нижчою від існуючої. Але перспективи швидкого підвищення tоС Землі дуже небезпечні, тому що можуть призвести до підвищення рівня Світового океану.

Збільшення концентрації діоксиду вуглецю в атмосфері, особливо інтенсивне за останні 200 років, призводить до зростання эфективності поглинання інфрачервоного випромінювання. В результаті цього температура Землі може зростати. До підвищення температури може привести і збільшення концентрації в тропосфері таких газів, як **O3, CH4, N2O, NO2, SO2,** а також **фреонів**.

**2.4. Хімія викидних газів** – **головних забруднювачів атмосфери**

**2.4.1. Джерела забруднення атмосфери**

Існує два види забруднень атмосфери: природне і штучне, кожен з яких обумовлений відповідними джерелами (рис. 2.2).

**ХАРАКТЕРИСТИКА ДЖЕРЕЛ**

**ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКИДІВ**

НЕОРГАНІЗОВАНІ ВИКИДИ

ОРГАНІЗОВАНІ ВИКИДИ

Відкриті склади;

транспортні ділянки;

завантаження; розвантаження;

аварійні виливи.

Точкові :

труби, дахові вентилятори, витяжні шафи.

Лінійні**:**

Аераційні ліхтарі, точкові джерела, розташовані на відстані менше 200 метрів.

Наземні, площинні;

Відомі координати

та розміри за відсутності

чітких меж;

визначений, але непостійний

об’єм та склад.

Низькі:в зоні аераційної тіні.

Високі:фіксовані координати,

відомі розміри

визначений, відносно постійний об’єм та склад.

**СТУПІНЬ ВИВЧЕНОСТІ ТА РОЗРАХУНКИ**

Вивчені недостатньо;

враховуються наближено ; немає затверджених програм; розрахунки не досить надійні

Вивчені повністю; враховується вклад кожного джерела для будь-якої точки простору; існують програми розрахунків на ЕОМ; розрахунки досить надійні

Рис. 2.2. Джерела забруднення атмосфери

Джерела забруднення атмосфери розрізняються також за потужністю викиду (потужні, великі, дрібні), висотою викиду (низькі, середньої висоти і високі), температурою вихідних газів (гарячі й холодні).

Для підготовки вихідних даних з метою розрахунку гранично допустимих викидів (ГДВ) підприємств для кожного джерела за кожним показником необхідна класифікація не лише джерел за-бруднень, а й класифікація та характеристика викидів, ступінь їх вивченості. При цьому враховують організовані, неорганізовані і розподілені викиди (рис. 2.3).

Забруднення повітря

Штучне

Природне

Радіоактивне

Позаземне (космічний пил)

Інші

Земне

експлуатація реактора

атомні

вибухи

нерозщеплений матеріал

розщеплений матеріал

Континентальне

уранова руда

Вивітрювання

ня

видобуток

транспортування

переробка

промисловість

аварії АЕС

спалювання

пил

будівлі

кіптява

транспорт

природні

вихлопні гази

неорганічне

вулканізм

органічне

рослини

дим

тварини

Морське

побутове

промислові

Рис*.* 2.3. Класифікація джерел, викидів і ступеня вивченості

забруднювальних речовин

Організовані викиди зазвичай здійснюють зі стаціонарних джерел. Для них характерна велика висота труб (50–100 м), а також значні концентрації та об’єми.

Неорганізовані викиди виявляються у вигляді надходжень небезпечних речовин в атмосферу з виробничих приміщень підприємств. Концентрація та об’єм забруднювальних речовин менші, висота викидів невелика.

Розподілені викиди повʼязані в основному з транспортом, а також з обробкою сільськогосподарських територій отрутохімікатами.

Найбільш поширені викиди промисловості – зола, пил, оксид цинку, сірчистий ангідрид, сірководень, меркаптан, альдегіди, вуглеводні, смоли, оксид і діоксид азоту, аміак, озон, оксид і діоксид вуглецю, фтористий водень, хлористий водень, кремнефлуорний натрій, радіоактивні гази й аерозолі

Маса забруднювальних речовин, що надходять за рік до атмосфери з природних та штучних джерел, наведена в табл. 2.4.

*Таблиця 2.4*

Маса забруднювальних речовин, що викидаються в атмосферу (тонн/рік, за даними ЮНЕСКО, 1996)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Речовина | Природні  Надходження | Антропогенні викиди |
| Оксид вуглецю (II) – СО | – | 3,5 108 |
| Оксид сірки (IV) – SO2 | 1,4 108 | 1,45 108 |
| Оксиди азоту (II) – NO | 1,4 109 | (1,50 – 2,00) 107 |
| Аерозоль  (тверді речовини) | (7,70 – 22,00) 1010 | (9,60 – 26,00) 1010 |
| Фреони, поліхлор-вінілові речовини | – | 2,00 106 |
| Озон – О3 | 2,00 109 | – |
| Вуглеводні | 1,00 109 | 1,00 106 |
| Свинець – Pb | – | 2,00 105 |
| Ртуть – Hg | – | 5,00 103 |

Як свідчать дані табл.2.4, антропогенне (штучне) забруднення атмосфери переважає над природним, при цьому 37% забруднень дає автотранспорт, 32% – промисловість і 31% – інші джерела.

Взагалі у 1990 році у світі в атмосферу викидалося понад 400 млн тонн чотирьох головних забруднювачів (табл. 2.5).

*Таблиця 2.5*

Викиди в атмосферу головних забруднювачів у світі (1990 р.)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Речовини, млн тонн | Діоксид сірки | Оксиди азоту | Оксиди вуглецю | Тверді частки | Усього |
| Глобальні викиди | 99 | 68 | 177 | 57 | 401 |
| Росія (тільки стаціонарні  джерела) | 9,2 | 3 | 7,6 | 6,4 | 26,2 |
| Росія (з урахуванням усіх джерел), % | 12 | 5,8 | 5,6 | 12,2 | 13,2 |

**2.4.2.1. Кислотні дощі**

**2.4.2.1.1. Утворення в атмосфері сірчаної кислоти**

Назвемо джерела діоксиду сульфуру. Існують два шляхи його утворення:

*Природні:*

– вулкани;

– фітопланктон у поверхневих водах продукує диметилсульфід – це глобальний процес.

*Техногенні:*

– електротеплостанції – емісії при згорянні вугілля або нафти;

– плавильні заводи, котрі виробляють метал із сульфідних руд;

– сірчанокислотні заводи;

– двигуни внутрішнього згоряння.

***Склад дощів.*** Дощова вода містить розчинні форми газів, наприклад CO2,тому формально дощі мають бути дещо кислотними з pH = 5,7. Так, pH дощів може коливатись у межах 4,5–8 залежно від цілком природних чинників. Головний внесок у кислотні осади роблять сульфур- та нітрогеновмісні молекули.

***Механізм утворення сірчаної кислоти в атмосфері***

Цей механізм включає в себе окиснення відновлених сульфурчастинок.

Окиснення відновлених сульфур-частинок призводить до утворення сірчаної кислоти.

Важливою є реакція з гідроксил-радикалом:

H2S + •OH →H2O + HS• (це тіоніл-радикал).

***Утворення сірчаної кислоти в атмосфері***

Тіоніл-радикал окиснюється далі:

HS• + O2 → SO + OH ,

SO + O2 або O3 чи NO2 → SO2 + продукти

*Окиснення діоксиду сульфуру* відбувається гомогенно у газовій фазі:

SO2 + •OH + *M* →HO•SO2 + *M*;

HO•SO2 + O2 + *M*→HOO• + SO3 + *M*;

SO3 + H2O → H2SO4.

*Гетерогенне окиснення діоксиду сульфуру* відбувається так, що реагенти зустрічаються у краплинах хмар:

SO2(г) ↔ SO2(р);

SO2(р)  + H2O ↔ HSO3(р)− + H3O+(р);

HSO3 (р) – + H2O ↔ SO2–3(р) + H3O+(р).

Окиснення сполук сірки відбувається в межах краплинок води.

**2.4.2.1.2. Утворення в атмосфері нітратної кислоти**

Механізм ***утворення в атмосфері*** ***нітратноі кислоти*** включає в себе поняття так званих *денної хімії та нічної хімії*.

Джерелами нітроген-оксидів є:

– спалювання вугілля чи нафти – електростанції, двигуни внутрішнього згоряння, домашній обігрів;

– нітратні добрива;

– важливе природне джерело – нітрифікація в ґрунтах.

Отже, оксиди нітрогену, які утворюються в результаті різноманітних процесів, окиснюються далі:

NO + O3 → NO2 + O2.

(Порівняйте з розділом фотохімічній смог).

Оксиди нітрогену вилучаються з атмосфери внаслідок окиснення:

NO2 + OH • + *M* → HNO3 + *M*.

Процес відбувається вдень, оскільки початкові матеріали утворюються в результаті фотохімічних процесів.

Вночі працює так звана нічна хімія, при цьому утворюються нітрат-радикали:

•NO2 + O3 → •NO3 + O2.

Нагромаджуючись уночі, вони розкладаються фотолітично протягом дня.

Крім того, вночі відбуваються численні інші реакції:

•NO3 + •NO2 ↔ N2O5,

N2O5 + H2O → 2HNO3,

більшість NO*x*,що існують в атмосфері вночі, далі таким способом перетворюються в нітратну кислоту.

Нітратна кислота HNO3 видаляється з повітря через сухе чи вологе осадження, вона може також реагувати з аміаком (із сечовини):

NH3 + HNO3 → NH4NO3.

**2.4.2.1.3. Контроль антропогенних викидів нітрогену та сірки**

Половина попередників кислот викидається внаслідок вироб-ництва енергії.

Оскільки проблема центрується поблизу виробництва енергії, існує чотири шляхи її вирішення:

– зниження використання енергії за рахунок підвищення ККД;

– виробництво енергії в процесах, що включають спалювання;

– попередження викиду проблемних газів;

– видалення газів після їх генерації.

*Спалювання в киплячому шарі як метод попередження викидів сірки в тепловій енергетиці.*

Цей метод розроблено для підвищення ефективності спалювання вугілля та поліпшення теплоперенесення: перегріте повітря проганяють через шар пилоподібного вугілля, внаслідок чого утворюється подібна до рідини суспензія, досягають рівномірного та повного згоряння й утворюється значно менше CO.

Впорскування пилоподібного вапняку:

Спалювання відбувається в киплячому шарі:

CaCO3 → CaO + CO2;

CaO + SO2 + 1\2 O2 → CaSO4 .

Недопалене вугілля виділяють у центрифужному циклоні – повертають до киплячого шару для спалювання.

Так видаляють до 90% SO2. При цьому викиди NO знижують на 50% завдяки контрольованим умовам згоряння.

*Десульфурування викидного газу*

Газ після згоряння проходить через водну суспензію:

CaCO3 + SO2 → CaSO3 + CO2 .

Відбувається окислення в потоці:

CaSO3 +1\2 O2 + 2H2O → CaSO4 H2O.

Продукт може бути використаний як гіпс для будівництва.

**2.4.3. Хімія озону в атмосфері**

***Стратосферне руйнування озону***

На висоті понад 30 км фотодисоціація кисню продовжується. У мезосфері і стратосфері концентрація молекулярного кисню перевищує концентрацію атомарного кисню, тому атоми часто стикаються з молекулами О2 , що веде до утворення озону:

О (г) + О2(г) « О3 + 105 кДж/моль.

Ця реакція оборотна, і якщо частка О3 не віддасть надлишкову енергію при зіткненні з іншою (N2 і О2), то молекула розпадеться. Чим нижче до Землі, тим більша концентрація газів N2 і О2, тим частіші зіткнення і стабілізація озону. Але знову ж – чим нижча, тим менша дисоціація О2 на атоми, а отже, менше озону.

Молекули озону самі здатні поглинати випромінювання, і найбільше озоном поглинаються фотони з довжиною хвилі 200 –

310 нм, що дуже важливо для людей. Це випромінювання іншими частками не поглинається такою мірою, як озоном. «Озоновий щит» захищає життя на Землі від згубного впливу випромінювання. Загальний процес циклічного утворення і розкладання озону має такий вигляд:

a) O2 + hv (< 242 n*m*) → 2O;

b) O + O2 + *M* → O3 + *M;*

c) O3 + hv (< 320 n*m*) → O + O2;

d) O + O3 → 2O2,

де *m* – будь-яка (випадкова) молекула повітря (O2 або N2).

За прізвищем автора ця послідовність реакцій називається теорією Чепмена.

Теорія Чепмена описує, як сонячне світло перетворює різні форми кисню з одної в іншу, пояснює, чому найвищий вміст озону реалізується в шарі між 15 і 50 км. Назва «озоновий шар» винайдена цим автором.

При порівнянні результатів концентрацій озону, передбачених на основі теорії Чепмена, з реальними спостереженнями було встановлено, що кількість цієї речовини менша за розраховану на основі теорії.

Було доведено, що існує *ще один* механізм руйнування озону – так званий *каталітичний шлях*:

x + O3 →xO + O2;

xO + O → x + O2;

O + O3 → 2O2.

Каталізаторами руйнування озону тут є радикали

Радикали діють у такий спосіб:

*Гідрокси-радикал* (OH˙)

˙OH + O3 → HO2˙ + O2;

HO2˙ + O˙ → OH˙ + O2;

сумарно: O˙ + O3 → 2 O2.

*Хлор- та бром-радикали* (Cl˙ та Br˙)

Cl˙ + O3 → ClO˙ + O2;

ClO˙ + O → Cl˙ + O2;

сумарно: O + O3 → 2 O2 .

*Нітроген(II) оксид* (NO)

NO + O3 → NO2 + O2;

NO2 + O → NO + O2;

сумарно: O + O3 → 2 O2 .

З’ясувалося, що гідрокси-радикал «відповідає» за приблизно половину загального руйнування озону нижче 16 – 20 км.

*Джерела гідрокси-радикала:*

O3 + hv (< 325nm) = O2 + O1D (2%) = O2 + O3P (98%)

O1D + H2O = 2OH˙ (головна реакція)

O1D + CH4 = OH˙ + CH3˙(менш значна)

OH˙ + NO2 → HNO3 (завершальна реакція)

*Джерела виникнення хлор-атома (він же хлор-радикал)*:

Фотоліз хлорвмісних сполук у стратосфері:

CFCl3 + hv (185 – 210nm) → CFCl2˙ + Cl˙;

CF2Cl2 + hv (185 – 210nm) → CF2Cl˙ + Cl˙.

Під час наступних реакцій CFCl2 та CF2Cl утворюється більше Cl˙

атомів.

За цим слідує розкладання CF*x*Cl*3–x* і т.д. Розрахунки показують, що швидкість утворення атомарного хлору максимальна на висоті 30 км.

Cl(г) + О3(г) → ClО(г) + О2 (г) (руйнування озону).

Оксид хлору, реагуючи з атомарним киснем, знову дає атомарний хлор:

ClО (г) + О(г) → Cl(г)+ О2(г);

Cl(г) + О3(г) → ClО(г) + О2 (г).

Ланцюг може обірватися при взаємодії хлору з молекулами водню, метану, води, перекису водню. У підсумку маємо сумарну ту саму реакцію руйнування озону:

О (г) + О3 (г) → 2О2(г).

Головними антропогенними сполуками, що містять такий хлор, є фреони та галони:

CF2Cl2, CFCl3, CFCl2, CF2Cl, CCl4, CH3CCl3, CF2HCl, CH3Cl.

Хлорфлуоркарбони, скорочено ХФК (англ.Chlorofluorcarbons, CFCs).

*Хлорфлуоркарбони –* цесерія сполук, що містять атоми хлору, флуору та карбону: CFCl3, CF2Cl2 та CF2ClCFCl2.

*Нітроген(II) оксид як каталізатор руйнування озону*

Багато NO утворюється у тропосфері, але увесь він перетворюється через NO2 в HNO3 (яка далі виводиться через осадження).

NO у стратосфері виникає із закису нітрогену (N2О), котрий є набагато менш реакційно здатним, ніж NО:

N2O + hv → N2 + O (90%);

N2O + O → 2 NO (~10%).

Процеси усунення NO:

NO2 +.OH˙ → HNO3;

ClO˙ + NO2 → ClONO2.

*Подвійний (А,Б) вплив* NО*x на руйнування озону:*

А) NO*x* ініціює каталітичний ланцюговий механізм руйнування O3;

Б) в той же час NO*x* інгібує HO*x* та ClO*x* цикли руйнування O3 через видалення радикальних частинок у двох циклах.

Сумарно відносний результат цих двох процесів залежить від висоти: на висоті понад 25 км сумарний ефект спричиняє руйнування O3. (Від NO*x* на понад 50% залежить загальне руйнування озону в середній та вищій тропосфері.)

У нижній стратосфері сумарний ефект працює на захист O3 від руйнування.

### 2.4.3.1. Система найменування для фреонів

Щоб назвати фреон (наприклад «Фреон-22»), треба додати 90. Отримують число, наприклад 112. Це значить, що в формулу входить один атом вуглецю, один атом водню та два атоми фтору. Залишок до заповнення валентності карбону заповнюють однова-лентним хлором. Фреон 22, таким чином, це – СНF2Cl.

Приклади фреонів та їх застосувань:

CCl2F2 (CFC-12, хороший теплоносій для холодильників); CCl3F (CFC-11, пропелент); CHClF2 (CFC-22, теплоносій холодильників, пропелент); C2Cl2F4 (CFC-114).

Фреони дуже добре зберігаються в атмосфері, погано розчиняються у воді, не горять, мають низькі температури кипіння, тому добре випаровуються. З тропосфери частина фреонів може виходити з водою і, не гідролізуючись, накопичуватися в океані, що стає своєрідним резервуаром фреонів.

Постійно виникаючий шар озону, що руйнується, викликає явище, яке називають «озоновим дощем». Концентрація озону по-винна бути максимальною на висоті 25–30 км. В атмосфері зі збільшенням висоти концентрація озону зменшується через концентрацію інших часток і кисню.

За умови заборони використання фреонів руйнування озону в основному викликає азотний цикл та антропогенне забруднення атмосфери, в тому числі: *ядерні вибухи.*

Розігрівання до 6 000оК та швидке охолодження (заморо-жування NO). 1 Мт під час вибуху дає від 1000 до 12 000 тонн оксидів азоту (2,5 1032 молекул):

*надзвукові літаки*

(18 м3 NO на 1 кг палива). 1 млн. тонн оксидів азоту за рік викидають двигуни надзвукових літаків: *використання мінеральних азотних добрив;*

*спалювання палива* у промисловості і на транспорті дає до 3 млн тонн оксидів азоту за рік.

**2.4.3.2. Вираження кількісного рівня наявності озону**

**в атмосфері**

«Загальний озон» – це сума озону, що міститься від поверхні до верхньої частини атмосфери.

Одиниці Добсона (ОД, Dobson Units, DU) введено, щоб відобразити загальний вміст озону в стовпі атмосфери. Названо на ім’я G.M.B. Dobsonʼа, вченого, котрий вивчав стратосферу в 1920–1930-рр. за допомогою спектрометра, якого виготував сам.

Одна ОД (DU) – це товщина, в сотих частках міліметра (0,01мм), якщо весь озон стовпа атмосфери зібрати у стовпчик, саме чистого озону за стандартних температури та тиску (273оK та 1 атм – 101,3 кПа).

***Типовий вміст озону у стовпі атмосфери***

Середнє значення вмісту озону у стовпі змінюється над Землею в діапазоні від 290 до 310 DU. Якщо всю кількість озону над поверхнею Землі зібрати в шар при стандартному тиску та температурі, то цей шар у 3 мм завтовшки.

Якщо сума вмісту озону є вищою за основу умовного стовпа атмосфери, то *озон вважають заниженим*, та якщо, нижчою, ніж 2/3 від середньої, то «озон зруйновано».

**2.6. Хімізм фотохімічного смогу в атмосфері великих міст**

Смог визначають як забруднення повітря, в якому атмосферна видимість частково заблокована туманом з твердих частинок та рідких аерозолів смог = дим + туман.

**2.6.1. Класичний смог**

Класичний смог («лондонського» типу) викликається застосуванням вугілля, що призводить до утворення високої концентрації неспаленої вуглецевої сажі з підвищеним вмістом SO2, наявністю леткої золи та частково окиснених органічних сполук.

Цей тип смогу називають також «відновлювальний смог» через наявність SO2 (діоксиду сульфуру) – сполуки відновлювача та хімічного попередника сірчаної кислоти.

Вторинні забруднювачі при утворенні цього типу смогу утворюються через хімічні реакції між первинним забруднювачем та іншими фотохімічно ініційованими складовими атмосфери:

HO• + SO2 → HSO3•;

HSO3• + O2 → HSO5•;

HSO5• + NO → HSO4• + NO2;

HSO4• + NO2 + H2O → H2SO4 + HNO3.

Класичний смог призводить до подразнення легенів, горла, бронхітів.

У Лондоні він мав тяжкі наслідки. Так, у 1911 р. трапилось 1150, в 1952 – 4000 летальних наслідків.

**2.6.2. Фізико-хімічна природа фотохімічного смогу**

Транспортна промисловість відповідальна за приблизно 50% антропогенного забруднення повітря. Автомобілі викидають CO, CO2, NO*x* та недопалені вуглеводні С*х*Н*у*. Для сучасних міст характерні високі концентрації викидів димів від двигунів внутрішнього згоряння. Це призводить до утворення класичного фотохімічного смогу типу «Лос-Анджелес».

Причина фотохімічного смогу: викиди від згоряння палива вступають у хімічні та фотохімічні реакції.

Для утворення смогу цього типу необхідна температурна інверсія, коли прохолодніше та густіше повітря залишається близько від поверхні землі.

У хімії і фотохімії тропосферного смогу каліфорнійського типу беруть участь п’ять основних азотовмісних газів: N2, NH3, NO, NO2, N2O. У конденсованій фазі азот наявний у формі іона амонію (NH4+) і нітратного іона (NO3–). Можливі взаємодії можна описати такою схемою:

2NO + O2 → 2NO2 ;

NO2 + *h*n→ NO + O ;

O + O2 + *M* → O3 + *M* ;

O3 + NO → NO2 + O2 ;

O + NO2 → NO + O2 ;

O + NO2 + *M* → NO3 + *M* ;

NO3 + NO → 2NO2 ;

NO2 + O3 → NO3 + O2 ;

O + NO + *M* → NO2 + *M* ;

NO3 + NO2 + *M* → N2O5 + *M*,

де *М* – третя речовина, що вбирає надлишок енергії. Цикл взаємодій на основі зʼєднань азоту в тропосфері доповнюється утворенням азотної кислоти:

4NO2 + 2H2O + O2 ® 4HNO3

чи за реакцією диспропорціювання:

3NO2 + H2O « 2HNO3 + NO.

Атомарний кисень і озон здатні вступати в реакції з різними органічними речовинами, у результаті чого утворюються вільні радикали. Так, для олефінів можлива така реакція:

O3 + R–CH=CH–R ® RCHO + RO˙ + HCO˙,

де RO˙ і HCO˙ – вільні радикали.

Альдегід RCHO, що утвориться, може піддаватися фотодисоціації за реакцією:

RCHO +*h*n ® R + HCO˙.

Крім альдегідів, фотохімічно активні також кетони, пероксиди та ацилнітрати, що під впливом сонячної радіації також утворюють вільні радикали. Наступний ланцюг взаємодій можна показати схемою, де ROO˙ – пероксидний радикал:

ROO˙ + NO → NO2 + RO˙;

ROO˙ + O2 → O3 + RO˙;

RCO˙2 + NO → NO2 + RCO˙;

RCO˙ + O2 → RCO˙3;

RCO˙2 + O2 → CO2 + RO˙2;

RCO˙3 + NO2 → RCO3NO2;

RO˙ + NO → RONO;

RH + RO˙ → ROH + R˙;

RH˙+ O → OH˙ + R˙.

Чинники фотохімічного смогу каліфорнійського типу є сенс розглянути окремо:

*Чинник* NO*х*

У двигунах внутрішнього згоряння проміж інших продуктів утворюється нітроген(II) оксид:

N2 + O2 = 2NO,

після викиду в атмосферу, NO окиснюється:

2NO + O2 = 2NO2.

NO2 (нітрогену діоксид) є головним з оксидів нітрогену забруднювачем атмосфери. Це буро-червоний газ із неприємним гострим запахом, який подразнює очі, викликає запалення легенів, емфізему.

З водою він дає суміш нітратної та нітритної кислот:

2NO2 + H2O = HNO2 + HNO3.

Природною причиною фотохімічних смогів є електричні розряди гроз та бактеріальний розклад нітрогеновмісних речовин.

NO2,який утворюється рано-вранці під час початку вуличного руху, далі зі сходом сонця поглинає сонячне світло та фотолізується:

NO2 + *h*ν → NO˙ + O˙.

*Гидроксил-радикал*

Гідроксил-радикал ˙OH – найагресивніша частинка тропо-сфери.

У дуже забруднених атмосферах речовини фотолітично реагують з киснем та водяною парою, що веде до пероксидних радикалів, озону та інших сполук, які, в свою чергу, можуть змінюватись з утворенням радикалів гідроксилу:

NO2 + H2O (+ опромінення) = NO + 2˙OH.

Концентрація ˙OH-радикалів у містах у 40 разів перевищує концентрацію в сільській місцевості. NO2 остаточно може вимиватись з атмосфери у формі дуже гарно розчинних нітратної кислоти та її солей – нітратів:

4NO2 + 2H2O + O2 → 4HNO3.

*Окиснення вуглеводнів*

Автомобілі викидають недопалені вуглеводні, що далі окиснюються через реакцію з гідроксил-радикалом:

HO˙ + RH → R˙ + H2O,

отримані таким чином радикали відіграють каталітичну роль. Інші окисники, що є в атмосфері, також включаються в реакції:

O3 + RH = R˙+ RCO2˙+ RCHO˙;

R˙ + O2 = ROO˙.

Оскільки утворюється все більше радикалів, реакція розгалужується, ланцюг її розповсюдження подовжується.

Цей ланцюг перетворень за участю вільних радикалів є основою для утворення смогу, що містить асоціації молекул альдегідів, кетонів, оксидантів та зʼєднань типу пероксиацетилнітратів.

Один із типів сполук, що утворюються при окисненні вуглеводнів, – альдегід (RCHO).

Коли альдегід реагує з гідроксил-радикалами, то відбуваються реакції з утворенням надзвичайно сльозогінної сполуки – пероксиацетилнітрату (Пероксиацетилнітрат – скорочено ПАН – PANангл.), його формула: CH3CO-OO-NO2 .

Пероксиацетилнітрат:

О

||

CH3 – C – O – O – NO2.

Це газ, що сильно подразнює слизову оболонку очей і негативно діє на асиміляційний апарат рослин.

Інша сильно подразлива речовина, що є у смога – пероксибензолнітрат (ПБН), що має таку структуру:

О

||

C6H5 – C – O – O – NO2.

Більшість частинок, які містить смог, є газами, але деякі з них, такі як альдегіди, літають в аерозолі, як малі краплини.

ПАН та альдегіди є сльозогінними сполуками, озон викликає кашель, чхання та подразнення респіраторної системи; викликає швидке старіння гуми, знижує міцність тканин разом з їх знебарвленням, частинки аерозолю знижують видимість та врожаї рослин.

**3. Екологічна хімія гідросфери**

Гідросфера – переривчаста водна оболонка Землі. Нині під поняттям гідросфери об’єднують усі види природних розчинів, усю воду, що перебуває у трьох різних агрегатних станах (твердому, рідкому та газоподібному), і воду, яка входить до складу хімічних сполук.

Природні води – це переважно, нерівноважні, відкриті (з погляду термодинаміки) системи.

**3.1. Аномальні властивості води і склад природних вод**

Загальні запаси води на Землі становлять 1 385 984 610 км3. Але не у зв’язку з величезною кількістю, а виключно завдяки ряду аномальних характеристик сполуки водню з киснем Н2О виділено в самостійну земну оболонку.

Саме аномальні порівняно зі звичайними сполуками властивості води відіграють важливу роль у підтриманні життя на Землі. Серед них потрібно відзначити такі:

*Аномальний вид температурної залежності густини води.*

Максимум густини води спостерігається при температурі бі-

ля 4°С. Так, при 0°С дистильована вода має густину 0,999841 кг/м3, при 25°С – 0,9977047 кг/м3, а при 4°С густина дистильованої води становить 0,999973 кг/м3. Завдяки цьому з настанням морозів поверхневий шар води, охолоджений до 4°С, як важчий опускається на дно водоймища, витісняючи тепліші і легші шари на поверхню. Далі, коли все водоймище охолодиться до 4°С, охолоджуватиметься тільки поверхневий шар, який як легший залишається на його поверхні. Лід легший за воду, і він плаватиме на поверхні водоймища. Лід та сніг, що вкриває його, є добрим захистом водоймища від промерзання, оскільки теплопровідність їх мала. Так, наприклад, якщо свіжий сніг при 273 °К має теплопровідність

*L* = 90 ∙10−3 Вт/(м∙К),

то теплопровідність ущільненого снігу близька до теплопровідності будівельного войлока, яка становить :

*L* = 44 ∙ 10−3 Вт/(м ∙ К).

Це сприяє збереженню життя у водоймищах середніх і високих широт у зимовий час.

*Теплоємність води.*

Питома теплоємність води є вищою, ніж у всіх твердих і рідких речовинах, за винятком рідкого аміаку та водню; при 273°К Ср = 75,3 Дж/(моль·°К). Завдяки величезній теплоємності води, океани згладжують коливання температури і перепад температур від екватора до полюса в Світовому океані, що становить всього 30 оС.

*Питома ентальпія плавлення.*

Значення питомої ентальпії плавлення води,

ΔHпл. = 6,012 кДж/моль при 273 °К,

є найвищим серед твердих і рідких тіл, за винятком аміаку та водню. Завдяки високій теплоті плавлення на Землі згладжуються сезонні переходи; весни й осені у середніх і високих широтах, їх можна розглядати як сезони фазових переходів води.

*Питома ентальпія випаровування.*

Високе значення питомої ентальпії випаровування (Δ H випар= 40,683 кДж/моль при 373 °К) призводить до того, що велика частина сонячної енергії, яка досягає Землі, витрачається на випаровування води, перешкоджаючи перегріву її поверхні. При конденсації водяної пари в атмосфері відбувається виділення цієї енергії, яка може переходити в кінетичну енергію компонентів атмосфери, викликаючи ураганні вітри.

*Поверхневий натяг.*

Аномально високий поверхневий натяг води (а = 71,9 ∙ 10−3 Дж/м2 при 298 °К) призводить до формування брижів і хвиль на поверхні води вже навіть при слабкому вітрі. У результаті цього різко зростає площа водної поверхні й інтенсифікуються процеси теплообміну між атмосферою та гідросферою.

З високим поверхневим натягом води пов’язані й капілярні сили, завдяки дії яких вода здатна підійматися на висоту до 10 – 12м від рівня ґрунтових вод.

*Діелектрична проникність.*

Діелектрична проникність води має аномально високе значення, рівне 78,3 при 298 °К. Цей факт визначає найбільшу розчинну здатність води щодо речовин із полярною та іонною структурами. Тому у природі немає хімічно чистої води, людина завжди має справи з розчинами.

**3.2. Процеси формування хімічного складу природних вод**

Найголовнішими природними сполуками, що визначають в основному склад природних вод, є: галіт – NaCl, гіпс – CaSO4∙2Н2О, кальцит – СаСО3 і доломіт – СаМg(СО3)2.

Для відображення концентрації домішок у розчинах, як і для газів, використовується поняття мільйонної частки (млн−1, або в англомовній транскрипції, ррт), проте щодо розчинів ідеться про масову частку. Так, 1 млн−1 (мас.) означає вміст 1 г домішок в 1 т розчину. Уточнення «(мас.)» часто опускається.

При контакті природної води з галітом у розчин переходять катіони натрію й аніони хлору. При цьому різко збільшується загальний вміст розчинених речовин у природних водах. У деяких ви-падках у підземних водах виявляється до 400 г/л NaCl.

При контакті з гіпсом у природних водах з’являються катіони кальцію і сульфат-іони. Загальний вміст солей у таких водах зазвичай становить 2 – 3 г/л. Проте в разі сумісної наявності солей гіпсу і галіту, яке спостерігається досить часто, загальний солевміст може досягти 6–7 г/л.

*Таблиця 3.1*

Світові запаси води

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вид природних вод | Об’єм, км3 | Частка від світових запасів води, % | | |
| загально-  світових | прісних | |
| Світовий океан | 1 338 000 000 | 96,5 | | – |
| підземні води | 23 400 000 | 1,7 | | – |
| переважно прісні  підземні води | 10 530 000 | 0,76 | | 30,1 |
| ґрунтова волога | 165 000 | 0,001 | | 0,05 |
| льодовики і постійний сніжний покрив | 24 064 100 | 1,74 | | 68,7 |
| води в озерах:  прісних  солоних | 91 000  85 400 | 0,007  0,006 | | 0,26  – |
| води в руслах річок | 2120 | 0,0002 | | 0,006 |
| біологічна вода | 1120 | 0,0001 | | 0,003 |
| вода в атмосфері | 12 900 | 0,001 | | 0,04 |
| загальні запаси води | 1 385 984 610 | 100 | | – |
| запаси прісної води | 35 029 210 | 2,53 | | 100 |

Na+ > Mg2+ > Ca2+ > К+ > інші катіони.

З аніонів у водах Світового океану переважають:

Сl− > SO42− > НСО3− > Вr − > інші аніони.

У воді відкритого океану незалежно від абсолютної концентрації кількісні співвідношення між головними компонентами основного сольового складу завжди постійні. Ця залежність уперше була доведена експериментально за наслідками численних аналізів проб води, узятих у різних частинах Світового океану У. Дітмаром, і отримала назву *закон Дітмара*.

При розчиненні мають значне поширення в природі карбонати кальцію та доломіту, у водному розчині утворюються іони кальцію, магнію і гідрокарбонату (процеси розчинення карбонатних порід розглянуто в подальших розділах). При контакті з діоксидом вуглецю загальний солевміст у таких водах сягає 1 г/л.

Оскільки головну кількість води на Землі містить Світовий океан (табл. 3.1), то середній склад природних вод (розчинів) близький до складу океанічної води.

В океанічній воді знайдено практично всі елементи, але вміст їх дуже різний: кисню (85,7%), водню (10,8%), хлору (1,93%), натрію (1,03%), магнію (0,13%), сірки (0,09%), кальцію (0,04%), калію (0,039%) – припадає на 99,78% маси води Світового океану. Решта елементів у сумі становить менше 1% від маси гідросфери.

Серед катіонів, наявних у водах Світового океану (табл. 3.2), переважають (у порядку зменшення концентрації):

У річковій воді найбільш поширені:

серед катіонів –

Са2+ > Na+ > Mg2+ > K+ > інші катіони,

серед аніонів –

НСО3‒ > SO42‒ > Сl‒ > інші аніони,

Для середнього складу дощової води переважаючим катіоном є Na+, а аніоном – SO42−. Проте необхідно відзначити, що для річ-кової і дощової води не тільки кількість розчинених солей, а й співвідношення між катіонами й аніонами, що часто зустрічаються, змінюється в широких межах залежно від територіальних особливостей місцевості.

*Таблиця 3.2*

Середній склад природних вод

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Іони | Вміст, млн−1 | | |
| у Світовому океані | у річковій воді | у дощовій воді |
| Катіони:  Na+ Mg2+ Са2+ К+  Аніони:  Cl− SO− HCO3− Вг−  F− | 10 560 1270 400 380  18 980 2650 140 65 1 | 5,8 3,4  20  2,1  5,7  12  35 – – | 1,1 0,36  0,97  0,26  1,1  4,2  1,2  –  – |

Легко помітити, що для всіх розглянутих вище природних вод більше 90% розчинених солей представлено одними і тими ж аніонами і катіонами. Тому катіони Na+, Ca2+, Mg2+ і К+ називають головними катіонами, а аніони НСО3− , SO42− і Сl− – головними аніонами природних вод.

Для вимірювання вмісту головних компонентів і домішок у природних водах крім відзначених вище масових концентрацій (млн−1 ‰, г/л і мг/л) часто використовуються такі одиниці вимірювання, як моль/л, мкг/л, мг-екв./л %-екв.

**3.2.1.Класифікація природних вод за хімічним складом**

За переважним аніоном природні води поділяються на три класи:

1) гідрокарбонатні та карбонатні (більшість маломінералізованих вод рік, озер, водоймищ і деякі підземні води);

2) сульфатні води (проміжні між гідрокарбонатними і хло-ридними водами, генетично пов'язані з різними осадовими породами);

3) хлоридні води (високомінералізовані води океану, морів, солоних озер, підземні води закритих структур і т.д.).

Кожен клас за переважним катіоном підрозділяється на три групи: кальцієву, магнієву і натрієву. Кожна група, у свою чергу, підрозділяється на чотири типи вод, обумовлених співвідношенням між вмістом іонів у відсотках, що виражені через кількість речовини еквівалента:

I. HCO3− > Ca2+ + Mg2+.

II. HCO3− < Ca2+ + Mg2+ < HCO3− + SO42−.

III. HCO3− + SO2−4 < Ca2+ + Mg2+ чи Cl− > Na+.

IV. HCO3− = 0.

Води I типу утворюються у процесі хімічного вилужнювання вивержених порід чи під час процесів обміну іонів кальцію і магнію на іони натрію, що є маломінералізованими.

Води II типу змішані, до них відносять води більшості озер, рік і підземні води з малою і помірною мінералізацією.

Води III типу метаморфізовані, включають частину сильно- мінералізованих природних вод чи вод, які підлягали катіонному обміну іонів натрію на іони кальцію і магнію. До цього типу відносять води морів, океанів, морських лиманів, реліктових водойм.

До IV типу відносяться кислі води – болотні, шахтні, вулканічні чи води, сильно забруднені промисловими стоками.

Виділяють кілька класифікацій природних вод за мінералізацією. Після округлення значень різних меж, прийнята така класифікація природних вод за мінералізацією:

1) розсоли (солоність > 500);

2) морські (солоність 25 – 300);

3) солонуваті (солоність 1 – 250);

4) прісні (солоність до 10).

**3.3. Процеси розчинення газів та твердих речовин у природних водах**

**3.3.1. Розчинність газів у воді**

Для розрахунку розчинності газів у воді використовують закон Генрі:

*Сх*  = *K*г *Pх*,

де *Cx* – молярна концентрація розчиненого газу, *Pх* – парціальний тиск газу, *K*г (одиниця виміру – моль/л ∙атм) – константа Генрі.

Високе значення *K*г означає високу розчинність газу.

Треба брати до уваги, що, на відміну від розчинення солей, KH  завжди зменшується зі підвищенням температури.

Іншими словами, гази менш розчинні з підвищенням температури (будь-які гази, у будь-яких розчинниках). Причина в тому, що підвищення температури впливає на газоподібний стан так, що компонент –TΔ S у рівнянні Гіббса (Δ G = Δ *H* − *T*Δ *S*) стає позитивним за рахунок розчинення неупорядкованих молекул газів, чому й значно знижується.

Константи Генрі для деяких важливих з точки зору екології сполук, наведені в табл. 3.3.

*Таблиця 3.3*

Константи Генрі при 298 °K

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Речовина | *K*Г ,  моль/л/атм | Речовина | KГ ,  моль/л/атм |
| O2 | 1,3 ∙ 10−3 | NO | 1,9 ∙ 10−2 |
| NO2 | 1,2 ∙10−2 | O3 | 1,13 ∙ 10−2 |
| N2O | 2,5 ∙ 10−2 | CO2 | 3,4 ∙10−2 |
| H2S | 0,12 | SO2 | 1,23 |
| CH3ONO2 | 2,6 | CH3O2 | 6 |
| OH | 25 | HNO2 | 49 |
| NH3 | 62 | CH3OH | 220 |
| CH3OOH | 230 | HCl | 730 |
| HO2 | 2000 | CH3COOH | 8800 |
| H2O2 | 75 000 | HNO3 | 200 000 |

Розглянемо розрахунок розчинності O2 у воді при нормальному тиску та температурі 25 °C і в контексті, *чи буде така вода підтримувати водяну біоту?*:

KГ (O) = 1,3 ∙ 10−3моль/л/атм при рівновазі і 25°C.

Розраховуємо молярну концентрацію кисню у воді за даних умов:

СO2 = KГ ∙ PO2 = 1,3 ∙ 10−3.моль/л/атм ∙0,21 атм = 2,7∙10−3 моль/л.

Помноживши молярну концентрацію кисню на молярну масу кисню одержимо масову долю кисню у водному розчині:

2,7 ∙10−3 моль/л ∙ 32 г/моль = 8,7 ∙10−3 г/л = 8,7 мг/л.

Оскільки літр прісної води важить практично 1 кг, а 1 мг у літрі відповідає 1 м.д., то розрахований вище вміст кисню становить 8,7 м.д. ( 8,7 ppm).

Для розрахунків розчинності газів у воді треба брати до уваги те, що згідно з законом Авогадро парціальний тиск будь-якого газу в суміші дорівнює його об’ємній долі у цій суміші.

Користуючись даними табл. 3.4, можна розрахувати концентрацію шкідливих газів у воді згідно з поданим вище зразком.

Концентрація кисню визначає розмір окисно-відновного потенціалу та значною мірою напрямок і швидкість процесів хімічного і біохімічного окиснювання органічних і неорганічних сполук. Кисневий режим здійснює значний вплив на життя водойми. Мінімальний вміст розчиненого кисню, що забезпечує нормальний розвиток риб, становить біля 5 мг O2/дм3. Зниження його до 2 мг/дм3 викликає масову загибель (замор) риби. Негативно позначається на стані водних мешканців і пересичення води киснем у результаті процесів фотосинтезу при недостатньо інтенсивному перемішуванні прошарків води.

Згідно з вимогами до складу і властивостей води водойм у пунктах питного і санітарного водокористування вміст розчиненого кисню в пробі, відібраній до 12 год. дня, не повинен бути нижчим від 4 мг/дм3 у будь-який період року; для водойм рибгосподарського призначення концентрація розчиненого у воді кисню, не повинна бути нижчою від 4 мг/дм3 у зимовий період (під час льодоставу) і 6 мг/дм3 – у літній..

Визначення кисню у поверхневих водах включено до програми спостережень з метою оцінювання умов існування гідробіонтів, у тому числі риб, а також як непряма характеристика оцінювання якості поверхневих вод і регулювання процесу очищення стоків. Вона суттєва для аеробного дихання і є індикатором біологічної активності (тобто фотосинтезу) у водоймі.

*Розчинний у воді кисень та БСК*

Для нормального перебігу процесу самоочищення насамперед необхідна наявність у водоймі запасу розчиненого кисню. Насиченість ним води потрібна для окисного розкладання більшості домішок. Хімічне чи бактеріальне окиснювання органічних речовин призводить до зниження концентрації розчиненого у воді кисню (1 л води містить усього 8–9 мол. розчиненого кисню, 1 л повітря – 210 мол. кисню).

*Таблиця 3.4.*

Вміст кисню в поверхневих водах

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Рівень забруднення води і клас її якості | розчинений кисень | | |
| літо, мг/дм3 | зима, мг/дм3 | % насичення |
| Дуже чисті, I | 9 | 14– 13 | 95 |
| Чисті, II | 8 | 12– 11 | 80 |
| Помірно забруднені, III | 7– 6 | 10– 9 | 70 |
| Забруднені, IV | 5– 4 | 5– 4 | 60 |
| Брудні, V | 3– 2 | 5– 1 | 30 |
| Дуже брудні, VI | 0 | 0 | 0 |

Вплив деокси-генувальних (тих, що знижують вміст кисню) агентів виражається заміною нормальної флори і фауни водойм примітивною, пристосованою до існування в анаеробних умовах.

Органічні речовини, під час взаємодії з розчиненим киснем, окиснюються до вуглекислого газу і води, зі споживанням різної кількості кисню, тому введено узагальнений показник, що дає змогу оцінити сумарну кількість забруднень у воді за поглинанням кисню. Таким показником є біохімічне споживання кисню (БСК), рівне кількості кисню, що поглинається при окиснюванні конкретної речовини у визначений проміжок часу. БСК виражається в міліграмах потрібного кисню на 1 грам речовини, що окиснюється, а в розчинах – у міліграмах потрібного кисню на 1 л розчину.

Поряд із БСК встановлено показник хімічного (біхроматного) споживання кисню (ХСК) – кількість кисню, необхідного при хімічному окиснюванні органічних і мінеральних речовин, що містяться у воді, під дією окиснювачів; виражається в мг/л атомарного кисню.

Залежно від часу, за який визначається БСК, розрізняють БСК5 (пʼятидобове), БСК20 (двадцятидобове), БСКповн (повне, коли окиснювання закінчується). За нормами БСКповн не повинно перевищувати у водоймах рибогосподарське значення (I категорії) 3мг О2/ л, інших категорій – 6 мг О2 /л. БСК промислових стоків залежно від виробництва і складу стоків становить 200 – 3000 мг О2 /л. Це значить, що при скиданні таких стоків вміст кисню у водоймі значно зменшується або він споживається цілком, що викликає загибель планктону, бентосу, риби й інших організмів, які живуть у водоймі, збідненій киснем. Одночасно посилено розвиваються анаеробні мікроорганізми, порушується біологічна рівновага, виникає загнивання водойми.

Отже, необхідне очищення стоків до такої міри, щоб у разі

скидання їх у водойми, і змішування з водою водойми БСК відповідало нормі, встановленій санітарними правилами. За міжнародною угодою для збереження водної фауни необхідний вміст розчиненого кисню має бути не нижчим за 5 мг О2/л.

**3.3.2. Розчинення твердих речовин у природних водах**

Більшість неорганічних речовин – солей, які у воді розчиняються важко, перебувають у рівновазі між іонною та неіонною (нерозчиненою) формами. Прикладом такої речовини є карбонат кальцію:

CaCO3  ↔ Ca2+ + 2CO32− .

Вираження рівноваги, що управляє даною реакцією, називається добутком розчинності ДР.. Ця величина є постійною для розведених водних розчинів будь-якої речовини, її можна використати для розрахунку розчинності речовини у воді.

Наприклад, для карбонату кальцію:

ДР = [Ca2+] ∙ [CO32−] = 4,47 ∙10−9 .

Розчинність карбонату кальцію у чистій воді (для системи, що не піддається впливу повітря, і при ігноруванні реакцій з водою) можна розрахувати у такий спосіб: припустимо, що *х* – це концентрація Ca2+ у розчині. Рівновага настає за умови рівності кількості молів Ca2+ кількості молів CO32−. Тому *х* дорівнює кількості молів CO32−:

[Ca2+] ∙ [CO32‒]= [*х*] ∙ [*х*] = *х*2 = 4,47 ∙10−9;

****

**Висновок**

Розчинність карбонату кальцію у воді (вплив повітря відсутній) дорівнює 6,69 ∙ 10−5молів CaCO3/л.

Але при контакті води з повітрям, вміст CO32− змінюватиметься, а саме його вміст дорівнюватиме сумі вмісту CO32−,завдяки розчиненому карбонату кальцію та вмісту CO32− від розчиненого діоксиду карбону.

Зробити розрахунок розчинності карбонату кальцію відкритої системи набагато складніше, ніж описано вище. Розчинення карбонату кальцію у природній воді, що є відкритою системою, допомагає зрозуміти процес взаємодії вапняку (CaCO3) із прісною водою під впливом атмосферних процесів.

Розраховуючи «природну» розчинність іонних сполук у реальних умовах, треба враховувати «активність» іонів – супутників цих іонних сполук. Справа в тому, що при простому розрахунку розчинності можна одержати помилку навіть у 100 %, якщо замість чистої води використати морську.

Усвідомлюючи те, що природна вода містить кілька видів солей, необхідно зрозуміти суттєвість помилки у випадку з морською водою.

Помилки, з якими стикаються при розрахунку розчинності в солоних розчинах, пов’язані з так званим ефектом «активності». Солі змінюють властивості води, зменшуючи іонну активність у розчині. Активність прямо пов’язана з іонною силою, і ці ефекти можуть бути визначені при відомому коефіцієнті іонної активності. Дані з активностей великої кількості іонів наведені у таблицях довідників з хімії.

Коефіцієнти активності можна використати для розрахунку «природної» розчинності, що значно наближає розрахунки концентрації речовини до реальності.

Наприклад, розрахуємо «природну» розчинність для карбонату кальцію в закритій системі з іонною силою 0,10 (близькою до морської води).

Активність = Концентрація ∙ Коефіцієнт активності

[αCa] ∙ [ αCO3]=ДР = 4,47 ∙10−9

[Ca2+]γкатіона ∙ [CO32−]γаніона = 4,47 ∙10−9

Отже, «природна» розчинність карбонату кальцію при 0,10 іонній силі дорівнює 1,73 ∙ 10−4 – це значення більше у два рази від розчинності даної речовини в чистій воді.

**3.4. Твердість природних вод**

Однією з важливих характеристик природних вод, що багато в чому визначає можливості їх використовування людиною, є твердість води. Твердістю називається властивість води, зумовлена вмістом у ній іонів кальцію та магнію. Одиницею твердості води в нашій країні є моль (твердості) на кубічний метр – моль/м3 (звичайно доповнення «твердості» після слова «моль» опускається). Числове значення твердості, виражене в моль/м3, рівне числовому значенню твердості, вираженому в міліграм-еквівалентах на літр (мг-екв./л);

1 мг – с./л відповідає вмісту у воді 20,04 мг/л іонів Са2+ або 12,16 мг/л іонів Mg2+. Величину твердості можна визначити за рівнянням:

*Т* = [Са2+]/() + [Mg2+]/;

*Т* = [Са2+]/20,04 + [Mg2+]/12,16,

де *Т* – твердість води, моль/л; [Са2+] і [Mg2+] – концентрації іонів кальцію та магнію, мг/л; *f*Са2+ та *f*Mg2+ - чинники еквівалентності іонів кальцію та магнію ( *f*Са2+ = *f*Mg2+/Са2+ = 1/2); MСa2+ і MMg2+ – мольні маси іонів кальцію та магнію (МСа2+ = 40,08 г/моль і MMg2+ = 24,32 г/моль).

Визначену за даним рівнянням твердість, називають загальною твердістю води, оскільки для води розрізняють карбонатну, некарбонатну, тимчасову та постійну.

Під карбонатною твердістю розуміють кількість іонів кальцію і магнію, пов’язаних з карбонат- і гідрокарбонат-іонами. Тому чисельне значення карбонатної твердості дорівнює сумі концентрацій карбонат- і гідрокарбонат-іонів, виражених в мг-екв./л.

Якщо ця величина виявляється більшою від значення загаль-

ної твердості, тобто карбонат- і гідрокарбонат-іони пов’язані з іншими катіонами, то значення карбонатної твердості береться як рівне значенню загальної твердості води.

Некарбонатна твердість води визначається як різниця значень загальної й карбонатної твердості.

Тимчасова твердість води є частиною карбонатної твердості, яка видаляється при кип’ятінні води. Тимчасову твердість визначають експериментально.

Постійну твердість води визначають як різницю значень загальної твердості та тимчасової.

За величиною загальної твердості природні води поділяють на ряд груп (табл. 3.6).

*Таблиця 3.6*

Класифікація природних вод за величиною твердості

|  |  |
| --- | --- |
| Твердість, моль/м3 | Група води |
| <1,5 | Дуже м’яка |
| 1,5– 3,0 | М’яка |
| 3,0– 5,4 | Середньої твердості |
| 5,4– 10,7 | Тверда |
| > 10,7 | Дуже тверда |

Серед природних вод найм’якшими є дощові води, твердість яких становить приблизно 70–100 ммоль/м3. Твердість підземних вод змінюється в широких межах від 0,7 моль/м3 (ґрунтові води Карелії) до 18–20 моль/м3 (ґрунтові води Донбасу) – і залежить від складу гірських порід, що з ними контактують.

**3.5. Кислотно-лужна рівновага у природних водоймищах**

Відповідно до необхідності дотримання електронейтраль-ності розчинів у природних поверхневих водах виконується рівність:

[Na+]+[К+]+2[Са2+]+2[Mg2+]+[Н+]=[С1−]+[НСО3−]+2[СО32−]+ 2[SO42−].

За відсутності процесів розчинення й утворення нових фаз іони Na+, К+, Са2+, Mg2+не впливатимуть на рН розчинів, що утворюються. Кислотно-лужна рівновага буде визначатися наявністю іонів НСО3− **+** СО**3**2−. Тому для більшості природних вод концентрація іонів водню визначається вмістом гідрокарбонат- і карбонат-іонів. У цих розчинах при рН =7 дотримуватиметься рівність:

[Н+]=[НСО**3−**]+2[СО**3**2−]**+** [ОН−].

У зв’язку з даним вивченням рівноваг, що виникають у так званій карбонатній системі, їй слід приділити особливу увагу.

**3.5.1. Карбонатна система і рН атмосферних опадів**

Неорганічні сполуки вуглецю, що містяться в природних водах у вигляді похідних вугільної кислоти, тісно взаємоповʼязані один з одним і утворюють карбонатну систему.

У контакті з водою діоксид вуглецю розчиняється до наставання рівноваги:

СО2(г) = СО2(р) + Н2О ↔ Н2СО3.

Вугільна кислота дисоціює за першим ступенем з утворенням катіона водню і аніона гідрокарбонату:

Н2СО3 ↔ Н+ + НСО3**−**.

Оцінки, проведені для розчинів, які утворюються при контакті з вологою повітря, що містить 0,035‰ діоксиду вуглецю і не містять інших кислих газів, показують, що рН утвореного розчину дорівнюватиме 5,7. Оскільки такий вміст діоксиду вуглецю відповідає середнім значенням, характерним для атмосферного повітря, слід чекати, що рН атмосферних опадів у разі відсутності інших кислих газів і аміаку буде близько 5,7. У реальних умовах рН атмосферних опадів залежить від ступеня забруднення атмосферного повітря і змінюється як у меншу, так і в більшу сторону.

У деяких районах Землі в даний час випадають переважно осади з рН < 5,7; такі осади називають кислотними, часто використовується термін «кислотні дощі». Основний внесок у кислотність таких опадів (до 80%) спричинюють сполуки сірки, близько 15% припадає на сполуки азоту і до 5% кислотності атмосферних опадів повʼязують із сполуками хлору.

**3.6.2. Лужність природних вод**

Однією з найважливіших особливостей більшості природних вод є здатність нейтралізувати іони водню. Ця здатність називається лужністю води і визначається експериментально при титруванні проби води сильною кислотою, зазвичай НС1, у присутності фенолфталеїну (рН переходу забарвлення – 8,3) і потім метилоранжу (рН переходу забарвлення – 4,5).

Основними компонентами, що відповідають за процеси зв’язування іонів водню, у більшості природних вод є іони НСО**3−**, СО32− і ОН−Головні хімічні реакції, що відбуваються у водоймищі при нейтралізації іонів водню, можна подати такими рівняннями:

НСО3−+Н+**↔** СО2 ;

СО32−+ Н+ **↔** НСО3−;

ОН− + Н+**↔** H2O.

При експериментальному визначенні лужності на першому етапі (до рН переходу 8,3) зв’язуються всі іони гідроксилу, і практично всі іони карбонату переходять в НСО3**−**. Витрачена при цьому кількість кислоти відповідає карбонатній лужності води.

Надалі при титруванні проби (до рН переходу 4,5) зв’язуються практично всі гідрокарбонат-іони. Тому сумарна витрата кислоти (витраченої до рН 4,5) еквівалентна вмісту іонів НСО3**−**, 2СО32− і ОН− і є загальною лужністю води. Таким чином, числове значення лужності можна визначити як суму концентрацій іонів НСО3**−**, ОН**−** і подвоєної концентрації іонів 2СО3−:

Л = [НСО3−] + 2[СО32−]+ [ОН−] ,

де Л – загальна лужність води, моль/л.

Якщо рН водної проби ще до титрування нижча за 4,5, то про таку воду кажуть як про воду із нульовою лужністю.

Необхідно чітко уявляти різницю між основністю і лужністю розчину. Основність розчину характеризує лише концентрацію іонів гідроксилу в даний момент часу. Лужність же показує начебто резервну місткість води, здатність нейтралізувати певну кількість іонів водню.

Так, наприклад, розчин, який містить 0,001 моль/л NaOH, матиме рН 11 і загальну лужність, рівну концентрації ОН-іонів: Л дорівнює 0,001 моль/л. Водночас для розчину, що містить 0,1 моль/л NaHCO3, буде нижчим значення рН (рН 8,3), але його лужність, яка визначатиметься в основному концентрацією гідрокарбонат-іонів, буде в 100 разів більшою, ніж для розчину NaOH з концентрацією 0,001 моль/л.

Величина лужності природних вод має велике значення і з погляду фотосинтезу, що відбувається у водоймищах. У спрощеному вигляді процес фотосинтезу може бути поданий так :

*n*СО2(р) + *n*Н2О→ (фотосинтез**) →** {СН2О}*n* + *n*О2;

*n*НСО3 + *n*Н2О→(фотосинтез) → **{**СН2О**}***n* **+** *n*ОН−.

Отже, при зв’язуванні вуглецю і синтезі органічних сполук за відсутності додаткового надходження діоксиду вуглецю зростає рН розчину, а кількість синтезованих органічних сполук залежить від вмісту СО2 і НСО3− в розчині, або від його лужності.

Іноді в природних водоймищах у зв’язку з бурхливим перебігом процесів фотосинтезу і недостатньою швидкістю надходження діоксиду вуглецю рН підіймається до 10 і вище. Такі високі значення рН, як і закиснення, негативно позначаються на розвитку водних екосистем.

Оскільки, як наголошувалося вище, для поверхневих водоймищ, що перебувають у рівновазі з карбонатом кальцію (кальцитом) і діоксидом вуглецю, який міститься в атмосферному повітрі, рН води повинен становити 7,3−8,4, значення лужності в цих водоймищах визначатиметься лише концентрацією гідрокарбонат-іонів. Концентрація НСО3− іонів у таких водоймищах, а отже і лужність, дорівнюватиме приблизно 1 ммоль/л.

**3.6.3. Процеси закиснення поверхневих водоймищ**

У нормальному водоймищі, не зважаючи на надходження кислих осадів, рН практично не змінюється. Гідрокарбонат-іони, які є у поверхневих водоймищах, встигають повністю нейтралізовувати іони Н**+**, що надходять:

[НСО3−] + [Н+] ↔ H2O + СО2 .

Так триває доти, доки загальна лужність води у водоймищі не впаде приблизно в 10 разів, до величини меншої від 0,1 ммоль/л. В період найбільш інтенсивного надходження кислих вод у водоймище (осінь – рясні дощі – і особливо весна – танення снігу) можливі значні відхилення величин рН поверхневих водоймищУ цьому разі зміна рН може призвести до порушення репродуктивних функцій окремих організмів або порушити процес відтворювання певних популяцій.

На першому етапі закиснения, наприклад, можуть загинути усі земноводні організми, ікра і памолодь, які особливо чутливі до змін рН.

На другій стадії закиснення водоймища рН води звичайно не піднімається вище 5,5 протягом усього року (немає контакту з карбонатними породами); про такі водоймища звичайно говорять як про помірно закиснені. На цій стадії закиснення відбуваються значні зміни у видовому складі живих організмів.

На третій стадії закиснення рН водоймищ стабілізується на значеннях рН < 5 (звичайно рН 4,5), навіть якщо атмосферні осади мають більш високі значення рН. Це пов’язано з наявністю гумусних речовин і сполук алюмінію у водоймищах і ґрунтовому розчині. Гумусні сполуки у водоймищах – це в основному розчини слабких органічних кислот, що мають рН < 5. Зв’язуючи або виділяючи іони Н+, ці кислоти стабілізують значення рН у водоймищі. Цьому сприяють і сполуки алюмінію, практично завжди наявні у ґрунті. При розчиненні або осадженні сполук алюмінію також відбувається зв’язування або виділення іонів водню. Як відомо, іони алюмінію визначаються високою токсичністю щодо багатьох видів водних живих організмів і людини.

При рН > 10 вода є смертельною для усіх риб. Максимальна продуктивність води припадає на рН між 6,5 і 8,5. У таблиці 3.7 зазначені основні величини рН для прісноводних риб Європи.

*Таблиця 3.7*

Значення рН для прісноводних риб Європи (за Р.Дажо)

|  |  |
| --- | --- |
| рН | Характер впливу на прісноводних риб |
| 3,0 – 3,5 | Згубний для риб; виживають деякі рослини і безхребетні |
| 3,5 – 4,0 | Згубний для лососевих риб; плотва, окунь, щука можуть вижити після акліматизації |
| 4,0 – 4,5 | Згубний для багатьох риб, розмножується тільки щука |
| 4,5 – 5,0 | Небезпечний для ікри лососевих риб |
| 5,0 – 9,0 | Зона, придатна для життя |
| 9,0 – 9,5 | Небезпечний для окуня і лососевих риб за тривалого впливу |
| 9,5 – 10,0 | Шкідливий для розвитку деяких видів, згубний для лососевих за значної тривалості впливу |
| 10,0 – 10,5 | Не діє на плотву протягом дуже короткого часу |
| 10,5 – 11,5 | Смертельний для всіх риб |

**3.7. Окисно-відновні процеси в гідросфері.**

**Процеси окиснення–відновлення у природі**

Стан окиснення елемента є дуже важливим з точки зору токсичності відповідної сполуки в довкіллі та її рухливості в оборотних циклах, включаючи біосферу.

**3.7.1. Денітрифікація**

Роль цієї реакції полягає в перетворенні нітрату (важливого компонента живлення рослин) у біологічно інертний молекулярний азот. При цьому бактерії використовують для окиснення органічної речовини до СО2, кисень нітратних іонів:

2,5Сорг + 2NО3− + 2H+ → N2 + 2,5СО2 + Н2О.

У процесі денітрифікації крім азоту можуть утворитися геміоксид, оксид і діоксид азоту, які відіграють важливу роль (див. розд. 2) у процесах, що відбуваються в тропосфері (оксид і діоксид азоту) і стратосфері (геміоксид азоту).

**3.7.2. Сульфат-редукція**

У цьому процесі для окиснення органічної речовини бактерії використовують кисень сульфатних іонів, що утворюють як продукти життєдіяльності сульфідні форми:

2Сорг + SO2 + 2Н2О → H2S + 2HCO3−.

Якщо значення рН води вище 7, утворюється головним чином іон HS−, а в наявності будь-яких здатних до реакції сполук заліза сульфідні форми реагуватимуть з ними, утворюючи осади у вигляді сульфідів. Відновлення сульфатів суттєво впливає на стан екосистем водоймищ. Для більшості компонентів флори і фауни H2S є високотоксичним. Перетворення оксидів заліза в сульфіди звичайно викликає зміну кольору води від червонуватого або коричневого до чорного або сірого.

*Ферментація*

Процес руйнування органічних речовин, що відбувається за участю мікроорганізмів, призводить до появи нових, простіших органічних сполук. Брутто-рівняння бактеріальної ферментації має такий вигляд:

[Органічна сполука А] → [органічна сполука В] + СО2

Найпростішою й однією з найважливіших реакцій цього типу є утворення метану:

Cорг + 2H2O → CO2 + CH4

або

2(CH2O)*n* → *n*CO2 + *n*CH4 ,

де (CH2O)*n* − бактерії використовують вуглеводень – головна частка біо-

маси.

**3.8. Неорганічні речовини у воді. Важкі метали у воді.**

**Оцінювання забруднення води**

Джерела забруднення вод поділяються на чотири великі групи:

1. Виробничі чи промислові стічні води, використані в технологічному чи виробничому процесі, що виходять внаслідок видобутку корисних копалин.

2. Міські стічні води, що включають переважно побутові стоки.

3. Атмосферні води дощові і від танення снігу, що несуть маси вимитих з повітря полютантів (забруднювачів) промислового походження.

4. Стічні води сільськогосподарських підприємств, що включають каналізаційні води і змиви з полів добрив і пестицидів.

Кількість забруднених стічних вод, що скидаються в озера, ріки і моря, в усьому світі досягає 250–300 млрд м3 на рік.

Чітка класифікація промислових стоків ускладнена через розмаїтість забруднень у них. Розрізняють дві основні групи стічних вод:

1) ті, що мають органічні речовини;

2) ті, що мають неорганічні домішки.

До першої групи відносять стічні води нафтопереробних і нафтохімічних заводів, підприємств органічного синтезу і синтетичного каучуку, коксохімічних, газосланцевих та ін

До другої групи відносять стічні води содових, сірчанокислотних, азотнотукових заводів, збагачувальних фабрик свинцевих, цинкових, нікелевих руд, шахт, рудників, каталізаторних фабрик, металургійних підприємств, гальванічних виробництв та ін. Вони містять кислоти, луги, солі, сірчисті сполуки, іони важких металів, мінеральні речовини й ін.

Одним з найважливіших показників здатності водойми до самоочищення є співвідношення форм азоту. Резервуаром азоту в біосфері є атмосфера. У результаті ряду перетворень він переходить у форму, що бере участь в утворенні амінокислот і протеїнів. Розглянемо динаміку форм азоту у водоймі. У природних водах вміст іонів амонію не перевищує 0,1 мг/л, нітрит-іонів – 0,001–0,01 мг/л і нітрат іонів – 0,01– 0,5 мг/л. Це співвідношення змінюється сезонно: улітку – нітрат-іони становлять соті частки мг/л, восени й узимку – кілька десятих мг/л, що пояснюється значним споживан-ням нітратів рослинами.

У результаті забруднення водойм господарсько-побутовими стоками кількість азоту у воді порівняно з природним його вмістом може зростати в сотні і тисячі разів. Для водойм, у які потрапляли побутові стоки, вміст азоту амонійних солей може становити приблизно 84 мг/л. Перетворення різних форм азоту здійснюється у водоймі різними мікроорганізмами. Зазначені процеси чітко простежуються за схемою, поданою на рис. 3.1.

*Рис. 3.1*. Перетворення форм азоту у водоймі

Аміак накопичується у воді в процесі дезамінування в результаті протеолізу білків рослинного і тваринного походження, здійснюваного гетеротрофними (амоніфікуючими) бактеріями в аеробних і анаеробних умовах і внаслідок автолізу кліток. Потім аміак окиснюється мікроорганізмами до нітратів – основи живлення

рослин. Цей процес називається нітрифікацією. Мікроорганізми нітрифікатори були відкриті Виноградським у 1880 році.

Процес нітрифікації має дві фази в аеробних умовах і здійснюється двома групами бактерій.

Перша (р.Nitrosomonas) органічна речовина, яка характеризується здатністю окиснювати аміак до нітритів:

NH3 + O2 + CO2 ® HNO2 + [CH2O]*.*

друга органічна речовина здатна окиснювати до нітратів:

HNO2 + O2 + CO2 ® HNO3 + [CH2O] .

Енергія, виділена під час окиснювання аміаку і нітритів, використовується нітрифікаторами для асиміляції вуглекислого газу

й інших процесів життєдіяльності. У такий спосіб гнилісні бактерії і нітрифікатори здійснюють процес самоочищення водойми.

Усі мікроорганізми, що накопичують азот, сприяють евтрофікації водойми, що є небажаною для водокористувачів. Евтрофікація – це підвищення біопродуктивності водойми в результаті нагромадження у воді біогенних речовин під впливом природних і головним чином антропогенних чинників. спостерігається дефіцит кисню і виникають заморні явища.

Відновлення нітратів в анаеробних умовах породжує у водоймі дуже неоднорідну у фізіологічному відношенні групу мікроорганізмів денітрифікаторів. Однак спільним для них є здатність використання в анаеробних умовах нітрат-іону як кінцевого акцептора електронів при окиснюванні різних органічних субстратів і молекулярного водню:

[CH2O] + NO3− ® N2 + CO2;

[CH2O] + NO3− ® NH3 + CO2.

У процесі денітрифікації нітрати відновлюються до аміаку молекулярного азоту. Процесу денітрифікації перешкоджає наявність розчиненого кисню. За наявністю у водоймі азоту в тій чи іншій формі можна судити про ступінь органічного забруднення вод і про інтенсивність їх самоочищення.

**3.8.1. Мінералізація як чинник забруднення води**

Сумарний вміст усіх знайдених під час хімічного аналізу води мінеральних речовин, зазвичай, виражається в мг/дм3 (до 1000 мг/дм3 і більше).

Мінералізація природних вод, що визначає їх питому електропровідність, змінюється в широких межах. Більшість рік має мінералізацію від декількох десятків міліграмів на літр до кількох сотень. Їх питома електропровідність варіює від 30 мкСм/см до 1500 мкСм/см. Мінералізація підземних вод і солоних озер змінюється в інтервалі від 40–50 мг/дм3 до 650 г/кг (густина в цьому випадку значно відрізняється від одиниці). Питома електропровідність атмосферних осадів (з мінералізацією від 3 до 60 мг/дм3) становить 20–120 мкСм/см.

*Таблиця 3.7*

Класифікація природних вод за мінералізацією

|  |  |
| --- | --- |
| Категорія вод | Мінералізація, г/дм3 |
| Ультрапрісні | < 0,2 |
| Прісні | 0,2 – 0.5 |
| Води з підвищеною мінералізацією | 0,5 – 1,0 |
| Солонуваті | 1,0 – 3,0 |
| Солоні | 3 – 10 |
| Води підвищеної солоності | 10 – 35 |
| Ропи | > 35 |

***Водневий показник рН***

Вміст іонів водню (точніше, гідроксонію) у природних водах визначається в основному кількісним співвідношенням концентрацій вугільної кислоти та її іонів.

CO2 + H2О ↔ H+ + HCO3− ↔ H+ + CO32− .

Для зручності вираження вмісту водневих іонів було введено показник, що являє собою логарифм їх концентрації, узятий з обер-

неним знаком:  
 pН = − lg[H+].

Для поверхневих вод, що містять невеликі кількості діоксиду вуглецю, характерна лужна реакція. Зміни pН тісно пов’язані з процесами фотосинтезу (через споживання CO2 водяною рослинністю). Джерелом іонів водню є також гумусові кислоти, наявні в ґрунтах. Гідроліз солей важких металів відіграє роль у тих випадках, коли у воду потрапляють значні кількості сульфатів заліза, алюмінію, міді й інших металів:

Fe2+ + 2H2O →Fe(OH)2 + 2H+.

Значення pН у річкових водах зазвичай варіює в межах 6,5–8,5, в атмосферних осадах 4,6 – 6,1, у болотах 5,5 – 6,0, у морських водах 7,9–8,3. Концентрація іонів водню схильна до сезонних коливань. Зимою розмір pН для більшості річкових вод становить 6,8 –7,4, улітку 7,4–8,2; pН природних вод визначається певною мірою геологією водозбірного басейну.

Відповідно до вимог щодо складу і властивостей води во-дойм пунктів питного водокористування води водяних об’єктів у зонах рекреації, а також води водойм рибогосподарського призначення розмір pН не повинен виходити за межі інтервалу значень 6,5–8,5.

*Кальцій*

Головними джерелами надходження кальцію в поверхневі води є процеси хімічного вивітрювання і розчинення мінералів, насамперед вапняків, доломітів, гіпсу, що містять кальцій, силікатів та інших осадових і метаморфічних порід:

CaCO3 + CO2 + H2O ↔ Са(HCO3)2 ↔Ca 2+ + 2HCO3−.

Мікробіологічні процеси розкладання сприяють розчиненню органічних речовин, що супроводжуються зниженням рН.

*У річкових водах вміст кальцію рідко перевищує 1г Са 2+/дм3. Звичайні ж його концентрації є значно нижчими.*

*ГДКв кальцію становить 180 мг/дм3.*

.

*Магній*

У поверхневі води магній надходить в основному за рахунок процесів хімічного вивітрювання і розчинення доломітів, мергелів та інших мінералів. Значні кількості магнію можуть надходити у водяні об’єкти зі стічними водами металургійних, силікатних, текстильних і інших підприємств.

*У річкових водах вміст магнію зазвичай коливається від декількох одиниць до десятків міліграмів у 1 дм3.*

Вміст магнію в поверхневих водах є схильним до помітних коливань: як правило, максимальні концентрації спостерігаються в меженний період, мінімальні – у період паводків.

*ГДКвр іонів* Мg*2+ складає 40 мг/дм3*.

*Азот загальний* – *сума мінерального й органічного азоту в природних водах.*

Сполуки, що містять азот, наявні у поверхневих водах у розчиненому, колоїдному і виваженому станах і можуть бути під впливом багатьох фізико-хімічних і біохімічних чинників переходити з одного стану в інший. Середня концентрація загального азоту в природних водах коливається в значних межах і залежить від трофності водного об’єкта: для оліготрофних змінюється зазвичай,у межах 0,3–0,7 мг/дм3, для мезотрофних – 0,7–1,3 мг/дм3, для евтрофних – 0,8 –2,0 мг/дм3.

*Нітрати*

Наявність нітратних іонів у природних водах пов’язана з:

внутрішніми процесами у водоймі: нітрифікацією амонійних іонів за участі кисню під дією нітрифікувальних бактерій; атмосферними опадами, що поглинають оксиди азоту, які утворюються під час атмосферних електричних розрядів, (концентрація нітратів в атмосферних опадах сягає 0,9–1 мг); промисловими і господарськопобуто-вими стічними водами, особливо після біологічного очищення, коли концентрація сягає 50 мг/дм3; стоком із сільськогосподарських угідь і зі стоками води зрошуваних полів, на яких застосовуються азотні добрива.

З наростанням евтрофікації абсолютна концентрація нітратного азоту і його частки в сумі мінерального азоту зростає, досягаючи значень*.*1–10 мг/дм3. У незабруднених підземних водах вміст нітратних іонів звичайно виражається сотими, десятими частками міліграма і рідше одиницями міліграмів на літр.

У разі тривалого вживання питної води і харчових продуктів, що містять значні кількості нітратів (від 25 до 100 мг/дм3 азоту), різко зростає концентрація метгемоглобіну в крові. Вкрай тяжко відбувається метгемоглобінування у грудних дітей (насамперед, штучно годованих молочними сумішами, приготованими на воді з підвищеним – близько 200 мг/дм3 – вмістом нітратів) і в людей, які страждають на серцево-судинні захворювання (див. табл. 3.8).

Особливо небезпечні ґрунтові води, що живлять криниці, оскільки у відкритих водоймах нітрати частково споживаються водними рослинами. Наявність нітрату амонію в концентраціях близько 2 мг/дм3 не викликає порушень біохімічних процесів у водоймі; гранична концентрація цієї речовини, що не впливає на санітарний режим водойми, – 10 мг/дм3.

*Таблиця 3.8*

Значення гранично допустимих концентрацій нітратів

для овочів і фруктів, мг/кг

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Культура | ГДК | Культура | ГДК |
| Листові овочі | 250 | Картопля | 2000 |
| Перець солодкий | 900 | Капуста рання | 200 |
| Кабачки | 250 | Морква | 400 |
| Дині | 150 | Томати | 90 |
| Кавуни | 150 | Огірки | 60 |
| Виноград столовий | 1400 | Буряк столовий | 60 |
| Яблука | 80 | Цибуля ріпчаста | 60 |
| Груші | 600 | Цибуля перо | 60 |

Концентрації шкідливих сполук азоту (насам-перед амонію) для різноманітних видів риб становлять розміри близько сотень міліграмів.

Поряд з описаними ефектами впливу значну роль відіграє той факт, що азот – це один із першорядних біогенних (необхідних для життя) елементів. Саме цим обумовлене застосування сполук азоту як добрив, але, з іншого боку, із цим пов’язаний внесок винесеного із сільськогосподарських земель азоту в розвиток процесів евтрофікації (неконтрольованого росту біомаси) водойм. Так, з одного гектара зрошуваних земель виноситься у водяні системи 8–10 кілограмів азоту. *Гранично допустима концентрація у воді водойм встановлена в розмірі 10 мг/л у вигляді азоту, або 45 мг/л у вигляді іона NO3− (лімітуючий показник шкідливості* – *санітарно-токсикологічний). У вимогах до складу води господарсько-питного призначення також зазначений норматив, що відповідає 10 мг/дм3 азоту або 45 мг/дм3 у вигляді іона NO3− (тотожно дорівнює стандарту США для питної води).*

*Фосфор загальний*

*Сума мінерального й органічного фосфору*

Так само, як і для азоту, обмін фосфором між його мінеральними й органічними формами з одного боку і живими організмами – з іншого, є основним чинником, що визначає його концентрацію.

Концентрація загальнорозчиненого фосфору (мінерального й органічного) у незабруднених природних водах змінюється від 5 до 200 мкг/дм3. Фосфор – найважливіший біогенний елемент, найчастіше лімітує розвиток продуктивності водойм. Тому надходження надлишку сполук фосфору з водозабору (у вигляді мінеральних добрив із поверхневими стоками з полів – із гектара зрошуваних земель виноситься 0,4–0,6 кг фосфору, зі стоками з ферм 0,01–0,05 кг/доб. на одну тварину, із недоочищеними або неочищеними побутовими стічними водами (0,003–0,006 кг/доб. на одного жителя), а також із деякими виробничими відходами призводить до різкого неконтрольованого приросту рослинної біомаси водного об’єкта (особливо характерного для стоячих і малопроточних водойм) (див. табл. 3.9).

*Таблиця 3.9*

Форми фосфору в природних водах

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Хімічні форми | Загальний | Фільтрований (розчинений) | Частки |
| Загальний | Загальний розчинений і зважений фосфор | Загальний розчинений фосфор | Загальний фосфор у частках |
| Ортофосфати | Загальний розчинений і зважений фосфор | Розчинені ортофосфати | Ортофосфати в частках |
| Гідролізовані кислотою фосфати | Загальні розчинені і зважені гідролізовані кислотою фосфати | Розчинені гідролізовані кислотою фосфати | гідролізовані кислотою фосфати в частках |
| Органічний фосфор | Загальний розчинений і зважений органічний фосфор | Розчинений органічний фосфор | Органічний фосфор у частках |

Відбувається так названа зміна трофічного статусу водойми, що супроводжується реструктуризацією усього водного середовища і, головне, з переважанням гнилісних процесів (відповідно, зростанням каламутності, солоності, концентрації бактерій).

Один з імовірних аспектів процесу евтрофікації – надлишок синьо-зелених водоростей (ціанобактерій), багато з яких є токсичними. Речовини, що виділяються цими організмами, належать до групи органічнофосфорних сполук, що містять нервово-паралітичні отрути.

*Фосфор мінеральний*. Сполуки мінерального фосфору надходять у природні води в результаті вивітрювання і розчинення порід, що містять ортофосфати (апатити і фосфорити) і надходження з поверхні водозбору у вигляді орто-, мета-, піро- і поліфосфат-іонів (добрива, синтетичні мийні засоби, добавки, що запобігають утворенню накипу в казанах, і т.п.), а також утворюються при біологічній переробці залишків тварин і рослинних організмів. Основною формою неорганічного фосфору при значеннях pН водойми більше 6,5 є іон HPO42− (близько 90%). У кислих водах неорганічний фосфор існує переважно у вигляді H2PO4−.

*Концентрація фосфатів у природних водах зазвичай дуже мала* –  *соті, рідко десяті частки міліграмів фосфору в літрі, у забруднених водоймах вона може сягати кількох міліграмів у 1 дм3. Підземні води містять звичайно не більше 100 мкг/дм3 фосфатів; винятком є води в районах залягання фосфоровмісних порід.*

Допустима залишкова кількість поліфосфатів у воді господарсько-питного призначення становить 3,5 мг/дм3 (лімітуючий показник шкідливості – органолептичний).

**3.8.2. Хімічні методи очищення води**

Для внутрішнього використання воду необхідно очищувати з метою видалення небажаних речовин перед розподілом. Тип очищення залежить від видалення небажаних компонентів у воді (осад, залізо, манган, твердість (кальцій і магній), патогенні бактерії).

Найдорожчий процес в очищенні води – аерація, під час якої крізь воду прокачують повітря, щоб видалити небажані гази і леткі сполуки. На цій стадії також осаджуються залізо і манган. Додавання вапна веде до осадження кальцію та магнію. Коагулянти часто використовуються для видалення колоїдів, морських водоростей і подальшого очищення води.

**3.8.3. Очищення стічних вод**

Очищення стічних вод – складніше завдання, ніж очищенняповерхневих чи криничних вод. Стічні води містять усі продукти су-часної цивілізації, які ми зливаємо в каналізацію. Основні категорії компонентів стічних вод: 1) біомаса (CH2O); 2) нутрієнти (нітрати і фосфати); 3) солі (кальцій, магній, натрій, калій, хлорид, сульфат); 4) важкі метали (свинець, ртуть, кадмій) і (5) хвороботворні організми (бактерії й віруси). Завдання оператора станції очищення стічних вод – видалити ці речовини так, щоб воду можна було повернути в навколишнє середовище для повторного використання.

Очищення стічних вод було простішим, коли кількість людей була меншою і цивілізація менше залежала від хімікатів, що виконують так багато різних функцій. Відходи від людської життєдіяльності розкладаються в навколишньому середовищі в результаті природних процесів, як наслідок утворюючи вуглекислий газ і воду. Природний розпад потребує часу. Суть очищення стічних вод полягає у прискоренні природних процесів розпаду.

Для сучасного очищення стічних вод перевагу віддають мікробним реакціям, які природно усувають небажані компоненти. Якщо оптимізувати умови для збільшення та метаболізму бактерій, то час, необхідний для очищення забрудненої води, буде значно скорочений. *Активний мул — найефективніший спосіб зменшення біохімічної потреби в кисні.*

*Існує два способи видалення вуглецю:*

1. Окиснення органічної речовини (споживає приблизно 40 % біомаси та відбувається з виділенням енергії):

CH2O + O2 → CO2 + H2O + Q.

2. Формування нових бактеріальних клітин (споживає приблизно

60 % біомаси):

Органічна речовина + N + P + мікроелементні метали = нові клітини.

Значну кількість азоту і фосфору та багато важких металів задіяно в біомасі нових бактеріальних клітин. Це – ефективний спосіб видалити їх із води. Установка для очищення стічної води роз-роблена так, щоб усунути небажані елементи у воді через серію хімічних і мікробних реакцій. Бактеріальні реакції нітрифікації/денітрифікації і відгін аміаку сприятиме видаленню азотовмісних сполук, що залишаються. Фосфат, що залишається, видаляється осадженням з високим pН (10,5–11,0). Більшість важких металів, що залишаються, також осаджується при високому pН, що використовується для видалення фосфату.

*Реакції нітрифікації для видалення від аміаку і нітрату.*

2 NH4+ + 3 O2 → 4H+ + 2 NO2− + 2 H2O;

2 NO2− + O2 → 2 NO3−.

Із застосуванням денітрифікувальних бактерій відбувається така реакція:

4 NO3− + 5{CH2O} + 4 H+ → 2 N2(г) + 2 CO2(г) + 7 H2O.

Повітряний відгін аміаку – спосіб, який використовується для виведення аміаку зі стічних вод з високим рН (приблизно 11), коли повітря проходить крізь них. У цих умовах іон амонію перетворюється в аміак і випаровується в атмосферу під час перекачування крізь розчин повітря.

*Азотофіксація (потребує біомаси):*

2N2 + 3 CH2O + 2H2O + 4 H+ → CO2 + 4NH4+.

*Аеробна нітрифікація:*

¼ О2 + 1/­­8 NH4+ → 1/­­8 NH4 + ¼ H+ + 1/­­8 H2O.

Фосфат, що залишається після обробки активним мулом, вилучають осадженням. Це відбувається, коли до стічної води додають вапно при pН 10,5–11,5:

5Ca 2+ + OH− + 3PO43−  → Ca5OH(PO4)3.

*Видалення кальцію*

У воді з високим вмістом бікарбонату кальцій може бути вилучений додаванням вапна:

Ca2+ + 2HCO32− + Ca(OH)2 → 2CaCO3 + 2H2O.

Кальцій іноді видаляють додаванням карбонату натрію Na2CO3 ,

Mg2+ сполучається при цьому з Na2CO3 :

Mg2+ + 2CO32−+ 2H2O → Mg(OH)2 + 2HCO3−.

Кальцій також може бути вилучений додаванням ортофосфату:

5Ca2+ + 3PO43− + OH− = Ca5OH(PO4)3(тв) .

*Видалення* Fe3+, Mn2+ *(і багатьох інших металів)*

Ці метали осаджуються в процесі видалення фосфату, коли додане вапно і повітря перекачують крізь стічні води. Умови – окисні та лужні сприяють формуванню нерозчинних гідроксидів металів чи карбонатів: Fe(OH)3, Mn(OH)4, Fe2(CO3)3, Mn(CO3)2.

**3.8.3.2. Дезінфекція**

Дезінфекцію проводять обробкою хлором, озоном чи діоксидом хлору. Недолік хлорування: властивість формувати залишкові рівні хлорованих вуглеводнів як побічний продукт. Активний дезінфікувальний агент у хлоруванні – іон гіпохлориту, OCl‒. Діоксид хлору, ClО2, є замінником газу хлору, що не утворює тригалометани як побічний продукт. Озонування, O3 – це третій дезінфікувальний метод, який застосовують для очищення стічних вод. Вода, дезінфікована озоном, часто очищується також за низького рівня хлору, оскільки озон досить швидко розпадається на O2 і не залишається надовго у воді після очищення.

## 4. Екологічна хімія ґрунтів та хімія розповсюджених забруднювачів

**4.1. Екологічна хімія ґрунтів**

Ґрунт **–** це поверхневий шар земної кори, що утворюється і розвивається в результаті взаємодії рослинності, тварин, мікроорганізмів, гірських порід і є самостійним природним утворенням. Найважливішою властивістю ґрунту є родючість **–** здатність забезпечувати ріст і розвиток рослин.

### Кругообіг біогенних елементів у ґрунті є основою життя великої кількості рослин, тварин і людини. Відомо, що вуглець, азот, водень, кисень, фосфор, сірка формують живі організми. Однак ці організми не можуть існувати без достатньої кількості багатьох інших елементів – катіонів металів. Серед них – калій, кальцій, магній (іноді натрій) належить до групи макроелементів, тому що вони необхідні у великих кількостях (виражаються в сотих частках маси в перерахунку на суху речовину); однак такі елементи, як залізо, бор, цинк, мідь, марганець, молібден, кобальт, аніон хлору, належать до мікроелементів і потрібні лише в малих кількостях (виражаються в мільйонних частках за масою в перерахунку на суху речовину).

Мінералізація загиблих організмів повертає біогенні катіони в ґрунт, створюється враження, що цикл здатний тривати безперервно. Однак ґрунт вилуговується дощами, дощові води переносять катіони в систему підземного стоку, а також і в поверхневий стік: у ріки, моря, іноді в значних кількостях.

До складу ґрунту входять чотири важливі структурні компоненти: мінеральна основа (звичайно 50 **–** 60% загального складу ґрунту), органічна речовина (до 10%), повітря (15 **–** 25%) і вода (25  **–**  35%). Структура ґрунту визначається відносним вмістом у ній піску, мулу і глини, хімізм ґрунтів – частково мінеральним кістяком, частково – органічною речовиною.Переважними ґрунтовими мінералами є силікати.

Основними хімічними і фізичними властивостями, що характеризують родючість ґрунтів, є:

**–**  вміст і склад гумусу, його запаси, потужність гумусового шару;

**–** вміст доступних елементів живлення;

**–**  показники фізичних властивостей ґрунту – щільність, агрегованість, польова вологоємність, водопроникність, аерація;

**–**  морфологічна будова профілю ґрунтів – потужність орного шару й у цілому гумусового профілю;

**–**  фізико-хімічні властивості ґрунтів – реакція ґрунту, ємність поглинання, склад обмінних катіонів, ступінь насиченості основами, рівень токсичних речовин – рухливих форм алюмінію і мангану, показники сольового режиму. Хімічне забруднення ґрунтів призводить до деградації ґрунтово-рослинного покриву і зниження ґрунтової родючості.

*Ґрунтовий розчин* – це розчин хімічних речовин у воді, що перебуває в рівновазі з твердою та газоподібною фазами ґрунту, що заповнюють її поровий простір. Його можна розглядати як гомогенну рідку фазу, що має змінний склад.

Ґрунтові розчини різних типів ґрунтів мають карбонатний, гідрокарбонатний, сульфатний чи хлоридний аніонний склад з перевагою серед катіонів Ca2+, Mg2+, K+, Na+. Залежно від ступеня мінералізованості, який обчислюють як суму сухих солей після випарювання ґрунтового розчину (у мг/л), ґрунт класифікують на прісний, солонуватий і солоний

**4.1.2.1. Класифікація органічних речовин ґрунту**

Нині органічною речовиною ґрунту називають усю сукупність органічних сполук, наявних у ґрунтах за винятком речовин, які входять до складу живих організмів.

Усі органічні речовини за їх походженням, характером і функціями ділять на дві групи: органічні залишки та гумус. Першу з них складають залишки тварин і рослин, які не втратили початкової анатомічної будови; у ґрунтових шарах це, в основному, залишки кореневої системи рослин.

*Ґумус* – частина органічної речовини ґрунту, представлена сукупністю специфічних і неспецифічних органічних речовин, за винятком сполук, що входять до складу живих організмів і їх залишків. Отже, гумус складають індивідуальні органічні сполуки, а також органічні сполуки, що перебувають у формі органо-мінеральних сполук.

У складі гумусу виділяють три групи сполук: специфічні гумусні речовини, неспецифічні органічні сполуки і проміжні продукти розпаду та гуміфікації. Третя група включає продукти часткового розкладання органічних залишків, які за сумою ознак ще не можуть бути віднесені до специфічних гумусних речовин, але вже не є речовинами, характерними для живих організмів. Специфічні речовини і неспецифічні гумусні сполуки утворюються в результаті перебігу процесів утворення ґрунтів. Тому їх вміст і склад повністю визначаються умовами ґрунтоутворення.

Неспецифічні гумусні сполуки синтезуються в живих організмах і надходять до ґрунту у складі рослинних і тваринних залишків. Специфічні гумусні речовини утворюються безпосередньо в ґрунті у результаті перебігу процесів гуміфікації. Серед них виділяють прогумінові речовини, гумусні кислоти і гумін.

*Гумін*, або негідролізований залишок, – це та частина органічної речовини ґрунту, яка є нерозчинною в кислотах, лугах і органічних розчинниках.

*Прогумінові речовини* схожі з проміжними продуктами розпаду органічних залишків. Їх наявність виявляють під час детального фракціонування виділених із ґрунту препаратів.

*Гумусні кислоти* – це клас високомолекулярних азотовміс-них оксикислот з ароматичним ядром, які входять до складу гумусу, й утворюються в процесі гуміфікації. На основі відмінностей щодо розчинності у воді, кислотах, лугах і спирті гумусні кислоти підрозділяють на гумінові кислоти, гіматомеланові кислоти і фульвокислоти.

Гумінові кислоти – це група темнозабарвлених гумусних кислот, розчинних у лугах і нерозчинних у кислотах.

Гіматомеланові кислоти – це група гумусних кислот, розчин-них в етанолі.

Фульвокислоти – це група гумусних кислот, розчинних у воді, лугах і кислотах.

Групу гумінових кислот розділяють на дві підгрупи: чорні (сірі) і бурі. Гумінові кислоти, збагачені вуглецем (переважно в чорноземних ґрунтах), у вітчизняній літературі називають чорними, а в зарубіжній – сірими. Чорні і бурі гумінові кислоти можуть бути розділені методом висолювання: під час обробки 2н розчином NaCl чорні гумінові кислоти коагулюють і випадають в осад.

**4.1.2.2. Неспецифічні органічні сполуки в ґрунтах**

\

Серед неспецифічних органічних речовин, що надходять у ґрунт із залишками рослинного походження, переважають вуглеводи, лігнін, білки і ліпіди (табл. 4.5).

**Вуглеводи**. Загальний вміст вуглеводних компонентів у грунтах коливається від 5**–**7 до 25**–**30% від загальної кількості органічних речовин, але їх переважаюча частина перебуває у зв’язаній формі. Вуглеводи входять до складу гумусних кислот і гуміну.

Вільні вуглеводи (не повʼязані з гумусними кислотами) беруть активну участь у хімічних перетвореннях. Вони утворюють комплексні сполуки з іонами важких металів, вступають у взаємодію з глинистими мінералами або зазнають процесів мінералізації.

*Таблиця 4.5*

Середній вміст основних органічних компонентів у залишках деяких рослин, %(мас.) у сухій беззольній речовині

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Рослини | Зола | Вуглеводи | Лігнін | Білки | Ліпіди |
| Водорості | 20 **–** 30 | 55 **–** 70 | 0 | 10 **–** 15 | 1 **–** 3 |
| Лишайники | 2 **–** 6 | 65 **–** 90 | 8 **–** 10 | 3 **–** 5 | 1 **–** 3 |
| Мохи | 3 **–** 10 | 45 **–** 85 | **–** | 5 **–** 10 | 5 **–** 10 |
| Папоротеподібні | 6 **–** 7 | 40 **–** 60 | 20 **–** 30 | 4 **–** 5 | 2 **–** 10 |
| *Хвойні*: |  |  |  |  |  |
| Деревина | 0,1 **–** 1 | 60 **–** 75 | 25 **–** 30 | 0,5 **–** 1 | 2 **–** 12 |
| Хвоя | 2 **–** 5 | 30 **–** 40 | 20 **–** 30 | 3 **–** 8 | 5 **–** 20 |
| *Листяні*: |  |  |  |  |  |
| Деревина | 0,1 **–** 1 | 60 **–** 80 | 20 **–** 25 | 0,5 **–** 1 | 5 **–** 15 |
| Листя | 3 **–** 8 | 25 **–** 45 | 20 **–** 30 | 4 **–** 10 | 5 **–** 15 |
| *Багаторічні трави:* |  |  |  |  |  |
| Злаки | 5 **–** 10 | 50 **–** 75 | 15 **–** 25 | 5 **–** 12 | 2 **–** 10 |
| Боби | 5 **–** 10 | 40 **–** 35 | 15 **–** 20 | 10 **–** 20 | 2 **–** 10 |

У ґрунтах є представники усіх класів вуглеводів: моносахариди, олігосахариди і полісахариди. Останні становлять головну масу вуглеводів у всіх органічних залишках і найбільш стійкі у ґрунтах. Серед найважливіших полісахаридів, що зустрічаються в ґрунтах, слід назвати целюлозу, крохмаль, хітин.

**Лігнін.** У загальній масі органічних сполук, що надходять у ґрунт, частка лігніну становить 15 **–** 30%. Лігнін – це один із найбільш стійких до розкладання компонентів рослинних тканин. Його вуглецевий скелет схожий на скелет ароматичних продуктів деструкції гумусних кислот, тому багато дослідників відносять його до головних гумусоутворювачів

**Білки.** Найважливішими неспецифічними азотовмісними сполуками, які виявляються у ґрунтах у вільному стані, є білки. Крім них слід назвати амінокислоти, аміноцукри, нуклеїнові кислоти, хлорофіл, аміни. Під впливом ферментативної діяльності мікроорганізмів білки розщеплюються на менш складні компоненти, легко гуміфікуються і мінералізуються.

**Ліпіди**. У групу ліпідів включають усі речовини, що екстрагуються з ґрунту органічними розчинниками. Головними компонентами спиртобензольного екстракту з ґрунтів звичайно є віск і смоли.

Накопичення ліпідів у гумусних горизонтах ґрунтів, зазвичай, залежить від ступеня гуміфікації і вмісту гумінових кислот. У лісових, чорноземних, каштанових ґрунтах з високим ступенем гуміфікації органічної речовини частка ліпідів мінімальна(2~4%). У тундрових підзолистих і напівпустельних ґрунтах вона підвищується у 2**–**3 рази.

**4.1.3. Поглинальна здатність ґрунтів**

Фізико-хімічна (або обмінна) поглинальна здатність – це властивість ґрунту еквівалентно обмінювати іони ґрунтового розчину і твердої фази ґрунтів.

Основну частину обмінних аніонів містять ґрунти на поверхні гідроксидів заліза й алюмінію, що в умовах кислої реакції мають позитивний заряд. В обмінній формі у ґрунті можуть бути аніони: Cl−, NO3−, SeО4−, MoО42−, HMoО4−..

Поглинання аніонів ґрунтами в несприятливих умовах може призводити до нагромадження ряду токсичних речовин. Обмінні катіони стоять на обмінних позиціях глинистих мінералів і органічної речовини, їх склад залежить від типу ґрунтів. У тундрових, підзолистих, бурих лісових ґрунтах, червоноземах і жовтоземах серед цих катіонів переважають іони Al3+, Al(OH)2+, Al(OH)2+ і H+. У чорноземах, каштанових ґрунтах і сіроземах обмінні процеси представлені переважно іонами Ca2+ і Mg2+, а в засолених ґрунтах – також іонами Na+.

*Засолення* – це нагромадження в ґрунтах легкорозчинних солей. У природних умовах воно відбувається за рахунок випадіння солей із засолених ґрунтових вод чи у зв’язку з еоловим принесенням солей з морів, океанів і з територій, де значно поширені солоні озера. У разі недостатнього дренажу вторинне засолення може мати катастрофічн.

**4.2. Сполуки азоту в ґрунті**

Головна кількість сполук азоту в ґрунтах зосереджена у верхньому ґрунтовому горизонті і представлена головним чином органічними сполуками. У середньому на частку азоту припадає близько 5% від маси органічної речовини ґрунту, що становить 0,02–0,4% від маси орного шару ґрунтів.

Важливість азоту полягає в тому, що він входить до складу життєво важливих структур організму – амінокислот білка, а також нуклеїнових кислот. Живі організми містять приблизно 3% всього активного фонду азоту Землі. Рослини споживають приблизно 1% азоту; час його кругообігу становить 100 років.

Від рослин-продуцентів азотовмісні сполуки переходять до консументів, від яких після відщеплення амінів від органічних сполук азот виділяється у вигляді аміаку сечовини, а сечовина потім також перетворюється в аміак (унаслідок гідролізу).

Надалі в процесах окиснювання азоту аміаку (нітрифікації) утворяться нітрати, здатні асимілюватися коренями рослин. Частина нітритів і нітратів у процесі денітрифікації відновлюється до молекулярного азоту, що надходить до атмосфери. Усі ці хімічні перетворення можливі в результаті життєдіяльності ґрунтових мікроорганізмів. Ці дивні бактерії – фіксатори азоту, здатні використовувати енергію свого дихання для прямого засвоєння атмосферного азоту і синтезування протеїдів. Так, у ґрунт щорічно вноситься близько 25 кг азоту на 1 га.

Найефективніші бактерії живуть у симбіозі з бобовими рослинами у бульбах, що розвиваються на коренях рослин. За наявності молібдену, що служить каталізатором і особливою формою гемоглобіну (унікальний випадок у рослин), ці бактерії (Rhizobium) асимілюють величезну кількість азоту. Завдяки цьому бобові дуже багаті протеїнами і дуже поживні для травоїдних. Річний запас, що накопичується у такий спосіб у культурах конюшини і люцерни, становить 150–140 кг/га.

Крім бобових такі бактерії живуть на листках рослин (у тропіках) із сімейства Rublaceae, а також актиноміцети – на коренях вільхи, що фіксують азот. У водному середовищі – це сині водорості.

Отже, азот із різноманітних джерел надходить до коренів у вигляді нітратів, абсорбується коренями і трансформується в листя для синтезу протеїнів. Ланцюг закінчується діяльністю аміноутворювальних організмів, які утворюють аміак (NН3), що далі входить у цикл нітрифікації: Nitrosomonas окиснює його до нітритів, а Nitrobacter – нітрити в нітрати.

З іншого боку, бактерії-денітрифікатори розкладають нітрати, вивільнюють N2, що надходить в атмосферу. Однак цей процес не дуже безпечний, оскільки розкладає приблизно 20% загального азоту, і то лише на ґрунтах, занадто удобрених гноєм (приблизно 50–60 кг азоту 1 га).

Звичайно, в польових умовах в результаті процесів розкладання в ґрунт щорічно переходить від 1 до 3% азоту, наявних в органічній речовині ґрунтів.

У ґрунтовому повітрі сполуки азоту представлені молекулярним азотом, аміаком, геміоксидом, оксидом і діоксидом азоту, відповідно:

N2, N2O, NO, NO2..

При газовому обміні з атмосферним повітрям частина ґрунтового азоту втрачається. Так, наприклад, на дерново-підзолистих і суглинних ґрунтах у середньому за період з травня по серпень на полях без внесення азотних добрив втрачається тільки у вигляді NO2 до 0,2 т азоту на кожному гектарі. Внесення азотних добрив збільшує кількість сполук азоту, який надходить в атмосферу, що особливо помітно в перший рік. У цілому, якщо взяти до уваги дані про можливий перехід 27% азоту з добрив до газової фази і вважати, що частки молекулярного азоту і N2О в газовій фазі однакові, то при внесенні 90 кг азоту на гектар ґрунтів в атмосферу може виділитися 12 кг N2, 19 кг N2O і 0,8 кг NO2.

Амоніфікація – це процес розкладання органічних сполук, що відбувається за участі специфічних амоніфікувальних мікроорганізмів. У результаті цього процесу у ґрунтовому повітрі з’являється газоподібний аміак, а в ґрунтовому розчині – іони амонію.

Неорганічні сполуки азоту ґрунт містить у вигляді NH4+ і NО3−, і лише в деяких лужних ґрунтах можуть зустрічатися невеликі кількості іонів NО­2‒. Співвідношення NH4+/NO3− у ґрунті визна-чається наявністю умов для нітрифікації, яка пригнічується при низьких значеннях рН і анаеробних умовах у ґрунті. Там, де немає перешкод для нітрифікації, велика частина азоту представлена нітратами, і їх вміст у ґрунтовому розчині змінюється від 50 до 150 мг/л.

**4.3. Сполуки фосфору в ґрунті**

## 4.3.1. Кругообіг фосфору

Загальна кількість фосфору у верхньому шарі ґрунту в середньому становить близько 1000 кг /га. Головне джерело його надходження – ґрунтоутворювальні породи, певна незначна частина надходить з атмосферними осадами. Щорічно з урожаєм сільськогосподарських

Рослини (нуклеїнові кислоти, мембрани,

системи перенесення енергії)

и

Асиміляція

синтез

протоплазми

розпад

асиміляція

екскреція

Фосфати

Бактеріальне

перетворення

(фосфатредукувальні бактерії)

Морські осади

Тварини (кістки, зуби, нуклеїнові кислоти)

Бактеріальне перетворення

Органічний фосфор рослинного детриту

Розчинені фосфат-іони (РО43−)

*Рис. 4.2.* Спрощена схема кругообігу фосфору

рослин з ґрунту виноситься від 10 до 40 кг/га фосфору. Тому значні кількості його сполук вносяться в ґрунт з органічними і мінеральними добривами.. Залежно від виду ґрунтів вміст фосфору в органічних сполуках коливається від 10–20% (дерново-підзолисті ґрунти) до 70–80% (чорноземні ґрунти) від його загального вмісту в ґрунтовому шарі.

У складі гумінових і фульвокислот може бути від 2–3 до 50–80% усього фосфору, що міститься в органічній частині ґрунтів.

Близько 1% фосфору органічної частини ґрунтів зосереджено в ліпідах, 2–3% – в нуклеїнових кислотах. Крім цих сполук, у ґрунті ідентифіковані фосфопротеїни, цукрофосфати і фосфорильовані карбонові кислоти.

Мінеральна частина твердої фази ґрунтів представлена в основному ортофосфатами, переважно мінералами апатитової групи. Окрім них поширені мінерали групи плюмбогуміту РbА13Н(OH)6(РО4)2, на частку яких у певних видів ґрунтів припадає до 50% від усієї маси мінерального фосфору, вавеліту А1(РО4)4(OH)6 ∙ 5Н2О і вівіаніту Fe3(PO4)2 ∙ 8Н2О.

Усі ортофосфати, що зустрічаються в ґрунті, відносять до важкорозчинних сполук (табл. 4.7).

**4.4. Антропогенні забруднення ґрунту**

Залежно від буферної ємності ґрунту за наявності Mg та Ca, при високому їх вмісті підвищення кислотності, вимиває такі споживні частинки, як Ca2+, Mg2+ та K+, а також мобілізує такі токсичні частинки, як Al3+ та Pb2+.Зменшення Ca2+ знижує кількість корисних дощових черв’ яків – працівників родючості.

Стосовно лісів відомо, що в 1982р. 8% німецьких лісів загинуло внаслідок кислотних дощів, у 1983 – 34%, у 1984 – 50%, у 1986 – 87% ялинок було пошкоджено за симптомами пожовтіння та втрати хвої, пригнічення росту, м’якого гниття, втрати стійкості до хвороб.

**4.5. Хімічна класифікація пестицидів**

Хімічні сполуки, які застосовуються як пестициди, відносять до таких класів: фосфорорганічні сполуки, хлорпохідні вуглеводні, карбамати, хлорфенольні кислоти, похідні сечовини, аміди карбонових кислот, нітро- і галогенфеноли, динітроаніліни, нітродифенілові ефіри, галогеналіфатичні й аліфатичні кислоти, арілоксиалканкарбоновікислоти, ароматичні і гетероциклічні кислоти, похідні амінокислот, кетони, пʼяти- і шестичленні гетероциклічні сполуки, триазини й ін.

Пестицидами є хімічні речовини, що застосовуються для знищення тих чи інших шкідливих організмів. Залежно від напрямку використання вони підрозділяються на кілька груп.

1. Гербіциди (диурон, симазин, атразин, монурон та ін.), що використовуються для боротьби з бур’янами.

2. Альгіциди (сульфат міді і його комплекси з алканоамінами, акролеїн і його похідні) – для боротьби з водоростями й іншою водяною рослинністю.

3. Арборициди (каяфенон, кусагард, фанерон, ТХАН, трисбен, лонтрел і ін.) – для знищення небажаної деревної і чагарникової рослинності.

4. Фунгіциди (цинеб, каптан, фталан, додин, хлорталонил, беноміл, карбоксин) – для боротьби з грибковими хворобами рослин.

5. Бактерициди (солі міді, стрептоміцин, бронопол, 2-три-хлорметил-6-хлорпіридин та ін.) – для боротьби з бактеріями і бактеріальними хворобами.

6. Інсектициди (ДДТ, ліндан, дилярин, альдрин, хлорофос, дифос, карбофос і ін.) – для боротьби зі шкідливими комахами.

7. Акарициди (бромпропілат, дикофол, динобутон, ДНОК, тетрадифон) – для боротьби з кліщами.

8. Зооциди (родентициди, ратициди, авіциди, іхтіоциди) – для боротьби зі шкідливими хребетними – гризунами (миші і пацюки), птахами і бур’янистою рибою.

9. Лимациди (метальдегід, метиокарб, трифенморф, никлосамід) – для боротьби з молюсками.

10. Нематоциди (ДД, ДДБ, трапекс, карбатіон, тиазон) – для боротьби з круглими хробаками.

11. Афіциди – для боротьби з попелицями.

**4.6. Хімія розповсюджених забруднювачів**

**4.6.1. Поліциклічні хлоровані вуглеводні**

Пестициди, що містять хлор (ДДТ, гексахлоран, діоксин, дибензфуран та ін.), вирізняються не тільки високою токсичністю, а й надзвичайною біологічною активністю і здатністю накопичуватися в різних ланках харчового ланцюга (табл. 4.8). Навіть у незначних кількостях пестициди пригнічують імунну систему організму, підвищуючи таким чином його чутливість до інфекційних захворювань. У більш високих концентраціях ці речовини спричинюють мутагенну і канцерогенну дію на організм людини. Тому останнім часом найбільше застосовують пестициди з низькими нормами витрати (5–50 г/га), поширення набувають безпечні синтетичні феромони й інші біологічні методи захисту.

*Таблиця 4.8*

Біологічне посилення ДДТ в харчовому ланцюгу

(за П.Ревелем, Ч.Ревелем)

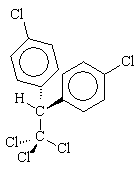
|  |  |
| --- | --- |
| Ланка харчового ланцюга | Вміст ДДТ, млн−1 |
| Птиця | 3–76 |
| Велика риба | 1–2 |
| Дрібна риба | 0,2 – 1,2 |
| Планктон | 0,04 |
| Вода | 0,00005 |

**4.6.1.1. Проблема ДДТ**

Будь-яке обговорення розкладання хлорованих пестицидів має початися з розгляду ДДТ із кількох причин. ДДТ був першою синтетичною органічною речовиною, що використовувалася у великих кількостях для боротьби з комахами-шкідниками. Через це небажані побічні ефекти хлорованих вуглеводнів уперше були виявлені саме при використанні ДДТ.

ДДТ був швидко прийнятий для широкого застосування в сільському господарстві і програмах охорони здоро-в’я; вважалося, що це – найбільш ефективний відомий засіб для викорінювання хвороб, що передаються комах

Проблеми з ДДТ пов’язані з його молекулярною будовою. ДДТ – звичайна назва для 1,1,1-трихлор-2,2-біс(p-хлорфеніл) етан. Молекулярна будова показана нижче (рис. 4.3).



*Рис.4.3.* Формула ДДТ, або 1,1,1-трихлор-2,2-біс(p-хлорфеніл) етан**.**

Коли концентрація ДДТ у молоці матерів-годувальниць у США перевищила ГДК у 4 рази Всесвітня організація охорони здоровʼя (ВООЗ) заборонила ДДТ. Послідовність заборони: Нова Зеландія, СРСР, Угорщина, Швеція, Данія, Фінляндія й ін. Хоча були відступи від цієї заборони: в СРСР ще довго опилювали тайгу ДДТ для боротьби з енцефалітним кліщем. ДДТ дотепер використовується в деяких штатах Австралії, Китаю для обпилення плодових дерев.

Жиророзчинність хлорованих вуглеводнів веде до того, що вони накопичуються на всій довжині ланцюга живлення. У результаті організм, що перебуває на вершині ланцюга живлення, має надмірно високий рівень хлорованих вуглеводнів у жирі свого тіла, їхні рівні значно перевищують вміст хлорованих вуглеводнів у ґрунті чи воді.

*Таблиця 4.10*

Середні норми ДДТ у жирі людей, що живуть у Сполучених Штатах, 1942–1978 ( ppm, мкг/г жиру).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Рік | Рівень ДДТ | Рік | Рівень ДДТ |
| 1942 | 0 | 1970 | 11,6 |
| 1950 | 5,3 | 1972 | 9,2 |
| 1954 – 56 | 11,7 | 1974 | 6,7 |
| 1961 – 62 | 1,6 | 1976 | 5,5 |
| 1962 – 63 | 10,3 | 1978 | 4,8 |
| 1968 | 12,5 | – | – |

**4.6.1.2. Проблема діоксинів та їх аналогів**

Діоксини існують у природному середовищі вже кілька десятиліть, з часу початку виробництва хлорорганічних сполук. Вони мають широкий спектр біологічної дії на людину і тварин.

Комплексний характер дії цієї групи сполук призводить до пригнічення імунітету, ураження органів і виснаження організму. У природному середовищі ці суперекотоксиканти досить стійкі і можуть тривалий час перебувати в ньому без змін. Для них немає межі токсичності (явище так званої надакумуляції), а поняття ГДК втрачає сенс.

Організм людини зазнає дії діоксинів через повітря (аерозолі), воду, а також харчові продукти. Вони можуть накопичуватися в жирах (у процесі технологічної переробки) і не руйнуються під час кулінарної (теплової) обробки, зберігаючи свої токсичні властивості.

***Екологічні шляхи діоксинів у біосфер***і

Під час війни у В’єтнамі (1962–1971) американські війська широко використовували дефоліанти у боротьбі з партизанами. Дефоліант викликає прискорене опадання листя дерев: «agent orange» – жовтогарячий реактив. Усього над джунглями було розпилено 57 тис. тонн цього препарату, який у вигляді домішок містив до 170 кг діоксину. Зараз цей дефоліант відомий під назвою 2,4–D(2,4-дихлорфенооцтова кислота) (1):



Через кілька років у м. Севезо (Італія) на хімічному заводі сталася катастрофа, у результаті якої сотні тонн пестициду 2,4,5-трихлорфенооцтової кислоти (2,4,5-Т) (2) було розпилено на околицях підприємства. Загинуло багато людей і сільськогосподарських тварин. У викидах виявили близько 3–5 кг діоксинів, про що тоді не було відомо.

Після цих подій покрив таємниці з діоксинів був знятий. З’явилися повідомлення про вміст діоксинів у різних препаратах, про нагромадження їх у екосистемах. Діоксини стали виявляти у вихлопних газах автомобільного транспорту, продуктах спалювання сміття, у грудному молоці жінок (1984 р.), у викидах целюлозно-паперової промисловості (1985 р. – США, Швеція). Можна сказати, що діоксини і близькі до них за структурою сполуки безупинно генеруються людською цивілізацією і надходять у біосферу.

Доречно зазначити, що ні в тканинах ескімосів, які загинули 400 років тому, ні в тканинах мумій індіанців, знайдених на території сучасного Чилі, не вдалося знайти діоксинів навіть у мікроскопічних кількостях. Вони – породження сучасної цивілізації, результат гос-подарської діяльності людини в промислово розвинутих країнах.

***Фізико-хімічні властивості діоксинів.***

Дибензо-*n*-діоксини відносять до гетероциклічних поліхлорованих сполук, структура яких має два ароматичні кільця, зв’язані між собою двома кисневими ланцюгами:



Аналогічні їм дибензофурани містять один атом кисню:



У хімічно споріднених поліхлорованих біфенілах два ароматичні кільця зв’язані звичайним хімічним зв’язком:



Усі ці поліхлоровані сполуки являють собою безбарвні кристалічні речовини, температура плавлення яких залежить від числа атомів хлору у їх структурі. Вони добре розчинні в органічних розчинниках і практично нерозчинні у воді, причому зі збільшенням атомів хлору розчинність знижується. Усі ці сполуки характеризуються високою хімічною стійкістю. Поряд з високою ліпофільністю, тобто здатністю розчинятися в органічних розчинниках і утримуватися жировими і жироподібними тканинами, діоксини мають високу адгезію до часток ґрунту, золи, донних відкладень. Діоксини концентруються на цих частках, переходячи з водного середовища в суспензії, потім – у мікроорганізми.

***Джерела діоксинів*** (поліхлорованих органічних сполук):

1. Максимальний внесок роблять підприємства промислового хлорорганічного синтезу тих органічних сполук, що містять бензольні ядра.

2. Піролітичне перероблення і спалювання відходів виробництв, спалювання автомобільних шин, покришок.

3. Під час електролізу розчинів неорганічних хлоридів на графітових електродах можливе утворення певної кількості діоксинів.

4. Помітний внесок у діоксиновий вміст здійснює целюлозно-паперове виробництво. У ході використання хлору в процесі відбілювання паперу можливе утворення хлорованих фенолів – попе-редників діоксинів. Папір, упаковки та інші вироби (серветки, дитячі пелюшки, носові хустинки) є ще одним джерелом діоксинів у побуті, хоча і на надзвичайно низькому рівні вмісту (~ 10–12 г/кг).

5. Джерелом діоксинів можуть бути і палаючий смітник побутових відходів, що містить вироби з полівінілхлориду, а також лісові пожежі, якщо вони виникли після обробки лісу пестицидами.

З 1987 року моніторинг діоксинів здійснюється в США, Канаді, Японії, у більшості країн Західної Європи. Визначення засноване на використанні газорідинної хроматографії і мас-спектрометра високої чутливості. Вартість кожного визначення сягає 1–3 тис. доларів США. Очевидно, що з такими великими витратами масовий моніторинг діоксину неможливий, а дешевші методи неефективні.

**5.Лабораторни роботи до курсу екологічної хімії**

В наш час захисту навколишнього середовища від зростаючого антропогенного навантаження приділяється все більшe уваги в усьому світі. Розвиток промисловості, у тому числі і хімічної, збільшення видобутку корисних копалин, розширення використання транспорту супроводжується надходженням у навколишнє середовище великої кількості різних забруднюючих речовин.

Забруднення навколишнього середовища (води, повітря, ґрунту) призводить до виникнення несприятливих наслідків: порушенню нормальної життєдіяльності біосфери, зміні клімату, зникненню багатьох видів рослин і тварин, погіршенню здоров'я населення.

Для запобігання зниження забруднення в нашій країні і за кордоном видаються природоохоронні закони та впроваджуються різні заходи - технологічні, санітарно-технічні, технічні, правові, медичні і т.п. В основі всіх заходів лежить контроль за вмістом шкідливих речовин, що регламентується санітарно-гігієнічними нормативами – насамперед ГДК. Такий контроль є необхідним для одержання інформації про рівень забруднення, а також про джерела викидів, причини та фактори, що визначають забруднення.

В даний час швидкий розвиток нових методів визначення токсичних речовин у навколишньому середовищі, дозволяє більш детально вивчити процеси забруднення біосфери та фізико-хімічні процеси трансформації речовин. До якості контролю ставляться вимоги надійності й точності. Крім того, методи, що застосовуються повинні бути досить чуттєвими та виборчими.

Незалежно від техніки виконання надійність результатів аналізу залежить від обліку можливих хімічних, фотохімічних і біохімічних перетворень забруднюючих речовин у різних середовищах, а також можливості їх міграції з одного середовища в інше. Дані про забруднення одного середовища повинні погоджуватися з даними про забруднення іншого середовища.

У даному розділи, приведени методи визначення деяких нормованих компонентів атмосферного повітря, води й ґрунтів, які можна здійснити в умовах навчальних лабораторій.

Контрольні завдання та запитання з екологічної хімії навколишнього середовища що наведені в тексті призначені для кращого засвоєння навчального матеріалу й узагальнення отриманих знань із кожного з розділів.

У додатку до посібника наведено короткий перелік ГДК основних забруднюючих речовин у повітрі населених міст і водних об'єктів.

Даний лабораторний практикум розрахований для його застосування в умовах кредитно-модульної системи. Лабораторні роботи, наведені в цьому посібнику, тематично відповідають двом модулям.

**Лабораторна робота 5.1**

***Складання та підготовка до роботи приладів хімічного аналізу атмосферних газів***

**Мета та основні завдання роботи** – засвоїти методи підготовки до роботи приладів хімічного аналізу атмосферних газів як складової хімічного та фізичного методів моніторингу хімічного забруднення довколишнього середовища.

Основні теоретичні відомості

Відповідальним етапом санітарно-хімічного аналізу повітря є добір проби. Від правильного добору залежить одержуваний результат.

Правильність добору проби визначається не тільки старанністю технічного виконання операції, але й обліком ряду важливих факторів, наприклад, агрегатного стану речовини в момент добору проби, фізико-хімічних властивостей суміші, яку уловлюють, відповідності величин швидкості й об’єму повітря, що відбирається, складом поглинального розчину й чутливості застосовуваної реакції.

Для атмосферного повітря встановлено, що найбільш достовірні дані, які відображають забруднення повітря газами й пилом, досягаються при нетривалому доборі проби (Е. В. Ріхтер, 1973). У цьому випадку фіксуються з достатньою точністю максимальні концентрації, що викликають найбільший інтерес з екологічної точки зору.

При дослідженні атмосферного повітря на відстані до 3 км від джерела забруднення, пробу рекомендується відбирати рідинним поглиначем Ріхтера моделі 7Р в період 4-5 хв., зі швидкістю аспірації 20 л/хв. На відстані до 10 км - протягом 2-3 хв. поглинальним приладом 10Р, зі швидкістю аспірації 50 л/хв.

Санітарно-хімічний контроль атмосферного повітря наразі передбачає добір разових і середньодобових проб, що знаходить висвітлення, як у способах добору, так і в застосуванні для цієї мети апаратури.

Для широкого діапазону швидкостей аспірації повітря до дійсного часу, розроблені різноманітні моделі поглинального приладу Ріхтера (табл. 1.1):

Модернізовано поглинальний прилад Зайцева, що широко застосовується в аналізі повітряного середовища. З метою підвищення швидкості аспірації до 3 л/хв. змінена конструкція приладу.

Швидким і ефективним способом добору проб є аспірація повітря через « киплячий» псевдо рідкий шар сорбенту, невеликий опір якого дозволяє доводити швидкість аспірації до 20 л/хв. Точність хімічного аналізу атмосферних забруднень у значній мірі залежить від правильності виміру витрати повітря, що проходить через поглинальний прилад.

Найбільш розповсюдженими витратомірами при аналізі атмосферного повітря є ротаметри з різною формою поплавця.

*Таблиця 1.1*.

**Швидкість аспірації повітря різними типами моделей**

**приладу Ріхтера.**

|  |  |
| --- | --- |
| Тип моделі | Межі швидкості аспірації повітря,  л/хв. |
| 1Р | 0,5 – 5 |
| 3Р | 1–15 |
| 7Р | 2–20 |
| 10Р | 2–50 |
| 12Р | 3–100 |

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

Перевірку градуювання ротаметрів для зниження систематичних і випадкових похибок при доборі проб повітря, виконують у такий спосіб: газову піпетку на 0,5-1 л попередньо калібрують ваговим методом або методом із використанням мірної колби. Мітки ставлять на рівнях: 0; 0,5; 1 л. При вимірі витрат менш за 1 л/хв. замість піпетки використовують мірну бюретку на 100-200 мл. Гумову грушу на 10-25 мл заповнюють 5-10 %-ним розчином будь-якого миючого засобу. У поглинальний прилад наливають 6 мл дистильованої води, приєднують його до трійника, включають електроаспіратор і, стискаючи грушу, видавлюють небагато розчину до рівня розгалуження трійника. Мильні плівки, що утворились, захоплюються потоком повітря в піпетку.

Встановлюють на ротаметрі задану швидкість та за секундоміром визначають час проходження мильною плівкою відстані від мітки до мітки. Витрати на інших ротаметрах у цей час повинні відповідати приблизно двом третинам їхніх шкал. На підставі отриманих даних обчислюють дійсні витрати повітря.

Основні інтервали, що перевіряються, для різних ротаметрів приведені в таблиці 1.2: Для добору проб на газоподібні домішки запропоновано чимало моделей приладів аспіраційного типу - апарат Мігунова (модель 822), ВН-2, ВЛ-П, *Малиш -1, Малиш -2,* ПРУ-4-150.

*Таблиця 1.2.*

Інтервали ротаметрів, що перевіряються

|  |  |
| --- | --- |
| Шкала ротаметра, л/хв. | Інтервали, що перевіряються, //хв. |
| 0-1 | 0,25; 0,5; 1,0 |
| 0-2 | 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 |
| 0-3 | 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 |
| 0-5 | 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 |

Ці прилади мають загальний недолік – малу продуктивність.

З цією ж метою пропонується використовувати мікрокомпресор МК-1. Незначні конструктивні зміни включення в систему ротаметра РС-3А і перемикачів, дозволяють використовувати мікрокомпресор для просмоктування повітря через рідинні поглиначі (Петрі, Полежаєва, Ріхтера, тощо)

Для добору проб повітря в приміщеннях вибухо- і пожежно небезпечних категорій можуть використовуватися лише такі типи аспіраторів, при роботі яких виключається іскроутворення. Найбільш придатним для цієї мети приладом є АЕРА, що забезпечує добір проб повітря на запиленість, вміст газоподібних речовин, парів і високодисперсних аерозолів із перемінною швидкістю від 0,1 до 20 л/хв.

Оформлення результатів експерименту

Визначення оптимального об’єму повітря при доборі проб і результатів аналізу

Добір проб припускає повне вловлювання речовини з повітря, що аналізується, причому, кількість цієї речовини повинна бути достатньою для її надійного визначення прийнятим методом аналізу. Мінімальна концентрація речовини, що піддається чіткому й надійному визначенню, залежить від кількості повітря, яке пропускають при доборі проб через поглинальну систему.

Аспірація зайвих об’ємів повітря призводить до невиправданого усереднення результатів, при недостатньому об'ємі повітря знижується точність аналізів.

Оптимальний об’єм повітря, необхідний для визначення токсичної домішки, розраховують за наступною формулою:

V0 = a×V/ C0 × V1 ,

де V0 - об’єм повітря при 0° С і нормальному тиску, м3; a - чутливість визначення, мкг речовини в аналізованому об'ємі проби (звичайно відповідає вмісту речовини в першій пробірці стандартної шкали); V - загальний об’єм проби, мл; V1 - об’єм проби, що взяли на аналіз, мл; C0 - гранично припустима концентрація досліджуваної речовини, мг/ м3.

Оскільки проби повітря для аналізу відбирають при різноманітних температурах і барометричному тиску, то взяте повітря необхідно привести до нормальних умов (0° С і атмосферному тиску).

Приведення об’єму повітря до нормальних умов ґрунтується на законах Бойля-Маріотта й Гей-Люссака та здійснюється за формулою:

V0 = V1× 273×P/(273 + t)×760,

де V1 - об’єм досліджуваного повітря, л; P - барометричний тиск під час добору проби, мм рт.ст. ст.; t - температура повітря під час добору проби, ° С.

Обробка експериментальних даних

Розрахунок результатів аналізу

Гранично припустимі концентрації токсичних речовин у повітрі виражають у міліграмах на 1 м3. Тому результати аналізу обчислюють за наступними формулами:

Х = a×b/c×V0 (1)

де a - загальний об’єм досліджуваного розчину, мл; b - кількість речовини, знайденої в аналізованому об'ємі розчину, мкг; c - об’єм досліджуваного розчину, узятий для аналізу, мл; V0 - об’єм досліджуваного повітря, приведеного до нормальних умов, л.

Х = a×b × 1000 /c×V0 (2)

де a - загальний об’єм досліджуваного розчину, мл; b - кількість речовини, знайдена в об'ємі, що аналізують, мг; c - об’єм досліджуваного розчину, взятий для аналізу, мл; V0 - об’єм досліджуваного повітря, приведений до нормальних умов, л.

Х = a/V0 (3)

де a - кількість речовини, знайдена у всьому об'ємі досліджуваного розчину, мкг; V0 - об’єм досліджуваного повітря, приведеного до нормальних умов, л.

Х = a×1000 / V0 (4),

де a - кількість речовини, знайденої у всьому об'ємі досліджуваного розчину, мг; V0 - об’єм досліджуваного повітря, приведеного до нормальних умов, л.

Одержані експериментальні дані записують в зошит для лабораторних робот.

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу та відповідності ГДК виміряної концентрації ацетону, як забруднювача повітря.

**Лабораторна робота 5.2**

***Визначення летких вуглеводнів у повітрі методом газорідинної хроматографії.***

**Мета та основні завдання роботи** – ознайомитися з принципами роботи, можливостями та перевагами фізичних методів хімічного аналізу на прикладі визначення летких вуглеводнів у повітрі методом газорідинної хроматографії.

**Обладнання, прилади та матеріали**

Вуглеводнева рідина (гексан), хроматографічна установка.

Хроматограф „Цвет-108”, капілярна колонка завдовжки 150 мм,

Газ-носій - гелій при швидкості 19 м3/с. Рідка фаза –„Апіезон 100” на „Хромосорбі - 230”. Детектор – катарометр.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

Експеримент полягає у вимірюванні об`єму парів гексану, що знаходиться у повітрі (мал.1.1.).

Шар гексану 13 висотою 40 мм розміщують у комірці 11 і досліджують його випаровування при постійній температурі (інтервал досліджуваних температур 0–40оС). Задану температуру підтримують термостатом 14. Дослідна комірка, виготовлена зі скляної трубки діаметром 50 мм та висотою 100 мм. Для того щоб у системі досягти насичення повітря парою гексану, швидкість повітря, що проходило через комірку 11 підтримують рівним 0,5 мл/хв. Повітря подають компресором 9 під постійним тиском, який регулюють маностатом 10. Утворена суміш повітря-гексанпроходить через термостатований об`єм, приєднаний до крана дозатора 4. Швидкість потоку повітря, що проходить через дослідну комірку вимірюється реометром 8. Газ-носій - гелій з балона 1 подається через кран дозатора 4 на хроматографічну колонку 6, на якій проходить розділення суміші повітря-гексан і в подальшому йде на детектор за теплопровідністю – катарометр 7. При переключенні крана-дозатора 4, як зображено пунктиром, потік газу-носія проходить через дозуючий об`єм 5 і виштовхує з нього суміш повітря та гексану на хроматографічну колонку 6, д.

**Оформлення результатів експерименту та обробка експериментальних даних**

Одержані експериментальні дані записують в зошит для лабораторних робот.

Масову концентрацію пари вуглеводневих рідин, яка дорівнює концентрації насиченої пари, знаходять за формулою:

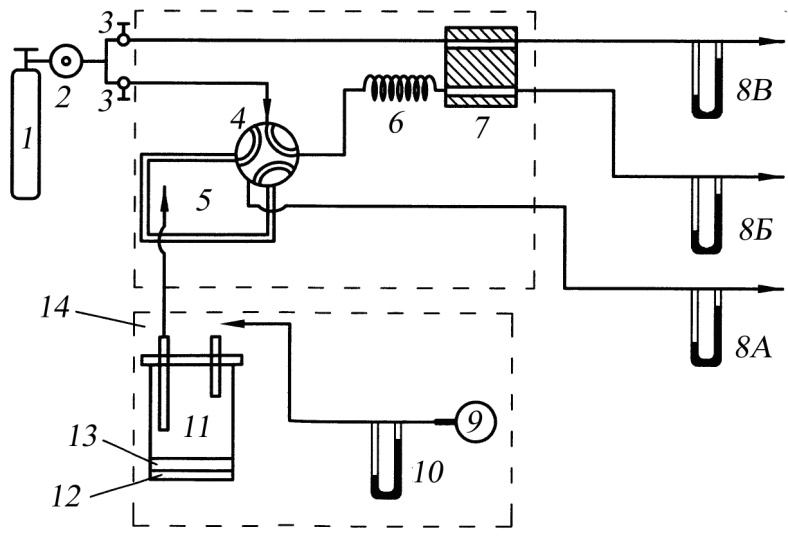
cm = М рн / Vt  p0

де М - молекулярна маса вуглеводневої рідини, кг/моль;

Vt - молярний об'єм пари вуглеводневої рідини, мЗ/моль;

рн - тиск насиченої пари вуглеводню, Па;

p0 - тиск у резервуарі, Па.



*Мал.1.1.* Схема експериментальної установки

*1*-балон із гелієм, *2*-редуктор, *3*-регулятор потоку газу, *4*- шестиходовий кран-дозатор, *5*-дозуючий об`єм, *6*- хроматографічна колонка, *7*-детектор-катарометр, *8*- реометр (вимірювач швидкості потоку), *9*-компресор, *10*-маностат, *11*-комірка для дослідження процесу випарювання, *12*-шар ПАР, *13*-вуглеводнева рідина, *14*- термостат

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу та відповідності ГДК виміряної концентрації гексану, як забруднювача повітря.

1. .

#### **Лабораторна робота 5.3**

***Визначення ацетону у повітрі***

**Основні теоретичні відомості**

Метод визначення вмісту ацетону засновано на взаємодії ацетону з йодом у лужному середовищі з утворенням йодоформу, що важко розчинюється у воді.

CH3-CO-CH3 + 3І2 + 3NaOH = CH3COCІ3 + 3NaІ + 3H2O;

CH3COCІ3 + NaOH = CHІ3 ↓ + CH3COONa.

Вміст ацетону визначають турбідиметрично, за ступенем помутніння розчину. Чутливість методу 1 мкг в об’ємі розчину, аналізують. Оцтовий альдегід і етиловий спирт до 5 мг у пробі не заважають визначенню ацетону.

**Обладнання, прилади та матеріали**

Для визначення вмісту ацетону використовують мікропоглиначі з пористою пластинкою об'ємом 2-5 мл; Колориметричні пробірки; аспіратор; стандартний об'єм ацетону; 50 %-вий розчин їдкого натру; йод, 0,1 н розчин (у 12-15 мл води розчиняють 12,7 г сублімованого йоду і 15 г йодистого калію та доводять об`єм до 1 л дистильованою водою).

Для готування стандартного розчину ацетону в мірну колбу об'ємом 25 мл наливають 10 - 15 мл дистильованої води та зважують. Потім вносять 2-3 краплі ацетону (хімічно чистого, перегнаного) і колбу знову зважують, визначаючи наважку речовини. Доводять основний розчин до мітки, розбавляючи його водою, готують стандартні розчини з концентрацією ацетону 0,1 і 0,01 мг/мл. Розчини стійкі протягом 10 діб.

Порядок і рекомендації щодо виконання роботи

**Добір проб і підготовка до аналізу.**

Через два послідовно з'єднаних поглиначі з 3 мл дистильованої води пропускають 1 -2 л повітря з об'ємною витратою 0,2 л/хв.

**Проведення аналізу й розрахунок**

З кожного поглинального приладу по 2 мл розчину переносять у колориметричні пробірки. Одночасно готують розчини стандартної шкали згідно таблиці 1.3.1:

*Таблиця 1.3.1*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер стан-дарту | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Роб.  Станд. р-н, мл | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| Діст. вода, мл | 2,0 | 1,9 | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 1,1 | 1,0 |
| Аце-тон, мкг | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 | 10 |

У пробірки шкали й проби додають по 1,5 мл 50 %-ного розчину їдкого натру і по 1 мл 0,1 н розчину йоду. Розчини струшують і через 5 хв. порівнюють ступінь помутніння зразка зі шкалою на темному тлі.

Вміст ацетону можна визначити фотометрично, використовуючи фотоелектроколориметр. Для цього проводять визначення оптичної щільності розчинів у кюветі з товщиною шару 10 мм при довжині хвилі 440 нм. Вміст ацетону в об’ємі, що аналізують визначається за калібровочним графіком, побудованим відповідно стандартної шкали.

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу та відповідності ГДК виміряної концентрації ацетону, як забруднювача повітря.

**Лабораторна робота 5.4.**

***Підготовка природних вод для хімічного аналізу та визначення карбонатної жорсткості***

**Мета та основні завдання роботи** – оволодіти методиками підготовки природних вод для хімічного аналізу та визначення карбонатної твердості в рамках теми „показники агресивності та нестійкості природних вод, твердість природних вод”.

**Основні теоретичні відомості**

Забруднення води є однією з основних проблем хімії навколишнього середовища. Хімічний склад води визначає її якість, а отже й можливість використання з тією чи іншою практичною метою.

При сильному забрудненні води відчувається недолік кисню розмножувати й розвивати бактерії, що з`являються при розкладі хімічних забруднювачів. Особливо небезпечними є сполуки свинцю, ртуті, радіоактивні речовини, а також органічні забруднювачі і поверхнево-активні речовини, у тому числі миючі речовини, гербіциди, білково-вітамінні концентрати.

У результаті катастроф танкерів і викидів нафти зі свердловин, що знаходяться у відкритому морі, моря й океани забруднюються нафтою й мазутом. У світовий океан щорічно потрапляє більш 5 млн. тонн нафти, в основному при виконанні транспортних операцій.

У морській воді під впливом вітру, відливів і припливів нафта емульгується, випаровується, частково розчиняється й піддається хімічному й фотохімічному окисненню. Для повного окиснення нафти в морській воді кисню не вистачає (для окислювання 4 л нафти потрібна кількість кисню, що міститься в 1.500.000 л морської води, насиченої повітрям). Смолисті кульки забруднюють воду, а також і пляжі. Небезпечні й ароматичні вуглеводні, що вражають практично усі морські організми та погіршують смак морепродуктів, підвищують їх канцерогенність.

Для оцінки небезпеки викидів у локальну екологічну систему і біологічну сферу необхідно знати склад та концентрацію забруднювача.

В даний час гостро відчувається дефіцит води, оскільки після використання вона не завжди піддається очищенню.

Забруднена хімічними речовинами вода, непридатна для використання в харчовій промисловості й побуті, наносить шкоду здоров'ю людини.

Негативний вплив токсичних хімічних речовин на екологічну ситуацію в регіонах із розвиненою індустрією може бути ослабленим хімічними методами: ефективним очищенням викидів, розробкою ПАР, що біологічно розкладаються, та хімічними продуктами, палив для двигунів внутрішнього згоряння зі зниженим вмістом ароматичних вуглеводнів і тетраетил свинцю. При розробці нових технологій треба виходити зі скорочення водоспоживання, що дозволяє виключити скидання стічних вод, перейти на замкнуті водооборотні системи.

Для розробки ефективних заходів щодо очищення стічних вод необхідно точно знати, які саме забруднення знаходяться в стічних водах, що попадають у ту чи іншу водойму, і в яких кількостях. Ці задачі вирішують шляхом аналізу води.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

***Добір проб води***

Добір проб є відповідальною частиною аналізу, від якої залежить вірогідність одержуваної інформації. Вибір місця добору, частота й техніка добору повинні деякою мірою забезпечувати показники проб, на основі аналізу яких надалі робляться висновки про стан водяного об'єкта.

Об'єм зразка, що відбирається для аналізу, залежить від числа обумовлених компонентів і ,звичайно, коливається від 1 до 2 л. Зразки води для хімічного аналізу треба брати на стрижі потоку з поверхні (0,2-0,5 м), при цьому проба води обережно зачерпується (без збовтування) будь якою великою посудиною (тазом, цебром), яка для запобігання забруднення повинна використовуватись

тільки для цих цілей. Для взяття глибинних проб використовують спеціальні прилади - батометри, облаштовані краном.

***Попередня обробка, збереження й консервація проб***

Переважаюче число компонентів і властивостей води необхідно визначати по можливості швидко, у тільки що відібраній пробі, щоб уникнути порушення рівноваги іонів, втрат розчинених газів, розкладання органічних речовин, викликаного діяльністю мікроорганізмів.

У тому випадку, коли негайний аналіз зразка не є можливим з будь якої причини, зразки мають бути піддані попередній обробці й законсервовані. Попередня обробка зразка полягає у фільтрації його через щільний паперовий фільтр для усунення суспензій.

Універсального способу консервації проб не існує, тому пробу поділяють на кілька частин і консервують різними способами (див табл. 2.1.). Для стабілізації легко руйнівних і швидко розкладних компонентів води рекомендується охолодження води до 3-4оС, а іноді і глибоке заморожування (до –15‑ 20оС).

***Температура зразка води***

Вимір температури води роблять під час добору зразка ртутним термометром із ціною поділу шкали 0,1-0,5 оС, що опускають на задану глибину і витримують 3-10 хв. Після витягу термометра негайно вимірюють показання.

***Прозорість води***

Вимір прозорості за допомогою шрифту проводять у лабораторних умовах. Для виміру використовують скляний циліндр із внутрішнім діаметром 2,5 см і висотою близько 50 см.

Як стандартний шрифт використовують шрифт ДСТ 3551-46 із висотою букв 3,5 мм. Проба води розглядається при розсіяному денному світлі.

Мірою прозорості служить висота стовпчика води в см, при якому ще можна спостерігати шрифт на білому папері.

***Забарвленість води***

Забарвленість води (умовна) визначають в нефільтрованій пробі шляхом порівняння кольору води, що аналізується зі стандартним забарвленням імітаційної шкали.

***Готування імітаційної шкали***

Готують два розчини.

***Розчин 1.*** - У мірній колбі об'ємом 1 літр розчиняють у дистильованій воді 0,0875 г K2Cr2O7 та 2 г CoSO4·7H2О, додають 1 мл конц. H2SO4 хч і доливають колбу дистильованою водою до мітки.

***Розчин 2***-1 мл конц. H2SO4 хч розбавляють дистильованою водою і доводять об'єм до 1 літра.

Змішуючи розчини 1 і 2 у нижче вказаних співвідношеннях, одержують імітаційну шкалу забарвленості згідно таблиці 2.1.1:

*Таблиця 2.1.1*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| р-н 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| р-н 2 | 100 |  | 98 | 97 | 96 | 95 | 94 | 92 | 90 | 88 | 86 | 84 |
| Гра-дус | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |

*Визначення забарвленості за допомогою шкали стандартів*

У чистий сухий циліндр відмірюють 100 мл досліджуваної води і, переглядаючи його зверху, порівнюють забарвлення води із забарвленням стандартних розчинів, налитих у такі ж циліндри. При збігу кольору забарвленість визначається градусом даного стандарту шкали.

***Запах води***

Запах води визначається після визначення смаку і характеризується за видом та інтенсивністю в балах (див. табл. 2.2. і 2.3.).

Для визначення використовують 250 мл зразка, розміщеного в конічній колбі при 20 оС, яку закривають пробкою, кілька разів сильно збовтують, потім відкривають і негайно ж органолептично визначають характер запаху і його інтенсивність. Таке ж визначення виконують при 60 оС, підігріваючи колбу на водяному огрівнику, накритому годинниковим склом і лійкою.

*Водневий показник*

Визначення величини водневого показника (pН) служить важливим показником кислотності або лужності природної води і є результуючою величиною кислотно-основної взаємодії ряду її мінеральних і органічних компонентів. Визначення проводиться або колориметрично, або електрофотометрично. Наближене значення pН зразка води можна одержати, використовуючи універсальний індикаторний папір, зануривши кінець смужки в пробу на 1-5 хвилин. Вийнявши смужку зі зразка потрібно

порівняти її зі шкалою, зображеної на обкладинці пакетика з індикаторним папером.

***Визначення зважених речовин***

**Обладнання, прилади та матеріали**

1. Прилад Оліхова для фільтрування;

2. Мембранні фільтри №7–6.

Фільтри для роботи готують кип'ятінням у дистильованій воді протягом 5–10 хв. (два - три рази зливаючи воду) і висушуванням у сушильній шафі протягом 1 години при 60 оС.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

**Хід визначення**

Підготовлений фільтр, позначений олівцем та зважений на аналітичних вагах і поміщають у прилад для фільтрування.

*Таблиця 2.1*

**Способи консервації проб води**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Обумовле-ний компонент** | **Матеріал судини для відбору проби** | **Спосіб консервування** | **Максимальний час між добором і аналізом** |
| **Смак** | Скляна | Охолодження при 4оС | 6-24 г |
| **Колір** | Поліетилен чи скло | Охолодження при 4оС | 24 г |
| **PН** | Поліетилен чи скло | Охолодження при 4оС | Відразу |
| **Розчинений кисень** | Скляна | Охолодження при 4оС | Відразу |
| **Хлориди** | Поліетилен чи скло | не консервують | 7 діб |
| **Амонійні солі й аміак** | Поліетилен чи скло | Охолодження при 4оС, 2-4 мл хлороформу на 1 літр води | 1-3 доби |
| **Нітрити** | Поліетилен чи скло | Охолодження при 4оС, 2-4 мл хлороформу на 1 літр води | 1-3 доби |
| **Нітрати** | Поліетилен чи скло | Охолодження при 4оС, 2-4 мл хлороформу на 1 літр води | 1-3 доби |
| **Залізо** | Поліетилен чи скло | Охолодження при 4оС, 2-4 мл хлороформу на 1 літр води | 1-3 доби |
| **Сульфати** | Поліетилен чи скло | Не консервують | 7 діб |

*Таблиця 2.2*

**Види запаху**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Скорочення** | **Класифікація запаху** | **Приклади або можливі джерела походження запаху** |
| **А** | ароматний чи пряний | камфора, гвоздика, лимон |
| **Ac** | Огірковий | Synura |
| **B** | Бальзамічний чи квітковий | герань, ірис, ваніль |
| **Bg** | Геранієвий | Asteronella |
| **Bn** | Настурцієвий | Aphanizomanon |
| **Bs** | Солодкуватий | Coclosphaerium |
| **Bv** | Фіалковий | Mallomonas |
| **C** | Хімічний | Промислові стічні чи води хімічна обробка |
| **Cc** | Хлорний | вільний хлор |
| **Ch** | вуглеводневий | стоки нафтоочищувальних заводів |
| **Cm** | Лікарський | фенол і йодоформ |
| **Cs** | Сірчистий | Сірководень |
| **D** | неприємний чи дуже неприємний |  |
| **Df** | Рибний | Uroglenopsis, Dinobryon |
| **Dp** | Гнойовий | Anabaena |
| **Ds** | Гнильний | застояні стічні води |
| **Е** | Землистий | сира земля |
| **Ep** | торф'яний, трав'янистий | Торф |
| **M** | Затхлий | Солома, що зопріває |
| **Mm** | Пліснявий | Сирий підвал |
| **V** | Овочевий | Корені овочів |

*Таблиця 2.3*

**Визначення інтенсивності запаху води**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Інтенсив-ність запаху** | **Характе-ристика** | **Прояв запаху** |
| **0** | Ніякого запаху | Відсутність відчутного запаху |
| **1** | Дуже слабкий | Запах не помічено споживачем, але є відчутним фахівцем |
| **2** | Слабкий | Запах, що виявляється споживачем, якщо на це звернути увагу |
| **3** | Помітний | Запах виявляється легко; може бути причиною того, що вода непридатна для пиття |
| **4** | Виразний | Запах звертає на себе увагу; змушує утриматися від пиття |
| **5** | Дуже сильний | Запах настільки сильний, що робить воду непридатною для пиття |

Через фільтр пропускають 100–500 мл води. Якщо фільтрат недостатньо прозорий, процедуру повторюють ще раз. По закінченні фільтрування фільтр підсушують на повітрі, а потім у сушильній шафі при 60 оC протягом 1 години, після чого зважують.

Розраховують вміст зважених речовин за формулою:

х = ×,

де а — маса фільтра з осадом, мг;

b — маса фільтра без осаду, мл;

V — об'єм профільтрованої води, мл.

**Визначення сухого залишку**

Сухий залишок — маса залишку, одержаного випарюванням профільтрованого зразка стічної чи природної води й висушуванням при 103–105 оC чи 178–182 оC.

**Хід визначення**

У прожарену, охолоджену і зважену порцелянову чи кварцову чашку поміщають 50–250 мл води, що аналізують, попередньо профільтрованої. Воду випарюють на водяному огрівнику повністю . Потім переносять чашку із залишком у сушильну шафу і висушують при 103–105 оC чи 178–182 оC до постійної маси.

Розраховують за формулою:

х = ×,

де a — маса чашки із сухим залишком, мг;

b — маса порожньої чашки, мг;

V— об'єм стічної води, що аналізують, мл.

**Визначення загальної лужності і карбонатної твердості води**

**Основні теоретичні відомості**

Визначення загальної лужності засновано на реакції утворення нейтральних солей при титруванні солей соляною кислотою. Загальна лужність зумовлена присутністю іонів ОН–, СО32– та НСО3–.

Іони ОН– і СО32– титрують соляною кислотою в присутності індикатора фенолфталеїну (при рН=8,3), що зумовлює лужність води за фенолфталеїном. При титруванні води HCl у присутності фенолфталеїну протікають наступні реакції:

ОН– + Н+ = Н2О;

СО32- + Н+ = НСО3–.

Іони НСО3–  титруються HCl у присутності індикатора метилоранжу (при рН=3,6). Реакцію, що протікає при цьому, можна виразити рівнянням:

НСО3- + Н+ = СО2 + Н2О.

Якщо лужність за фенолфталеїном дорівнює нулю, то загальна лужність зумовлена присутністю тільки гідрокарбонатів.

Для більшості природних вод наявність іонів НСО3– пов'язана тільки з іонами кальцію й магнію. Тому в тих випадках, коли лужність за фенолфталеїном дорівнює нулю, можна вважати, що загальна лужність води дорівнює її карбонатній твердості.

**Хід визначення**

До 100 мл досліджуваної води, градуйованою піпеткою в конічну колбу на 250 мл додають 2-3 краплі розчину фенолфталеїну. З появою рожевого забарвлення, воду титрують 0,1 н розчином HCl до знебарвлення розчину. Потім у ту ж пробу додають 2-3 краплі метилоранжу і продовжують титрування 0,1 н розчином HCl до переходу забарвлення з жовтого у рожеве. Записують об'єм HCl, витрачений на титрування з фенолфталеїном та загальний об'єм, витрачений на все титрування.

Загальну лужність (Лужн.заг.) води обчислюють за формулою:

Лужн.заг.= V×N×1000 / V1 (мг - екв / л),

де V - загальний об'єм HCl, витрачений на титрування, мл; V1 - об'єм води, взятої на дослідження, мл; N - нормальність розчину HCl.

Для розрахунку некарбонатної (постійної жорсткості) додатково визначають лужність води за фенолфталеїном (Луж.пост.), що розраховують за формулою:

Луж.пост.= V2×N×1000 / V1 (мг - екв / л),

де V2 - об'єм HCl, витрачений на титрування з фенолфталеїном, мл; V1 - об'єм води, узятої на дослідження, мл; N - нормальність розчину HCl.

Якщо лужність по фенолфталеїну дорівнює нулю, то загальна лужність дорівнює карбонатної жорсткості. Некарбонатну (постійну) жорсткість визначають як різницю між загальною твердістю і карбонатною.

Обладнання, прилади та матеріали

*Реактиви до визначення твердості води* :

1. Розчин трилону Б - 0,1 н (18,60 г на 1 л).

2. Буферний розчин (20 г хлориду амонію, 100 мл 25 % розчину

аміаку змішують і доводять дистильованою водою до 1л).

3. Розчини індикаторів: еріохром чорний Т або хромовий темно-

синій: 0,5 г одного з індикаторів розчиняють у 20 мл аміачного

буферного розчину і доводять до 100 мл етиловим спиртом.

4. Розчин сульфіду натрію, 2-5%-вий розчин у поліетиленовій склянці.

5. Натрій N, N-диетилдитіокарбамід, 3 %-вий розчин.

6. Розчин солянокислого гідроксиламіну (1 г на 100 мл).

7. Розчин солі магнію 0,01 н розчин - стандарт.

*Реактиви для визначення вмісту кальцію й магнію:*

1.0,1 чи 0,05 н розчин трилону Б.

2. Хлоридно-аміачний буфер (100 мл 20 %-вого розчину NH4Cl і 100 мл 20 %-вого NH3 доводять дистильованою водою).

3.10 %-вий розчин NaOH.

4. Хромоген чорний чи хром темно-синій кислотний.

5. Мурексид, суміш із повареною сіллю 1:99 чи 5:95.

6.1 н розчин HCl (83,5 мл концентрованої кислоти доводять до 1 л дистильованою водою).

**Визначення твердості води**

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

**Хід визначення**. До визначеного, точно виміряного об'єму досліджуваної води додають дистильовану воду до 100 мл, 5 мл аміачного буферного розчину, 1 мл Na2S, 5 крап. розчину гідроксиламіну, 5–6 крап. індикатора і повільно титрують розчином трилону Б, добре перемішуючи, до зміни забарвлення розчину.

Твердість розраховують за формулою:

Т = 1000( А(F( N / V , мг-екв./л

де V - об'єм зразку, мл; N - нормальність трилону Б; А - число мл трилону Б, що пішло на титрування; F - поправочний коефіцієнт розчину трилону Б до даної нормальності .

**Визначення вмісту кальцію й магнію**

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

У конічну колбу поміщають 100 мл досліджуваної води, додають 1-2 мл 10 % розчину гідроксиду натрію. Для усунення впливу Mn, Cu, Zn вносять після підлужування 5 крапель солянокислого гідроксиламіну і 1 мл сульфіду натрію. Потім додають 10 крапель спиртового розчину мурексиду чи приблизно 100 мг сухої суміші мурексиду з хлоридом натрію і відразу титрують розчином трилону Б до появи інтенсивного фіолетового забарвлення - вміст іонів кальцію. Після цього титрований розчин нейтралізують 1 н розчином соляної кислоти (2-3) мл. При подальшому нагріванні цього розчину з додатком 1 краплі бромної води досягається розкладання мурексиду. Потім додають 5мл хлоридно-аміачного буфера, 6 крап. індикатора хрому темно-синього чи хромогену чорного Т та титрують трилоном Б до одержання синього чи синього із зеленуватим відтінком забарвлення - вміст іонів магнію.

Розрахунок: Х = а × N × 1000 / v, мг-екв.

де a - кількість трилону Б, мл; N - істинна нормальність трилону Б, моль/л; V - об'єм води, узятої для дослідження, мл.

XMg = a × 12,6 × 1000 / V = мг Mg2+/ л;

XCa = a × 20,04 × 1000 / V = мг Ca2+/ л.

**Визначення карбонатної твердості води**

**Основні теоретичні відомості**

Карбонатна або тимчасова твердість води зумовлена наявністю у ній такої кількості іонів Са2+ і Mg2+ , яка еквімолярна кількості іона . Тому для її визначення гідрокарбонат-іони титрують соляною кислотою відповідно до реакції:

 + H+ = H2CO3 .

Згідно із сучасними стандартами, твердість води виражають у міліграм-еквівалентах розчинених солей кальцію й магнію, тобто фактично обчислюють нормальність за цими іонами і збільшують її у 1000 разів.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

Для аналізу відбирають мірним циліндром 100 мл води, приливають до неї 2–3 краплини метилоранжу і титрують воду робочим розчином соляної кислоти до переходу забарвлення розчину з жовтого в рожевий.

Розрахунок проводять за формулою:

 .

Одержані експериментальні дані записують в зошит для лабораторних робот.

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу та відповідності нормам виміряної карбонатної твердості води.

***ди та матеріали***

***Приготування реактивів***

***Реактиви Вінклера***

Розчиняють 210 г хлористого мангану MnCl2·4H2O х.ч. у дистильованій воді і доводять об'єм до 500 мл. Якщо розчин мутний, його варто профільтрувати. Можна використовувати і MnSO4 ×4H2O у кількості 200 г. Лужний розчин йодистого калію KI + NaOH готують так: 75 г KI розчиняють у 50 мл дистильованої води, а потім змішують із розчином, що складається з 250м NaOH і 150-200 мл дистильованої води, після чого загальний об'єм доводиться водою до 500 мл. При відсутності NaOH можна застосовувати KOH (350г), а замість KI можна застосовувати NaІ (68г).

Сірчана кислота (1:1) чи концентрована фосфорна кислота (85 %).

0,2 % розчин крохмалю (свіжо приготований).

Тіосульфат натрію, Na2S2O3×5 H2O, 0,01н (чи 0,002н).

K2Cr2O7, 0,01н для установки титру тіосульфату натрію.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

1. Приготування і встановлення нормальності розчину тіосульфату за дихроматом калію

З рівняння реакції взаємодії йоду й тіосульфату натрію випливає, що:

 = 248,2 г/моль.

Розраховують наважку тіосульфату натрію, необхідну для приготування 0,5 л 0,05 н. його розчину. Наважку зважують на технічних вагах, розчинюють її у 500 мл дистильованої води і ретельно перемішують розчин.

Готують 250 мл 0,05 н. стандартного розчину дихромату калію. Для цього розраховану наважку зважують на аналітичних вагах, розчинюють і кількісно переносять у мірну колбу, доводять об’єм розчину до риски і ретельно перемішують.

Для встановлення нормальності тіосульфату натрію в колбу для титрування вносять 15 мл відміряного циліндром 10%-вого розчину йодиду калію і 20–25 мл 2 н. розчину сірчаної кислоти. Туди ж піпеткою додають 10 мл приготовленого перед цим 0,05 н. розчину дихромату калію. Залишають суміш у темряві на 5 хв. Далі титрують розчин тіосульфатом натрію до тих пір, поки забарвлення з темно-бурого не стане світло-жовтим, а потім додають 2–3 мл крохмалю. Дотитровують розчин до переходу темно-синього забарвлення у світло-зелений, зумовлений присутністю іонів хрому (ІІІ). Розраховують нормальність тіосульфату за відомою формулою.

**Виконання аналізу**

У пікнометри за допомогою сифона наливають досліджувану воду. Не закриваючи пікнометр пробкою, додають реактиви Вінклера - по 1 мл кожний. Піпетку з реактивом опускають на одну третину склянки. Спочатку додають лужний розчин йодиду калію, потім хлориду мангану. Закривають пробкою так, щоб не було пухирців повітря, і перемішують. Пробу ставлять у темне місце на 1-2 год. Після відстоювання відкривають пробку і додають 1 мл концентрованої фосфорної чи розведеної (1:1) сірчаної кислоти. Закривають пробкою. Перемішують до розчинення осаду і титрують тіосульфатом натрію (0,01 н.) до блідо-жовтого кольору. Додають 0,5 мл крохмалю і титрують до повного знебарвлення. Обмивають відтитрованим розчином стінки склянки і дотитровують. Розраховують за формулою:

Х = n (0,08(1000/V),

де n- об'єм тіосульфату натрію, який пішов на титрування, мл; V - об'єм склянки;

**Визначення БСК5 (біохімічного споживання кисню)**

***Приготування нерозведеного зразка.***

При обробці води з передбачуваним біохімічним споживанням кисню від 0 до 6 мг/л у посудину ( колба чи циліндр ємкістю 2 л) наливають близько 1 - 1,5 л зразка води. Проба повинна мати температуру 20оС і повинна бути насичена киснем повітря (шляхом інтенсивного збовтування). У дві склянки наливають сифоном досліджувану воду, наповняючи їх доверху, і закривають притертими пробками так, щоб не залишилося пухирців повітря. Потім наливають цю ж воду в ковпачки від склянки і, перевернувши склянки догори дном, направляють її у ковпачки, витісняючи з останніх воду так, щоб пухирці повітря не потрапили в ковпачки. Після цього ставлять склянки в нормальне положення. В одній склянці відразу ж визначають розчинений кисень. Іншу витримують протягом 5 діб в темряві за температури 18 – 20°С.

***Приготування розведеного зразка***

При обробці води з передбачуваною величиною БСК> 6 мг/л, її розбавляють попередньо приготовленою водою у співвідношенні: ХСК:4 = Х (у скількох разів розбавляти). Готування води для розбавлення: по 1 мл солей на 1 л дистильованої води з додаванням фосфатного буфера до рН=7,2. Розчини солей готуються розчиненням 21,75 г КНРО4, 33,4 г Na2HPO4, 22,5 MgSO4× 7 H2O, 27,5 CaCl2, FeCl3×6 H2O, 1,7 KH2PO4.

Розрахунок:

БСК5 = З1-З2 / V× 1000,

де З1 - концентрація кисню в нульовий день; З2 - концентрація кисню на п'ятий день; V - об'єм стічної води, що міститься в 1 л зразку після всіх розведень. Якщо вода не розбавлялася, то розраховують за формулою:

БСК5 = З1   – З2.

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу та відповідності нормам виміряної БСК води.

**Контрольні завдання та запитання**

1. Чим зумовлена розчинність газів у природних водах. Сформулювати закон Генрі. Розрахувати розчинність газу забруднювача NO у природній воді, якщо його концентрація у повітрі досягла 50 млн-1 (температура 25 оС, тиск 1 атм).
2. Навести дані щодо вмісту кисню у природній воді. Яким лабораторним способом провадиться вимір розчиненого у воді кисню (навести рівняння хімічних реакцій)?
3. Що таке БСК?
4. Навести розрахунок розчинності O2 (у мг/л ) у природній воді при 1 атм та 25 0С.

**Лабораторна робота 5.5.**

***Визначення іонів амонію в ґрунтових водах***

**Мета та основні завдання роботи** – ознайомлення з фізичним оптичним методами аналізу - фотоколориметричним. Навчитись визначати іон амонію в ґрунтових водах згідно теми курсу ”сполуки азоту в ґрунтах”.

**Основні теоретичні відомості**

Сезонні коливання концентрацій іонів амонію характеризуються звичайно, зниженням її навесні й у період інтенсивної фотосинтетичної діяльності фітопланктону і підвищення влітку, при посиленні процесів бактеріального розкладання органічних речовин. В осінньо-зимовий період підвищений вміст іонів амонію зв'язано з триваючим розпадом органічних речовин в умовах слабкої і повної відсутності його споживання фітопланктоном. Підвищений вміст іонів амонію вказує на погіршення стану водяного об'єкта. ГДК його складає 2 мг/л.

Для визначення іонів амонію в питних і поверхневих водах використовують колориметричний метод, заснований на здатності їхній утворювати з лужним розчином йодної ртуті забарвленої у жовтий колір сполуки йодистого меркураммония:

2 K2[Hg4] + 2 NH3 = NH3Hg2І3 + 4 KІ + NH4І.

Йодистий меркураммоній, що виділяється у вигляді суспензії залежно від кількості NH4+ додає розчину забарвлення від жовтого до червоно-бурого (див. табл. 2.4.).

*Таблиця 2.4.*

**Приблизний вміст іонів амонію в залежності від забарвлення розчину**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Забарвлення при роз-гляданні пробірки збо-ку | Забарвлення при розгля-данні пробірки зверху | Вміст мг/л |
| Немає | Немає | 0.04 |
| Немає | Слабо-жовтувате | 0.08 |
| Надзвичайно-слабо-жовтувате | Жовтуватий-слабо-жовтувате | 0.20 |
| Дуже жовтувате-слабо –жовтувате | Жовтувате | 0.4 |
| Ясно-жовте | Ясно-жовте | 0.8 |
| Ясно-жовте | Жовте | 2.0 |
| Жовте | Інтенсивно-жовте бурувато-жовте | 4.0 |
| Мутнувате-жовте різко-жовте | Буре, розчин мутний | > 10.0 |

**Обладнання, прилади та матеріали**

**Реактиви:**

1. Титрований розчин NaCl: 1 мл розчину містить 1 мг Cl. 1,6486 солі розчиняють у 1 літрі дистильованої води.

2. 10% розчин біхромату калію. 100 г розчиняють у невеликій кількості дистильованої води і додають AgNO3 до появи слабкого червоно-бурого осаду. Через 1-2 дня розчин фільтрують і доводять дистильованою водою до 1 літра.

3. Титрований розчин AgNO3, 1 мл розчини осаджує 1 мг Cl. Зважують 4,791 г AgNO3  і доводять дистильованою водою до 1 літра.

**Приготування реактивів:**

1. Основний стандартний розчин NH4Cl, 500 мг N/л: 0,9547 г солі розчиняють у 500 мл безаміачної води.

1. Робочий розчин, 5 мг N/л. Готують розведенням 5 мл розчину

№ 1 у 500 мл безаміачної води. Додають 1 мл хлороформу для консервації.

3. Реактив Неслера (лужний розчин йодиду ртуті) готують у такий спосіб: 80м KJ і 115м Hg2 розчиняють у 500 мл безаміачній дистильованій воді в склянці на 1л. Ретельно перемішують і доливають 500 мл 6н. розчину NaOH. Дають суспензії осісти протягом декількох днів у темряві і декантують прозорий розчин у темну склянку з гумовою пробкою. 50м сегнетової солі KNa4H4O6х4H2O розчиняють у дистильованій воді при нагріванні, доводять об'єм до 100 мл, фільтрують. Потім додають 20 мл 10 %-вого розчину NaOH і кип'ятять 30 хвилин для видалення слідів NH3, об'єм розчину доводять до 100 мл.

4. Розчин сегнетової солі KNa4H4O6×4H2O. 250 г розчиняють у безаміачній воді (1л) при нагріванні, додають 25 мл реактиву Неслера для видалення аміаку.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

У пробірку доливають 10 мл води, досліджується, 0,2-0,3мл 50 %-вого розчину сегнетової солі та 0.2 мл лужного розчину йодної ртуті. Через 10 хв. зразковий вміст іону амонію визначають за таблицею 2.4.

Кількісне визначення іонів амонію проводять також фотоколориметричним методом на КФК-3. Попередньо будують калібровочну криву залежності оптичної густини розчину від концентрації іонів амонію.

**Хід визначення**: в 100 мл води розчиняють 2 мл сегнетової солі, додають 2 мл реактиву Неслера та перемішують. Через 10 хвилин колориметрують у кюветі на 2 див при довжині хвилі 425 нм. Вміст іонів амонію визначають за калібровочною кривою згідно табл.2.5.

Таблиця.2.5

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Об’єм робочого розчину, мл | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Концентрація, мг N/л | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |

Одержані експериментальні дані записують в зошит для лабораторних робот.

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу та відповідності нормам виміряного вмісту амонію в води.

**Лабораторна робота 5.6.**

***Гравіметричне визначення заліза (III) в антропогенно забрудненій воді***

**Мета та основні завдання роботи -** оволодіти методикою гравіметричного визначення заліза(III) в екстрактах антропогенно забруднених ґрунтів, одержати навички практичного проведення дослідів із гравіметричного аналізу.

**Основні теоретичні відомості**

Залізо майже завжди є присутнім у природних водах, тому що повсюдно розсіяно в гірських породах. Найбільші концентрації заліза (до декількох десятків і сотень мг/л) спостерігаються в підземних водах. Підвищений вміст заліза спостерігається також у болотних водах. Вміст заліза в поверхневих водах суші складає десяті частки мг/л, поблизу болота - одиниці мг/л. Підвищений вміст заліза (більш 1 мг/л) погіршує якість води та зменшує можливість її використання для питних і технічних цілей. ГДК для заліза (II) складає 0.5 мг/л, для заліза (III) - 0.05 мг/л.

**Обладнання, прилади та матеріали**

**Реактиви:**

1.Стандартні розчини залізоамонійних галунів (NH4)Fe(SO4)2 ×12H2O

а) основний - 0,100 мг Fe/л; 0,8634 г солі розчиняють у 2 мл концентрованій соляній кислоті і доводять дистильованою водою до 1 літра;

б) робочий - 0,010 мг Fe/л; 50 мл основного розчину розбавляють у колбі на 500 мл.

2. Розчин NH4Cl - 2 н. 107 г солі розчиняють у 1 літрі дисти-льованої води.

3. Розчин аміаку NH4ОН, чда, 1:1.

4. Сульфосаліцилова кислота - 20 %-ва.

5. Азотна кислота, чда, концентрована.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

Приблизне визначення вмісту заліза. Відмірюють у пробірку 10 мл зразка, додають 1 краплю концентрованої азотної кислоти, трохи крапель 5 %-вого розчину пероксиду водню і приблизно 0.5 мл 20%-вого розчину роданіду калію. Вміст заліза концентрацією близько 0.1 мг/л надає рожеве забарвлення, при більш високому вмісті – червоне.

***1. Одержання осаду***

Розчин хлориду заліза (ІІІ) переносять у хімічну склянку, додайте 3–5 мм 2 н. розчину азотної кислоти й обережно нагрівають його на електричній плиті до 70–90 °С. До гарячого розчину повільно, краплями, при постійному помішуванні додайте 10%-вий розчин аміаку до його відчутного запаху. Потім суміш розведіть гарячою дистильованою водою до об'єму 100–150 мл та перемішайте. Дайте осаду відстоятись протягом декількох хвилин і проведіть перевірку на повноту осадження.

***2. Фільтрування і промивка осаду***

Осад відфільтровують через беззольний фільтр “червону стрічку”. Для цього більшу частину освітленого розчину зливають (декантують) на фільтр, потім осад промивають 2–3 рази гарячим 2%-вим розчином нітрату амонію з додаванням невеликої кількості концентрованого розчину гідроксиду амонію. Кількісно, за допомогою шматочка фільтрувального паперу і невеликих об'ємів промивного розчину переносять осад на фільтр. Промивають осад на фільтрі до повного видалення хлорид-іонів, що визначається якісною реакцією на іони Cl- у промивних водах за допомогою розчину нітрату срібла.

***3. Одержання вагової форми осаду***

Фільтр із промитим осадом підсушують у повітряному термостаті при температурі 110–115 °С і поміщають у заздалегідь доведений до постійної маси порцеляновий тигель. Тигель переносять у муфельну піч, спочатку спалюють фільтр, а потім прожарюють осад до постійної маси (що визначається шляхом двох-трьох послідовних прожарювань і зважувань). Перед зважуванням тигель з осадом необхідно охолодити до кімнатної температури в ексикаторі над хлоридом кальцію. Маса тигля визначається спочатку на технічних терезах, а потім уточнюється на аналітичних.

***4. Виміри і розрахунки***

Маса порожнього тигля ( m1) —

Маса тигля з осадом ( m2 ) —

І зважування —

ІІ зважування —

Маса осаду ( m = m2 – m1 ) —

Маса заліза у пробі, що аналізувалась –



Одержані експериментальні дані записують в зошит для лабораторних робот.

**Кількісне визначення заліза в сульфосалициловій кислоті**

До зразка води об'ємом 100 мл додають 0,5 мл концентрованої азотної кислоти й випарюють. Розчин розбавляють дистильованою водою і фільтрують у мірну колбу на 100 мл. Загальний об'єм фільтрату і промивних вод не повинний перевищувати 90 мл. Потім додають 2 мл NH4Cl (2н), 2 мл (20%-вого) розчину сульфосалицилової кислоти і 2 мл розчини аміаку (1:1).

Об'єм доводять до 100 мл, перемішують і через 5 хв. вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 430 нм і кюветі 2 см.

**Побудова калібровочної кривої:** У ряд склянок наливають 0,1,2,4,10,20,40,60,80,100 мл робочого стандартного розчину (0,01 мг Fe /л), що відповідає концентраціям 0; 0,1; ,2; 0,4; 1, 2, 4, 6, 8, 10 мг Fe/л.

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу та відповідності нормам виміряного вмісту заліза у води.

Контрольні завдання та запитання

1. Завдання та методи кількісного хімічного аналізу. Класифікація методів кількісного хімічного аналізу. Сутність гравімет-ричного (вагового) методу аналізу.
2. Вимоги до осадів у ваговому аналізі. Добуток розчинності і його застосування у гравіметрії. Кристалічні та аморфні осади.
3. Сформулюйте найважливіші вимоги до осадів, які викори-стовуються у гравіметрії.
4. Чи утвориться осад, якщо до 0,02 моль/л розчину AgNO3 додати такий самий об'єм 0,05 моль/л розчину Н2SO4 (ДР= 2,10-5)?
5. До насиченого розчину оксалату кальцію (ДP = 1,6⋅10-9) додали стільки оксалату амонію, що його концентрація досягала 0,01 моль/л. У скільки разів змінилась концентрація іонів Са2+ у розчині?

**Лабораторна робота 5.7.**

***Визначення органічних забруднювачів методом тонкошарової хроматографії***

**Мета та основні завдання роботи** – засвоїти методику одномірної хроматографії в тонкому шарі на прикладі визначення анальгетиків та навчитися проводити виявлення та ідентифікацію органічних сполук - забруднювачів у тому числі фталатів, поліциклічних хлорованих вуглеводнів, хлорованих біфенилів, діоксинів та інш. Використати метод для відокремлення та ідентифікації компонентів невідомої суміші.

**Основні теоретичні відомості**

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) - це важлива техніка ідентифікації та поділу сумішей органічних сполук. Застосовується для ідентифікації компонентів суміші (при використанні відповідних стандартів) для аналізу зібраних фракцій, для аналізу чистоти речовин.

У ТШХ, компоненти суміші поділяються між адсорбентом (так звана нерухома фаза, зазвичай, силікагель або окис алюмінію) і розчинником (рухома фаза), який тече через адсорбент.

Для використання в ТШХ, пластмасову, скляну чи алюмінієву пластину покривають тонким шаром силікагелю.

На практиці дуже малу кількість розчину суміші речовин, що буде проаналізовано (аналіт) розташовують у маленькій плямі за допомогою капілярної трубки на відстані ~1 см від краю пластини ТШХ.

Пластину ТШХ вміщують у скляну камеру, що містить розчинник (це *рухома фаза*), для *проявлення* ТШХ. Смужка фільтрувального паперу, поміщена у камеру, служить для насичення камери парами рухомої фази. Нерухома фаза (гідратований SiО2 ) "дуже полярна".

Більш полярний аналіт взаємодіє більш з нерухомою фазою ніж із рухомою. Менш полярний аналіт взаємодіє менш із полярним силікагелем, відповідно більше з менш полярною рухомою фазою і переміщається на ТШХ пластині вище, ніж полярний.

Як тільки розчинник опиниться у межах ~1-2 см від вершини пластини ТШХ, її виймають із камери проявлення і границю розчинника (фронт розчинника) позначають олівцем.

Розчиннику дозволяють випаруватися з ТШХ пластини.

Плями візуалізуть, використовуючи УФ лампу. (ТШХ пластини, що ми використовуємо, містять флуоресцентний індикатор, що "палає" зеленим під 254 нм УФ світла. Якщо сполука на ТШХ поглинає те світло, то з'явиться темна пляма.

Центри плям та їх розташування помічають олівцем, відстані між початком та центрами плям обмірюють.

Параметр **Rf** визначають як співвідношення відстані до центру переміщеної плями з відстанню до фронту розчинника (обидва вимірюють від початку).

Значення **Rf** використовують для ідентифікації речовини, це виконують тільки у порівнянні зі стандартними зразками речовин – “свідками”.

Оскільки значення Rf - не фізична стала, а співвідношення, висновки можна зробити стосовно розташування плям на тій же самій пластині, в той же самий час.

Дві речовини, що мають те ж саме значення **Rf**, ***можуть*****бути** ідентичними; із різними значеннями **Rf** – **не** ідентичними.

**Порядок і рекомендації щодо виконання роботи**

Розчиняють суміш невідомих анальгетиків (~0.1 г) у 2 мол ацетону.

Готують камеру для проявлення ТШХ. Смужку фільтрувального паперу розміщують у камері так, щоб при додаванні розчинника, він насичував камеру своїми парами.

Розчинник наливають у камеру приблизно на 1/2 см. Олівцем, м'яко роблять 5 крапок на лінії приблизно на 1 см від початку.

На середню доріжку наносять розчин невідомого анальгетика капіляром. Наносять 4 стандартні розчини анальгетиків в інших 4 доріжках. (Можна візуалізувати плями під УФ лампою, щоб впевнитися, що Ви зможете побачити плями перед проявленням ТШХ.)

Проявляють пластину ТШХ в етилацетаті (+ 0.2 % оцтова кис-лота). Коли фронт розчинника опиниться в межах 1-2 см від вершини пластини, виймають ТШХ і швидко позначають фронт олівцем. Дозволяють розчиннику випаровуватися з ТШХ.

Візуалізують ТШХ під УФ-лампою. Обмальовують кола навколо кожної плями на ТШХ.

Вимірюють відстані проходження плям, розраховують їх **Rf** та роблять висновки стосовно ідентифікації речовин, опираючись на значення **Rf** речовин-свідків.

Одержані експериментальні дані записують в зошит для лабораторних робот.

**Аналіз одержаних результатів та основні висновки**

Аналізують хід роботи та записують у лабораторний зошит висновок щодо чутливості методу тонкошарової хроматографії, його переваг та обмежень.

**ПІСЛЯМОВА**

З усього кола питань, розглянутих екологічною хімією, можна виділити чотири головні завдання:

1. Вивчення можливостей зниження рівня хімічного забруднення об’єктів навколишнього середовища найбільш небезпечними для екосистеми забруднювальними речовинами.

2. Удосконалювання технологічних процесів перероблення сировини й очищення відходів.

3. Прогнозування поведінки хімічного забруднення під впливом різних природних чинників і антропогенних впливів.

4. Розроблення способів керування станом природного середовища.

Розв’язання першого завдання досягається одночасно кількома шляхами: інженерно-організаційними (комплексне використання сировини, безвідходне виробництво, водообернені схеми) і хіміко-технологічними (підвищення селективності процесів, розроблення нових каталізаторів, оптимізація режиму, заміна окремих стадій на більш «екологічні»).

Для розв’язання другої групи завдань необхідна організація очищення газів, що викидаються в атмосферу, і стічних вод, що скидаються у водойми, від найшкідливіших речовин, що залежить від економіки виробництва. Якщо перехід на безвідходні технології вимагає великих капітальних витрат, то поточні витрати на очищення відходів залежать від необхідного ступеня очищення. Існує певна межа очищення, обумовлена економікою виробництва, після якого виробництво може стати нерентабельним. Тут існує пакет завдань, пов’язаних не тільки з локальним очищенням викидів цеху, підприємства, а й з очищенням міських стічних вод, утилізацією твердих і рідких відходів.

Третя група завдань пов’язана з оцінюванням впливу на навколишнє середовище забруднювальних речовин. Тут є два аспекти: з одного боку, проблема токсичності тієї чи іншої речовини, що надходить у навколишнє середовище, з іншого боку – міграція і трансформація речовин під впливом природних чинників.

Визначальна роль екологічної хімії – в оцінюванні швидкостей трансформації забруднювальних речовин залежно від чинників середовища проживання.