

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

з дисципліни «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА»  
*(для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня  
спеціальності 101 Екологія)  
(Електронне видання)*

**ЗАТВЕРДЖЕНО**  
на засіданні кафедри хімічної  
інженерії та екології  
Протокол № 6 від 29.12.2023 р.

Київ 2024

УДК 543

Конспект лекцій з дисципліни «Аналітична хімія природного середовища»  
(для здобувачів вищої освіти спеціальності 101 Екологія) / Укладач Мохонько В.І.  
– Київ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2024. – 60 с.

У конспекті лекцій наведені відомості про особливості хімічного складу компонентів природного середовища – природних вод, ґрунтів, донних відкладів, атмосферного повітря, методи і методики аналітичного контролю та їх використання для визначення складу природних об'єктів.

Укладач:

В.І. Мохонько, к.геол.н., доц.

Рецензент:

Є. І. Зубцов, к.т.н., доц.

## ЗМІСТ

1 МЕТОДИ І МЕТОДИКИ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ .....	4
ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА .....	4
1.1 Особливості хімічного складу природних об'єктів .....	4
1.2 Загальна схема та основні етапи аналізу об'єктів природного середовища ...	8
1.3 Порівняльна характеристика методів аналізу природних об'єктів.....	11
1.4 Класифікація і основні характеристики засобів аналітичного контролю природних об'єктів.....	17
1.5 Вимоги до проведення аналітичного контролю природних об'єктів .....	18
2 АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ПРИРОДНИХ ВОД .....	25
2.1 Види і техніка відбору проб природних вод .....	25
2.2 Особливості відбору проб з різних водних об'єктів .....	28
2.3 Підготовка води до аналізу .....	29
2.4 Консервація, транспортування та зберігання проб води.....	30
2.5 Визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїднодисперсній формі та в зависях .....	32
2.6 Концентрування мікрокомпонентів .....	34
2.7 Усунення речовин, що заважають аналізу.....	39
3 АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ.....	42
3.1 Особливості аналітичного контролю атмосферного повітря .....	42
3.2 Відбір проб атмосферного повітря .....	43
3.3 Підготовка проб повітря до аналізу .....	48
3.4 Технічні засоби контролю стану повітряного середовища.....	50
4 АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ҐРУНТІВ ТА ДОННИХ ВІДКЛАДІВ.....	53
4.1 Особливості аналітичного контролю ґрунтів та донних відкладів.....	53
4.2 Відбір проб ґрунтів та донних відкладів.....	54
4.3 Підготовка проб ґрунтів та донних відкладів до аналізу .....	54
4.4 Основні етапи аналізу ґрунтів та донних відкладів.....	55
ЛІТЕРАТУРА .....	59

# 1 МЕТОДИ І МЕТОДИКИ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

## План

- 1.1 Особливості хімічного складу природних об'єктів.
- 1.2 Загальна схема та основні етапи аналізу об'єктів природного середовища.
- 1.3 Порівняльна характеристика методів аналізу природних об'єктів.
- 1.4 Класифікація і основні характеристики засобів аналітичного контролю природних об'єктів.
- 1.5 Вимоги до проведення аналітичного контролю природних об'єктів.

### 1.1 Особливості хімічного складу природних об'єктів

Природні екосистеми складаються з живих та неживих об'єктів, які постійно взаємодіють між собою. що значною мірою впливає на формування їх хімічного складу. Отже хімічний склад об'єктів природного середовища є надзвичайно різноманітним в якісному та кількісному відношеннях і змінюється в часі та в просторі.

*Хімічний склад* об'єктів природного середовища – це сукупність хімічних інгредієнтів (іонів, молекул та їх агрегатів), які містяться в ґрунтах, природних водах і в повітрі у твердому, розчиненому та газуватому станах.

За походженням ці інгредієнти можна поділити на дві основні групи - *природні* та *антропогенні*. Наприклад, інертні гази в повітрі, гумусові речовини в поверхневих водах суші або алюмосилікати в ґрунтах мають природне походження. Для таких речовин характерним є певний якісний склад та певні інтервали концентрацій (вмісту), які властиві для даного природного об'єкта. Тому можна заздалегідь вибрати найбільш доцільний та надійний метод визначення певного інгредієнта природного походження, знаючи хімічну характеристику досліджуваного об'єкта та можливості обраного методу аналізу.

Хімічні інгредієнти антропогенного походження потрапляють у природне середовище з стічними водами промислових підприємств, сільськогосподарських комплексів, з комунально-побутовими стоками та з викидами газів і аерозолей у повітряний басейн тощо. Якісний склад таких забруднювачів можна до певної міри передбачити, виходячи з технології відповідного виробництва. Ступінь же їх накопичення в об'єктах навколишнього природного середовища потребує спеціальних досліджень, і тому важко заздалегідь вибрати оптимальний метод визначення таких інгредієнтів. До таких речовин належать, наприклад, сірчистий ангідрид, що потрапляє в повітря з димовими викидами теплових електростанцій, або сполуки ртуті, кадмію, хрому та інших металів, які потрапляють до природних вод зі стоками електрохімічних виробництв. Особливо небезпечними є викиди радіонуклідів атомних електростанцій, хлорорганічні та фторорганічні пестициди, нафтопродукти, синтетичні поверхнево-активні речовини, барвники тощо.

Багато інгредієнтів, які треба визначати в об'єктах навколишнього середовища, можуть мати як природне, так і антропогенне походження. До них належать, наприклад, біометали (натрій, калій, кальцій, магній, залізо, манган, мідь, цинк, кобальт, молібден), деякі аніони (хлорид, сульфат, фосфат, нітрат), а також велика кількість органічних сполук (білки, амінокислоти, сахари, карбонові та окси- карбонові кислоти, спирти, альдегіди, кетони тощо). Вибір методів визначення таких інгредієнтів більш складний, враховуючи їхню величезну різноманітність та значний, часто на декілька порядків, інтервал зміни концентрацій.

З точки зору методології аналізу важливим є розподіл хімічних інгредієнтів природного середовища на *консервативні* та *неконсервативні*.

*Консервативними* є інгредієнти, концентрація (вміст) яких у відібраній для аналізу пробі не змінюється протягом тривалого часу. До цієї групи належать в основному іони лужних та лужно-земельних металів, деякі неорганічні аніони (хлорид, сульфат, фторид) та малореакційноздатні гази, зокрема такі, як азот, оксид вуглецю, інертні гази тощо.

*Неконсервативними* є інгредієнти, концентрація (вміст) яких в об'єкті аналізу може значно змінюватися внаслідок протікання фізичних, хімічних та біологічних процесів. Більшість інгредієнтів, особливо природних вод, входять саме до цієї групи. Наприклад, розчинений у воді кисень треба визначати одразу після відбору проби природної тому що його концентрація залежить від температури, а також змінюється внаслідок протікання окиснювально-відновних процесів та фотосинтетичної діяльності водних організмів (гідробіонтів). При зберіганні проб води або вологого ґрунту концентрація нітрит-іонів може змінюватися внаслідок їх хімічного чи біологічного окиснення до нітратів або відновлення до амонійного азоту. Концентрація іонів важких металів може змінюватись у нефільтрованій воді внаслідок їх сорбції на зависях або колоїдних частинках, на склі тощо.

Для визначення неконсервативних інгредієнтів відібрані для аналізу проби треба негайно аналізувати чи консервувати.

При аналізі природних об'єктів, особливо вод, часто виникає потреба визначити різні форми одного і того ж інгредієнта, які можуть мати різні біологічні та хімічні властивості. Наприклад, залежно від рН води карбонати можуть існувати в різних формах -  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{HCO}_3^-$ , та  $\text{CO}_3^{2-}$ , фосфати - в основному як  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  та  $\text{HPO}_4^{2-}$ , сульфіди — у вигляді  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{HS}^-$  тощо. Багатозарядні іони металів можуть в умовах природних вод існувати у вигляді суспендованих частинок, а розчинені форми - у вигляді вільних (точніше гідратованих або аквакомплексних) іонів, а також утворювати катіонні, електронейтральні та особливо аніонні комплекси з наявними у воді неорганічними та органічними лігандами природного чи антропогенного походження. В таких випадках визначають загальну концентрацію даного інгредієнта, потім його вміст у зависях та колоїдах, а концентрацію кожної розчиненої форми розраховують, знаючи рН води, її окисно-відновний потенціал  $E_h$ , та концентрацію лігандів, або експериментально визначають в неконсервованій чи спеціально підготовленій пробі.

З екологічної точки зору надзвичайно важливим є те, що хімічні інгредієнти у природному середовищі можуть бути *токсичними* або *нетоксичними*.

*Токсичними* називаються такі інгредієнти, які при перевищенні певної гранично допустимої концентрації (ГДК) спричинюють загибель живих істот або пригнічують їхню життєдіяльність. Для багатьох токсикантів, якими здебільшого є інгредієнти антропогенного походження (сполуки ртуті, кадмію, свинцю, нітрати, продукти органічного синтезу, нафтопродукти тощо), встановлено дві норми ГДК - санітарно-гігієнічні та рибогосподарські для природних вод. Останні є більш низькими, що зумовлено великою чутливістю риб до токсикантів. Існує також багато сполук природного походження, особливо органічних, так званих метаболітів життєдіяльності та розкладу флори та фауни, представників які теж виявляють токсичні властивості. Однак для таких речовин, часто невідомого хімічного складу, норми ГДК до цього часу не розроблені.

*Нетоксичними* є інгредієнти, які необхідні для розвитку живих організмів або не впливають на їх життєдіяльність у певних межах концентрацій, характерних для даного природного об'єкта. Такими є, наприклад, іони калію, натрію, кальцію, магнію, гідрокарбонат-іони, кисень, діоксид вуглецю, силікати у водах та ґрунтах, білки, амінокислоти, карбонові та оксикарбонові кислоти і багато інших. Однак значне перевищення характерних для певного природного об'єкта концентраційних меж може призвести до негативного впливу нетоксичного інгредієнта на розвиток живих істот, тобто до його перетворення на токсичний. Наприклад, при дуже уже високій концентрації CO<sub>2</sub> у повітрі людина задихається. При підвищенні концентрації мінеральних солей у зрошувальних водах, зокрема сульфатів, до 1,5-2 г/л та більше відбувається засолювання ґрунтів, що пригнічує розвиток сільськогосподарських культур. Значне збільшення концентрації фосфатів у воді водосховищ спричинює «цвітіння» води і загибель риби тощо.

Отже, екологічний стан природного середовища залежить від присутності різних груп хімічних інгредієнтів - природних та антропогенних, токсичних та нетоксичних, консервативних та неконсервативних, а також різних форм одного й того ж інгредієнта, які спеціаліст-аналітик повинен уміти визначати.

## 1.2 Загальна схема та основні етапи аналізу об'єктів природного середовища

До складу ґрунтів, природних вод та повітря входить багато хімічних інгредієнтів, вміст яких змінюється в надзвичайно широких межах. Тому для аналізу цих об'єктів використовують різноманітні методи. Рациональний вибір методу для визначення певного інгредієнта або групи інгредієнтів зумовлений, з одного боку, агрегатним станом та якісним і кількісним хімічним складом досліджуваних об'єктів, а з іншого – аналітичними можливостями самого методу аналізу. При цьому слід враховувати способи відбору та підготовки проб для аналізу.

Аналіз будь-якого природного об'єкта проводиться за певною схемою (рис. 1.1). Основними етапами аналізу є:

- вибір методу (I),
- відбір проби (II),
- підготовка проби до аналізу (III),
- виконання аналізу та вимірювання аналітичного сигналу (IV)
- статична обробка результатів аналізу(V).

Слід враховувати, що різноманітний хімічний склад об'єктів природного середовища лише в окремих випадках дозволяє провести аналіз безпосередньо за цими етапами, не використовуючи допоміжні операції.

Першим етапом аналізу є *вибір оптимального методу аналізу*. Від вибраного методу залежить величина проби (для ґрунтів – наважка, г, для вод – об'єм, л, для повітря – об'єм, м<sup>3</sup>), складність та тривалість аналізу.

*Величина проби* залежить від очікуваного вмісту інгредієнта та чутливості вимірюваного аналітичного сигналу. Наприклад, для визначення кальцію в межах 20-100 мг/л у природній воді об'ємним комплексонометричним методом треба взяти не менше 50-100 мл проби, тоді як для його визначення методом фотометрії полум'я досить 5-10 мл, а методом іонної хроматографії – лише 0,5 мл води. Зменшення величини проби особливо важливе у разі необхідності

транспортування великої кількості відібраних проб до місця аналізу.

*Селективність* обраного методу впливає на тривалість та точність аналізу. Чим більш селективним є обраний метод, тим менше часу витрачається на аналіз, тому що немає потреби у виключенні компонентів, які заважають аналізу, або у відокремленні від них визначуваного інгредієнта. Уникнення допоміжних операцій позитивно впливає також на точність аналізу. Наприклад, атомно-абсорбційне визначення мікроелементів, зокрема, важких металів, є значно селективним, ніж визначення фотометричним методом, а в деяких випадках – і більш точним. Окрім того, при необхідності екстракційного концентрування мікроелементів можна вносити екстракт безпосередньо в полум'я аналізатора і тим самим виключити процес реекстракції, що скорочує тривалість аналізу.

*Можливість виконання аналізу безпосередньо на місці відбору проби* є важливою характеристикою методу. Це, зокрема, стосується аналізу природних вод, хімічний склад яких може змінюватися в процесі транспортування та зберігання відібраних проб унаслідок протікання у них різноманітних біологічних та фізико-хімічних процесів. Наприклад, визначення концентрації розчиненого кисню, компонентів карбонатної системи, рН води обов'язково треба проводити на місці відбору проби з урахуванням її температури, тому що ці показники є лабільними і їх практично неможливо стабілізувати шляхом концентрації проби.

Аналіз будь-якого об'єкта включає *вимірювання аналітичного сигналу* з використанням хімічних, фізико-хімічних та фізичних методів (етап IV). Очевидно, що врахування їхніх аналітичних можливостей є суттєвим при виборі оптимального методу визначення певного інгредієнта або групи інгредієнтів.

Завершальною стадією аналізу є *статична обробка одержаних результатів*.

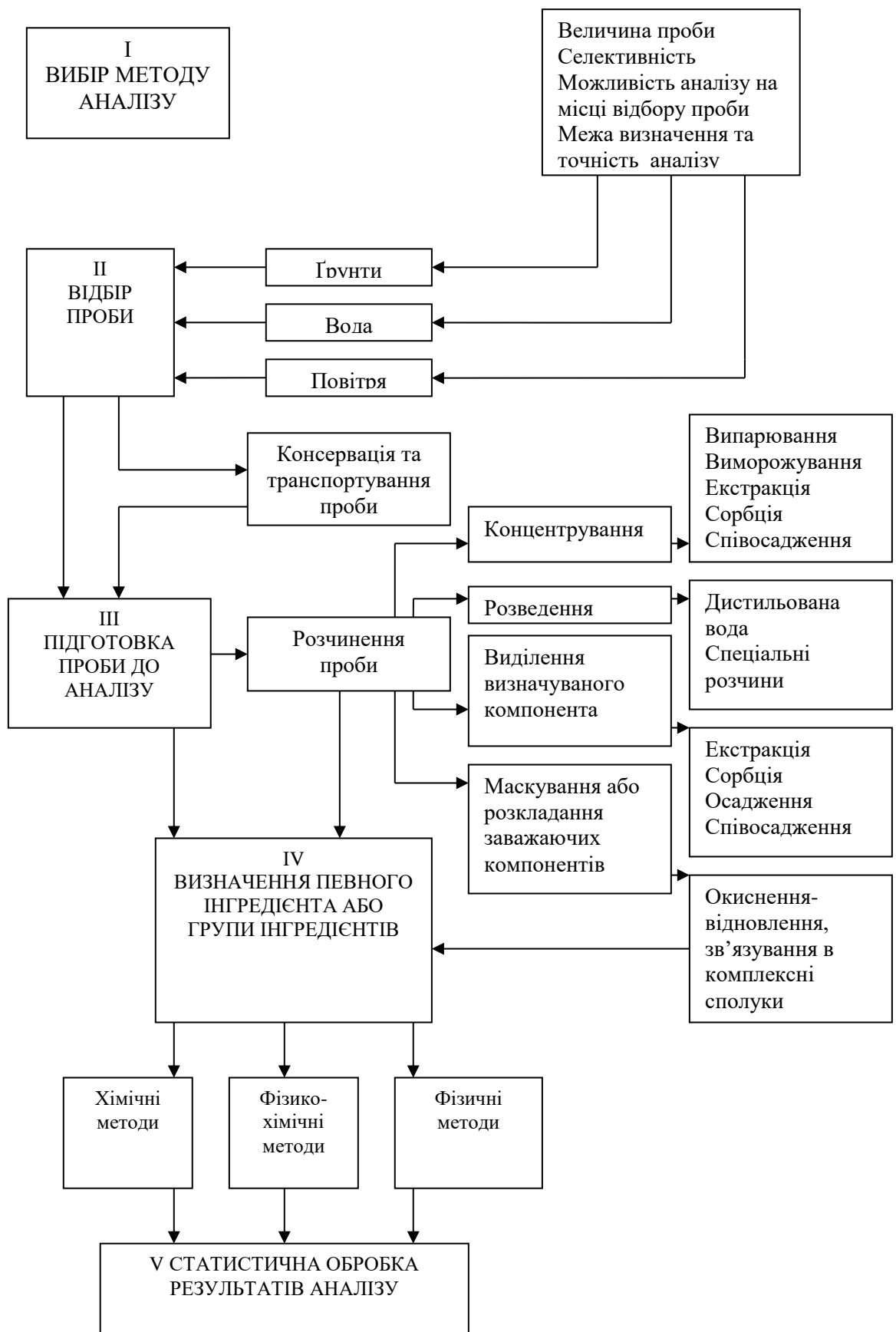
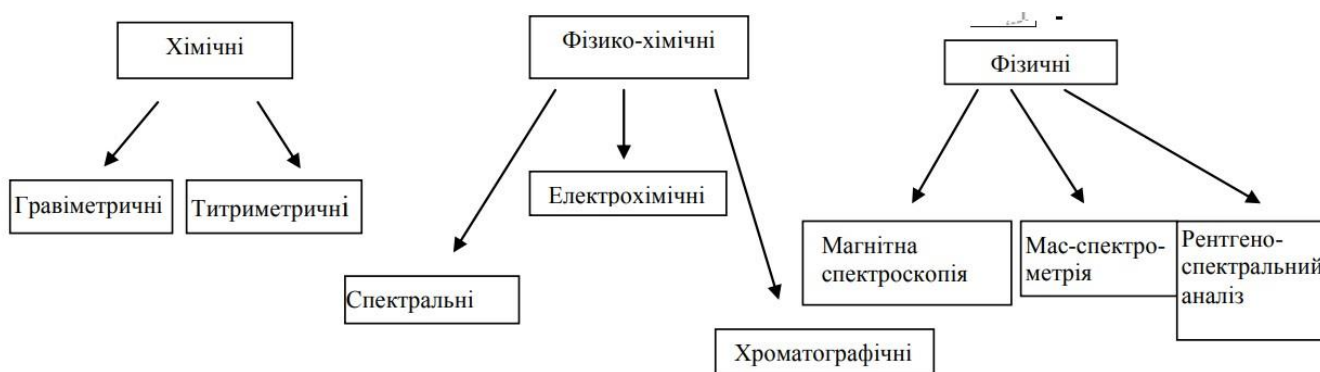


Рис. 1.1 Загальна схема аналізу об'єктів природного середовища

### 1.3 Порівняльна характеристика методів аналізу природних об'єктів

Аналітичний сигнал, який повинен бути адекватним вмісту визначуваного інгредієнта в об'єкті аналізу, вимірюють хімічними, фізико-хімічними або фізичними методами (рис. 1.2 – 1.5).



1.2 Класифікація методів аналізу навколишнього середовища



Рис. 1.3. Електрохімічні методи аналізу об'єктів навколишнього середовища

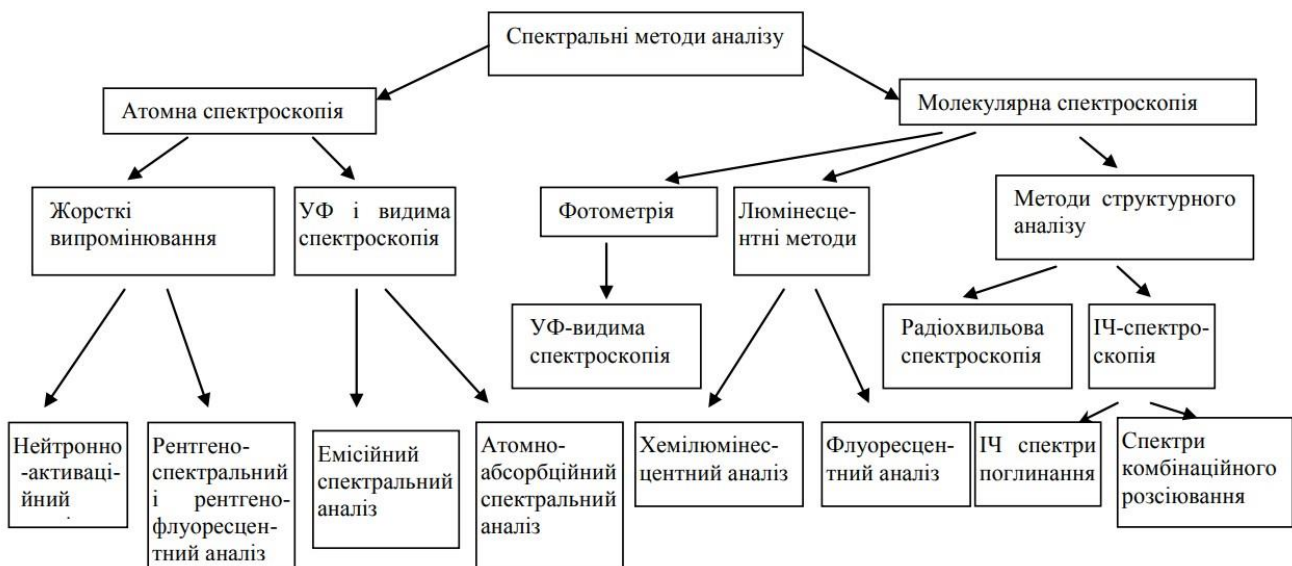


Рис. 1.4 Спектральні методи аналізу об'єктів навколишнього середовища

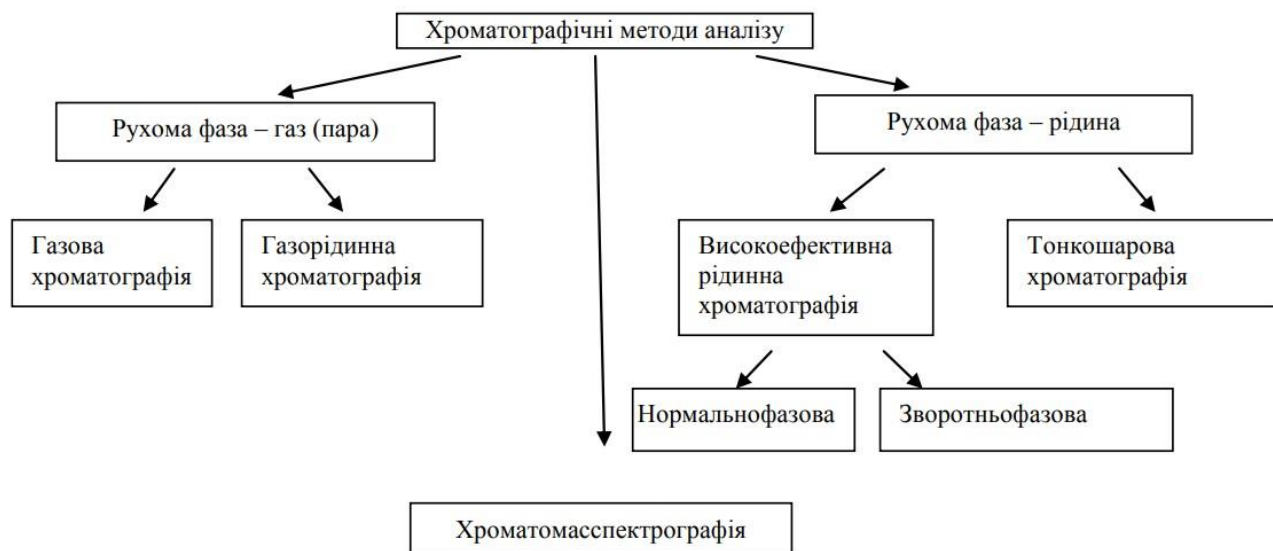


Рис. 1.5 Хроматографічні методи аналізу об'єктів навколишнього середовища

*Хімічні та фізико-хімічні* методи ґрунтуються на кількісному вимірюванні аналітичних сигналів, які виникають внаслідок хімічної реакції визначуваних компонентів з неорганічними та органічними реагентами або які є результатом окисно-відновних процесів на електродах. Поділ методів на хімічні та фізико-хімічні є досить умовним. До першої групи можна віднести методи, в яких вимірюваним аналітичним сигналом є маса (гравіметрія); або об'єм (титриметрія), а до другої – методи, в яких оптичний чи електрохімічний сигнал вимірюють за

допомогою спеціальної апаратури (оптичні та електрохімічні методи).

*Фізичні* методи ґрунтуються на вимірюванні сигналів, які виникають внаслідок збудження електронів в атомах чи молекулах, а також ядерних перетворень (емісійна та атомно-абсорбційна спектроскопія, рентгеноспектральний аналіз, радіометричні методи тощо). Ці методи в основному не вимагають проведення хімічної реакції.

Якщо оптичні методи – фотометричний, спектрофотометричний або люмінесцентний – застосовуються без попереднього проведення хімічних реакцій комплексоутворення, окислення-відновлення та інших, то їх можна віднести до фізичних методів аналізу. Таким чином, поділ методів на фізико-хімічні та фізичні теж є до певної міри умовним. Однак поділ методів вимірювання аналітичного сигналу на три основні групи – хімічні, фізико-хімічні та фізичні є доцільним, оскільки вони мають різні можливості, які слід враховувати при виборі оптимальних варіантів аналізу об'єктів навколишнього середовища.

Порівняльну характеристику методів, які використовують для аналізу об'єктів природного середовища, наведено в табл. 1.1. Чутливість методів виражена в мг/л, враховуючи, що в переважній більшості випадків визначувані компоненти перебувають у розчиненому стані (природні води) або переводяться в розчин в процесі підготовки проби до аналізу (ґрунти та повітря). Дані таблиці є орієнтованими, оскільки наведені в ній показники узагальнені і окремий метод аналізу може бути більш або менш чутливим, точним і експресним, аніж відзначено в таблиці. Окрім цього, можливості методу вимірювання аналітичного сигналу часто залежить від хімічного складу об'єкта аналізу та від хімічних і фізичних властивостей визначуваного компонента.

Найбільш точними і дешевими є хімічні методи аналізу, хоча вони досить тривалі (особливо гравіметричний) і мало придатні до автоматизації. Найбільш чутливими, селективними і експресними, а при аналізі природних об'єктів також досить точними є фізичні методи аналізу. Вони зручні для автоматизації, але вимагають використання дорогої апаратури та спеціальної підготовки обслуговуючого персоналу. Найбільш зручними, досить чутливими, точними та

селективними є фізико-хімічні методи. Їхня питома вага серед усіх методів аналізу об'єктів природного середовища невпинно зростає. Цьому сприяє також створення переносної оптичної та електрохімічної апаратури з автономним електроживленням, яку можна використати безпосередньо на місці відбору проб для аналізу.

Таблиця 1.1 - Порівняльна характеристика методів аналізу об'єктів природного середовища

Показники	Методи аналізу		
	Хімічні	Фізико-хімічні	Фізичні
Мінімальна визначувана концентрація, мг/л (без концентрування)	1,0-0,1	0,05-0,005	0,01-0,001
Точність аналізу, % відн.	0,01-0,5	1-10	2-20
Селективність	Добра	Висока	Дуже висока
Тривалість аналізу (без підготовки проби), хв.	30-200	15-60	10-30
Ціна вимірювальної апаратури у відносних одиницях	1	20-100	100-500
Можливість швидкого виконання масових аналізів	Низька	Середня	Висока
Необхідність обслуговуючого персоналу	Не потр.	Бажаний	Обов'язковий
Зручність автоматизації	Низька	Середня	Висока

В табл.1.2 наведено деякі найбільш поширені методи визначення певних інгредієнтів природного та антропогенного походження в ґрунтах, водах та повітрі. В таблицю включені ті інгредієнти, для визначення яких розроблено конкретні методики аналізу, описані у відповідній літературі.

Найбільш широко застосовуються титриметричні та фотометричні (спектрометричні) методи, якими визначають велику кількість неорганічних та органічних інгредієнтів, особливо в природних водах. Цьому сприяє те, що названі методи є простими і загальнодоступними.

Таблиця 1.2 - Методи визначення деяких хімічних інгредієнтів у об'єктах природного середовища

Метод	Інгредієнти природного середовища, що визначаються		
	у ґрунтах та донних мулах	у природних водах	у повітрі (газах та аерозолях)
1	2	3	4
Гравіметричний	Вологість, мінеральний залишок, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , карбонати	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , нафтопродукти, зависі, мінеральний залишок	Запиленість (вміст пилових часток)
Титриметричний	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca, Mg	Оксиген (розчинений), CO <sub>2</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S, Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , твердість води (загальна і карбонатна), ХСК, БСК <sub>5</sub>	Кислоти та кислотні оксиди
Фотометричний	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Al, Hg, Cu, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Кольоровість, органічні речовини, H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , P (неорг.), Fe, Cu, Al	CO, CS <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , HCl, HNO <sub>3</sub> , Al, Fe, Pb, пестициди, деякі органічні сполуки
Люмінесцентний	Нафтопродукти	Нафтопродукти, хлорорганічні ароматичні сполуки, спирти, ацетон	Смолисті речовини, ароматичні вуглеводні, кетони
Фотометрія полум'я	Na, K	Li, Na, K, Ca	Li, Cs, K
Емісійна спектроскопія	Метали, мікроелементи, бор	Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Cu, Pb, Al, Fe та ін.	Be
Атомно-абсорбційна спектроскопія	Cu, Ni, Zn, Hg, Pb, Cr	Ca, Mg, Cu, Pb, Hg та ін.	Hg, Cd, Sr, Cu, Pb та ін.
Кінетичні та хемілюмінесцентні	Катіони важких металів	Mn, Cu, Ni, Fe (III), амінокислоти	Озон
Потенціометричні	pH, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , K, Ca	pH, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Cu, K, Ca, окисно-відновний потенціал	HF, ненасичені органічні сполуки
Радіометричні	Sr-90, Cs-137, U-238	Sr-90, Cs-137, U-238, Pu-239	Sr-90, Cs-137
Хроматографічні	Нафтопродукти, хлорорганічні сполуки, вуглеводні, пестициди	Na, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ca, Mg, Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , органічні сполуки	CO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , Al, Cu, органічні сполуки

Титриметрично можна визначати багато інгредієнтів безпосередньо на місці відбору проб, що особливо важливо при аналізі природних вод, зокрема при

визначенні неконсервативних компонентів. Такі ж можливості мають фотометричні методи, якщо для аналізу використати переносну апаратуру або стандартні шкали, виготовлені на базі забарвлених імітуючих розчинів. Для швидкого аналізу на місці відбору проб використовують також спеціальні індикаторні папірці, особливо при визначенні токсичних інгредієнтів на рівні ГДК.

На другому місці за поширеністю стоять методи атомної абсорбції, емісійної спектроскопії та хроматографії. Перші з них є дуже ефективними при визначенні мікродомішок металів, особливо у водах, ґрунтах та донних відкладах. Хроматографічні методи застосовують в основному для визначення газуватих неорганічних сполук, летких органічних речовин (газова хроматографія) та деяких катіонів металів, аніонів і нелетких органічних сполук (тонкошарова та іонна хроматографія).

Інші методи аналізу застосовуються значно рідше, хоча деякі з них є дуже зручними (потенціометричне визначення рН, F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, E<sub>h</sub>), а також досить ефективними (полярографічне визначення свинцю, цинку, кадмію і міді та люмінесцентне визначення деяких органічних сполук тощо).

Гравіметричні методи використовуються в основному для аналізу ґрунтів та донних відкладів.

Досить мало використовуються при аналізі природних об'єктів кінетичні, зокрема хемілюмінесцентні методи, хоча вони є надзвичайно чутливими, а деякі з них і досить селективними, що дозволяє визначити субмікрокількості неорганічних та органічних інгредієнтів. Надзвичайно велика чутливість цих методів дозволяє проводити аналіз з малими об'ємами проби. Особливого значення кінетичні методи можуть набути також при аналізі повітря, в якому вміст хімічних інгредієнтів значно менший, ніж у водах та ґрунтах.

В залежності від цілей вивчення властивостей природних компонентів використовуються різні методики, які встановлюють раціональні методи і засоби для отримання бажаних результатів. Наприклад, визначення компонентного складу домішок, присутніх у пробах прісних природних вод і атмосферних опадах, можуть здійснюватися за кількома методиками, які потребують відповідної

пробопідготовки (способу відбору і об'єму проб, застосування того чи іншого консерванту, дотримання нормативних строків збереження проб і приладового устаткування).

#### **1.4 Класифікація і основні характеристики засобів аналітичного контролю природних об'єктів**

На цей час існує кілька класифікацій засобів вимірювань, в основу яких, в залежності від мети досліджень, покладені різні принципи для класифікації. Так, засоби екоаналітичних вимірювань можна розділити на групи:

- *автоматичні і неавтоматичні* («ручні») – в залежності від ступеня їх автоматизації, тобто здатності засобів виконувати всі або окремі операції екоаналітичного циклу (пробовідбір, пробопідготовка, власне вимірювання тощо) без участі людини;

- *мобільні і стаціонарні* – в залежності від можливості переміщення ЗВ до джерела забруднення (розрізняють «ті, що переносяться» – однією людиною, причому постійно, «ті, що переносяться» – однією або кількома людьми для епізодичного вимірювання і «ті, що перевозяться» – за допомогою будь-яких транспортних засобів);

- *аналізатори і сигналізатори* – в залежності від форми аналітичного ефекту, що видається («аналізатор» – у вигляді кількісної характеристики вмісту речовини або іншого показника НС, а «сигналізатор» – у вигляді любого сигналу, що свідчить про перевищення допустимого рівня фіксованого параметра);

- *універсальні ЗВ* – вимірюють вміст практично любых речовин різних класів (наприклад, хроматограф або спектрофотометр), *групові* - аналізують ряд схожих за властивостями речовин одного класу або групи (наприклад, атомно-адсорбційний аналізатор важких металів або багатоцільовий аналізатор вихлопних газів автотранспорту) і *цільові* – специфічні до конкретних речовин (наприклад, аналізатор СО, аналізатор Hg тощо);

- за аналізованим середовищем: *газоаналізатор* – для газів атмосфери, *аква-аналізатори* – для аналізу вод, аналізатори сипучих тіл (грунту, пилу та інші) тощо;

- *аналогові* і *цифрові* – за способом реєстрації результатів тощо.

Часто класифікують екоаналітичні засоби за *методами отримання інформації*:

- *хімічні* (реактиви і обладнання стаціонарних хімічних лабораторій, так звана «мокра хімія»). Це обладнання достатньо повно висвітлено в інших виданнях, тому в даному підручнику не розглядається;

- *фізико-хімічні*: оптичні (спектрофотометри, фотоелектро-колориметри), електрохімічні (йоніметри, кондуктометри, полярографи), хроматографічні (рідинні і газові хроматографи та різні хроматографічні колонки);

- *фізичні*: радіометри і дозиметри, електромагнітометри, мас-спектрографи, шумоміри.

Є класифікація екоаналітичних засобів за *методами вимірювань*, які складають основу (принцип) дії ЗВ. Досить часто назва методу дає ім'я і засобу вимірювання («хроматограф», «спектрофотометр», «хромато-мас-спектрометр», «кондуктометр», «нефелометр», «полярограф» тощо).

Беручи до уваги всі вищевказані мотиви класифікацій і при подальшій деталізації засобів вимірювання за особливостями досліджуваних середовищ формується найбільш широко застосовна на даний час на практиці „*прагматична*” класифікація засобів вимірювань. Поділ засобів вимірювань на групи і підгрупи в ній здійснюється за досліджуваним середовищем, його особливостями, а далі за методами, класами і видами досліджуваних речовин тощо.

## **1.5 Вимоги до проведення аналітичного контролю природних об'єктів**

Хімічний склад об'єктів природного середовища є досить лабільним і змінюється в часі та просторі. Через те відбір проб води, повітря та ґрунтів є надзвичайно важливою частиною їх аналізу, яка повинна забезпечити

представництво одержаних результатів і наукову обґрунтованість їхнього подальшого використання для розв'язання екологічних та народногосподарських завдань. Помилки, які можуть виникнути внаслідок неправильного відбору проб, неможливо виправити ніякими експериментальними або розрахунковими методами.

Головні принципи, які слід враховувати при відборі проб з будь-якого об'єкта природного середовища:

— проба або серія проб, відібраних для аналізу, повинна бути характерною для даного природного об'єкта в місці їх відбору;

— відбір проб, їх транспортування, зберігання та подальша обробка повинні виконуватись так, щоб не змінювався вміст визначуваного інгредієнта або групи інгредієнтів;

— об'єм або маса проби повинні повністю забезпечити можливість виконання запланованих аналітичних визначень.

Характерною особливістю природних об'єктів є те, що визначувані в них інгредієнти часто можуть бути у різному агрегатному стані, у різних хімічних формах. Це слід враховувати при підборі проб та їх підготовці до аналізу. Для визначення валового вмісту таких інгредієнтів їх треба заздалегідь перевести в одну і ту ж аналітичну форму, концентрація якої буде адекватною вимірюваному аналітичному сигналу. Нарешті, вміст багатьох хімічних речовин у природних об'єктах настільки малий, що їх не можливо визначати без попереднього концентрування та відокремлення від основних компонентів.

Вимоги до методів та методик екоаналітичного контролю висвітлені в багатьох нормативних документах, посібниках та підручниках. Нижче розглянуто основні екоаналітичні вимоги, що запроваджено діючими нормативними документами.

### **1.5.1 Вимоги до засобів пробовідбору.**

Особливі вимоги до засобів пробовідбору пов'язані із необхідністю забезпечення репрезентативності і відтворюваності при відборі проб НС, а також із можливістю втрати частини інформації при транспортуванні і зберіганні проб.

Діючими нормативними документами встановлені різні вимоги до засобів пробовідбору. Так, електроаспіратори, які застосовують для відбору проб атмосферного повітря і промислових викидів в атмосферу, повинні забезпечувати:

- можливість безперервної роботи на протязі 20 хвилин;
- підтримка стабільної витрати при роботі;
- відбір проб одночасно через декілька каналів;
- визначення об'ємної витрати з похибкою не більше 5 % для атмосферного повітря і 10 % для промислових викидів в атмосферу.

Існують також вимоги до пристроїв відбору проб ґрунту, поверхневих, морських і стічних вод, донних відкладів, атмосферних опадів тощо.

### **1.5.2 Вимоги до засобів вимірювань.**

Різними нормативними документами в області забезпечення єдності вимірювань пред'являються достатньо жорсткі вимоги до засобів вимірювання (ЗВ), що застосовуються при екоаналітичних роботах.

1. Перш за все ЗВ, що застосовуються з метою охорони навколишнього природного середовища, повинні пройти випробування з метою затвердження типу засобів вимірювань. Видається державний сертифікат.

2. При експлуатації ЗВ необхідно дотримуватись встановлену в технічному паспорті ЗВ область застосування.

3. Нормативними документами встановлено нижній поріг виявлення ЗВ в об'єктах навколишнього природного середовища - звичайно він складає від 0,1 ГДК (для ґрунту) до 0,8 ГДК (для атмосферного повітря). При виборі ЗВ цей фактор також потрібно враховувати.

4. Особливу увагу слід приділити дотриманню в процесі вимірювань встановлених нормативними документами норм похибки вимірювань.

5. Для ЗВ універсального призначення (спектрофотометри, полярографи, хроматографи та інші) велике значення має забезпеченість ЗВ атестованими методиками виконання вимірювань.

6. Для зручності зберігання і обробки результатів вимірювань прилад повинен бути забезпечений виходом, що дозволяє здійснювати його інтерфейс з комп'ютером.

7. Важливим є низька вартість експлуатації приладу.

8. Прилади, що призначені для масових аналізів, не повинні вимагати дуже високої кваліфікації виконавця.

### **1.5.3 Вимоги до допоміжного обладнання.**

До допоміжного обладнання відносять пристрої і пристосування, що не застосовуються безпосередньо для отримання аналітичного сигналу, але використовуються в процесі відбору проб і підготовки їх для аналізу (вентиляційне обладнання, трансформатори, лабораторні центрифуги, ротаційні випарники, фільтрувальні установки тощо).

При відсутності обов'язкових вимог нормативних документів до допоміжного обладнання в якості бажаних характеристик можна вказати довговічність, надійність у роботі, невелике водо- і енергоспоживання, легкість монтажу, відсутність побічних ефектів при роботі (сильний шум, вібрація, електроперешкоди тощо), компактність, безпечність для персоналу.

### **1.3.5 Вимоги до випробувального обладнання**

До випробувального обладнання слід відносити прилади, пристрої або засоби, що відтворюють будь-які зовнішні впливи на досліджуваний зразок або пробу, якщо величини цих впливів визначені в методиках виконання вимірювань або проведення випробувань із вказівкою похибки вимірювання таких впливів. Прикладом зовнішніх впливів, що відтворюються за допомогою випробувального обладнання, може служити нагрівання зразку (реакційної суміші) при певній

температурі і вологості, опромінення ультрафіолетовим опроміненням певної довжини хвилі тощо.

До числа обов'язкових вимог до випробувального обладнання відносяться:

- наявність затвердженої методики атестації кожної одиниці випробувального обладнання;
- своєчасне проведення атестації і оформлення її результатів у вигляді акту;
- наявність у складі випробувального обладнання засобів вимірювань, що дозволяє здійснювати контроль параметрів зовнішніх впливів під час випробувань.

#### **1.5.4 Вимоги до засобів метрологічного забезпечення.**

До засобів метрологічного забезпечення екоаналітичного контролю відносяться: стандартні зразки СЗ (складу або властивості речовини), еталони порівняння, перевірочні газові суміші, різні генератори тощо.

До цих засобів застосовуються ті самі вимоги, що і до засобів вимірювання. Засоби, в яких не витриманий термін придатності, не припустимо використовувати. Кожний екземпляр СЗ повинен мати відповідну етикетку. Без засобів метрологічного забезпечення отримання достовірних даних екоаналітичного контролю неможливе.

#### **1.5.6 Вимоги до методик виконання вимірювань.**

Методик виконання вимірювань існує досить багато, але значну вагу мають ті, які рекомендовані відповідальними державними установами і мають статус державних або міжнародних стандартів. В Україні ще діють деякі стандарти СРСР, хоча проводиться велика робота зі створення власних державних стандартів.

Головною умовою запровадження тих чи інших методик вимірювання повинна бути обов'язкова державна реєстрація всіх атестованих методик у сфері державного метрологічного контролю і надзору, в тому числі в області охорони навколишнього середовища.

### **1.5.7 Вимоги до результатів екоаналітичних робіт.**

Для забезпечення єдності вимірювань та їх результатів у сферах поширення державного метрологічного контролю і нагляду пред'являються певні вимоги, основними із яких є:

- результати вимірювань повинні бути виражені в установлених одиницях фізичних величин;
- похибка кожного результату повинна бути відома;
- ця похибка не повинна переважати установлених норм похибки.

Різними нормативними документами в окремих випадках пред'являються вимоги відтворення і співставлення результатів.

Суттєвим для того, хто проводить вимірювання, є вимоги мінімізації витрат на проведення вимірювань. Під витратами потрібно розуміти не тільки заробітну плату персоналу і витрати на придбання хімічних реактивів, матеріалів, але і витрати на оцінку технічної компетентності лабораторії, на метрологічне забезпечення вимірювань, на розробку або придбання методик виконання вимірювань, на перевірку засобів вимірювань тощо.

Суттєвим для того, хто займається вимірюванням є мінімізація затрат на проведення вимірювань.

Важливою вимогою є також забезпечення юридичною силою результатів вимірювань.

Для того, щоб результати екоаналітичних вимірювань задовольняли перераховані вище вимоги, необхідно забезпечити дотримання норм і вимог, що регламентують використання засобів вимірювань, допоміжного і вимірювального обладнання, розробку, атестацію і використання методик виконання вимірювань, процедури підтвердження технічної компетентності лабораторії, яка проводить дослідження.

### **1.5.8 Вимоги до технічної компетентності екоаналітичних лабораторій.**

Офіційне визнання технічної компетентності лабораторій необхідне для надання юридичного статусу результатам екоаналітичних вимірювань. В ряді

випадків це є необхідним, наприклад, для отримання ліцензії на виконання екоаналітичних вимірювань і моніторингу, для вирішення питань арбітражу тощо.

Робота з підтвердження технічної компетентності лабораторій проводиться як спеціальними органами з акредитації, так і територіальними органами Держстандарту України, відомчими метрологічними службами.

### **Питання для самоконтролю**

- 1. З яких етапів складається аналітичний контроль природних об'єктів?*
- 2. Які методи і чому частіше використовуються при контролі об'єктів довкілля?*
- 3. Від чого залежить вибір методики аналізу забруднюючої речовини?*
- 4. У чому полягають особливості аналітичного контролю природних об'єктів?*
- 5. Яка існує класифікація засобів вимірювання?*
- 6. На які групи поділяються засоби вимірювання в залежності від ступеня їх автоматизації?*
- 7. На які групи поділяються засоби вимірювання в залежності від форми аналітичного ефекту, що видається?*
- 8. На які групи поділяються засоби вимірювання за аналізованим середовищем?*

## 2 АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ПРИРОДНИХ ВОД

### План

- 2.1 Види і техніка відбору проб природних вод.
- 2.2 Особливості відбору проб з різних водних об'єктів.
- 2.3 Підготовка води до аналізу.
- 2.4 Консервація, транспортування та зберігання проб води.
- 2.5 Визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїднодисперсній формі та в зависях.
- 2.6 Концентрування мікрокомпонентів.
- 2.7 Усунення речовин, що заважають аналізу.

### 2.1 Види і техніка відбору проб природних вод

Визначення фізико-хімічних показників природних вод та концентрації в них окремих інгредієнтів іноді можна виконувати безпосередньо за етапами II-IV схеми (рис. 2.1). Це стосується, зокрема, визначення розчиненого кисню, величини рН,  $E_h$ , компонентів карбонатної системи, твердості води, щільності, каламутності, електропровідності та деяких інших показників. Однак у більшості випадків відібрані за певними правилами проби води вимагають більш складної підготовки для аналізу.

Проби води можуть бути простими та змішаними.

*Прості* проби одержують одноразовим відбором такого об'єму води, який необхідний для аналізу. Аналізуючи такі проби встановлюють хімічний склад води в певному місці на час відбору проб.

*Змішані* проби являють собою суміш простих проб, які відібрані одночасно в різних місцях досліджуваного водного об'єкта або в одному місці через різні проміжки часу. Такі проби характеризують середній хімічний склад води даного об'єкта в просторі або за певний проміжок часу.

Якщо всі ці місця відбору проб є рівноцінними з точки зору формування

хімічного складу води і в місці відбору спостерігається стала швидкість течії, то змішану пробу одержують зливанням рівних об'ємів простих; проб, які відбираються одночасно в різних місцях або в одному місці через різні проміжки часу. Якщо зазначені умови не виконуються, то готують так звану середню пропорційну пробу змішуванням різних об'ємів простих проб. Наприклад, на основі попередніх досліджень встановлено, що концентрація певного інгредієнта в середній частині річки удвічі менша, ніж біля правого берега і втричі менша, ніж біля лівого. Тоді змішану пробу готують зливанням об'ємів води з середньої частини річки ( $V_1$ ), правого ( $V_2$ ) та лівого ( $V_3$ ) берегів у співвідношенні  $V_1: V_2: V_3 = 1,00: 0,50: 0,33$ .

Змішану пробу, яка характеризує середній хімічний склад води за певний проміжок часу, не рекомендується відбирати за період, більший від однієї доби. Тому змішані проби відбирають переважно при аналізі стічних вод, стік яких протягом доби може сильно змінюватися відповідно до режиму їх скидання. Змішані проби не можна відбирати для визначення таких показників, які швидко змінюються з часом, наприклад, для розчинених газів,  $E_h$ , каламутності тощо

Відбір проб води може бути одноразовим (нерегулярним) або серійним (регулярним).

*Одноразовий* відбір використовують в основному тільки при аналізах глибинних підземних вод, хімічний склад яких є досить сталим за часом у просторі та по глибині. Одноразовий відбір використовують також для періодичного контролю якості води природного водного об'єкта, для якого раніше були вивчені закономірності зміни концентрацій визначуваних інгредієнтів і мета аналізу полягає лише у виявленні можливих відхилень від встановлених закономірностей.

Надійну та достовірну інформацію про хімічний склад природних вод одержують при *серійному* відборі пробі, які узгоджуються між собою з урахуванням місця та часу відбору. Найбільш поширені варіанти серійного проб води такі:

— *зональний* відбір при якому проби води відбирають схемою та з різних глибин у різних місцях водного об'єкта. Аналіз таких проб дає змогу виявити

закономірності зміни хімічного складу води у просторі;

— *відбір проб через певні проміжки часу*, зокрема, сезони, декади, доби та години з метою з'ясування зміни якості води з часом;

— *погоджені проби*, які відбирають в різних місцях за течією річки або стічних вод з урахуванням часу проходження води від одного пункту до другого. На підставі аналізу таких проб можна оцінити напрямок та інтенсивність перебігу фізичних, фізико-хімічних та біологічних процесів, які спричиняють зміну хімічного складу води. Ці процеси можуть призводити до так званого самоочищення або самозабруднення природних вод.

Необхідний об'єм проби води для аналізу розраховують, виходячи з кількості визначуваних інгредієнтів, чутливості обраних методів аналізу та особливостей підготовки проби для аналізу. Так, для визначення основних неорганічних інгредієнтів та деяких показників органічної речовини (ХСК,  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$ ) в трьох повторностях досить мати 1,5—2 л проби води. Однак для повного хімічного аналізу, особливо для визначення вмісту неорганічних та органічних мікрокомпонентів, об'єм проби води повинен бути значно більшим.

Проби води відбирають у ретельно промитий скляний або поліетиленовий посуд ємністю 2—3 л і більшу залежно від мети аналізу. Посуд повинен щільно закриватись. Для відбору проб з великих глибин використовують спеціальні прилади – батометри.

Місце відбору проб має особливе значення при аналізі вод, річок, озер та водосховищ, в яких можуть спостерігатись значні зміни фазового стану, та концентрації хімічних інгредієнтів по акваторії, глибині та в часі. Наприклад, концентрації розчиненого кисню, амонійного азоту, нітратів, органічних сполук та інших інгредієнтів на відкритих ділянках водосховища та в заростях макрофітів значно різняться, між собою. Притоки річок та дренажні води не завжди повністю змішуються з основним потоком води і часто на значних відстанях співіснують один з одним. У гирлових ділянках річок, які впадають у море, хімічний склад води значно змінюється залежно від інтенсивності перемішування прісних та солонуватих водних мас.

Для аналізу води водного об'єкта місце та час відбору проби повинні обиратись з урахуванням фізико-географічних, морфологічних та інших умов, які можуть впливати на формування хімічного складу води у природному об'єкті.

## **2.2 Особливості відбору проб з різних водних об'єктів**

### **2.2.1 Річки та струмки.**

Проби води відбирають у місцях найбільш швидкої течії у фарватері. Якщо не зумовлені якісь особливі цілі дослідження, то не слід відбирати проби зі стоячої води перед греблею або відразу після неї та в глухих рукавах річок. Справа в тому, що хімічний склад води в таких місцях може значно відрізнятись від середнього складу, який характеризує даний водний об'єкт. У випадку змішування вод двох річок або річкової води зі стічною проби для аналізу треба відбирати в місцях повного перемішування водних мас, які встановлюють спеціальними дослідженнями. Проби відбирають під поверхнею води, краще у верхній третині загальної глибини, як правило, на глибині до 50 см.

### **2.2.2 Водосховища, озера, ставки.**

Проби води відбирають на стаціонарних точках, розміщених по акваторії, і, як правило, на глибинах - біля поверхні (0,2-0,5 м) та біля дна (0,5 м). На проміжних глибинах проби відбирають залежно від термічної стратифікації та при спеціальних дослідженнях.

Змішану пробу у водосховищах, озерах та ставках відбирати не рекомендується тому, що в стоячих водах, внаслідок великої різниці між хімічним складом проб у різних місцях, окремі компоненти при змішуванні води можуть взаємодіяти між собою. Через це якість води не відповідатиме хімічному складу окремих проб, який був характерним до їх змішування.

### **2.2.3 Атмосферні опади (дощ, сніг), лід.**

Хімічний склад атмосферних опадів формується в основному у повітрі, і після їх випадання на поверхню землі опади перетворюються у різновид природних вод.

Пробу дощової води вловлюють широкою лійкою (скляною або пластиковою). Якщо треба визначити середній хімічний склад дощової води, то її відбирають протягом усього часу випадання дощу. При необхідності визначити якість чистої дощової води пробу відбирають через 5-10 хвилин після початку дощу.

Сніг уловлюють у лійку або в широку та глибоку чашку і розморожують. Снігове покриття відбирають у тих місцях, де його шар найтовщий. Спочатку лопатою знімають верхній шар, який відкидають, а потім заповнюють снігом широкогорлий посуд.

Лід відбирають шматками з різних місць, очищують поверхню долотом або ножем, кладуть в чашку і витримують деякий час, а потім переносять у широкогорлий посуд, у якому розморожують при кімнатній температурі. Дрібні шматочки льоду насипають у лійку Бюхнера, змивають гарячою дистильованою водою і переносять у посуд для проби.

## **2.3 Підготовка води до аналізу**

Для одержання достовірних результатів аналіз необхідно проводити якомога швидше. У воді відбуваються процеси окиснення- відновлення, фізико-хімічні, біохімічні, викликані діяльністю мікроорганізмів, сорбції, десорбції, седиментації тощо. Можуть змінюватися і органолептичні властивості води – запах, колір тощо. Деякі сполуки або йони окремих елементів здатні адсорбуватися на стінках посуду (Ферум, Алюміній, Купрум, Кадмій, Манган), а зі скла бутлів можуть вилугуватися мікроелементи. Якщо неможливо дослідити воду у встановлені для відповідних показників терміни її охолоджують або консервують.

Біохімічні процеси у воді можна уповільнити, охолодивши її до 4<sup>0</sup> С. У цих умовах повільніше розкладається і більшість органічних сполук.

Після відбору проби іде її підготовка до аналізу, яка відбувається у декілька стадій:

- консервація, транспортування та зберігання проб води;
- визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїдно-дисперсній формі та зависях;
- концентрування мікрокомпонентів;
- усунення речовин, що заважають аналізу.

## **2.4 Консервація, транспортування та зберігання проб води**

Консервація проб води має на меті зберегти їх фізичні властивості та хімічний склад в такому стані, в якому вони були в момент відбору проби. Консервацію проводять у тих випадках, коли немає можливості виконати аналіз на місці відбору проби. Однак треба пам'ятати, що консервація проб води не може повністю запобігти зміні їхнього хімічного складу, яка зумовлена протіканням у воді різноманітних фізико-хімічних та біологічних процесів. У зв'язку з цим визначення фізичних властивостей та хімічного складу законсервованих проб бажано проводити наступного дня, але не пізніше, ніж на третій день після відбору проби води.

Універсального методу консервації природних вод немає, тому часто для визначення різних інгредієнтів відбирають окремі проби води і по-різному їх консервують (табл. 2.1).

Проби води не консервують або їх не можна консервувати при визначенні багатьох показників (у дужках зазначена допустима тривалість зберігання води): температури,  $E_h$ ,  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  кислотності, лужності, сульфідів, озону, хлору (одразу); розчиненого кисню (фіксують одразу); смаку, запаху, кольоровості (2 години); біохімічного споживання кисню (1 доба при 3-4<sup>0</sup>С); зависей, каламутності, щільності прозорості, питомої електропровідності, розчинених

речовин, рН, ароматичних вуглеводів, жирних кислот (1 доба);  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , боратів ( до 3 діб); фенолів (5 діб).

Таблиця 2.1 - Консервування природних та стічних вод

Показники якості води	Термін зберігання з консервацією	Термін зберігання без консервації	Спосіб консервування і кількість консерванту на 1 дм <sup>3</sup> води
Смак і присмак		2 год	не консервують
Запах		2год	не консервують
Прозорість		4год	не консервують
Забарвленість		6год	не консервують
рН	1-2 доби	При відборі	2-4 см <sup>3</sup> хлороформу
Окиснюваність	1 доба	4 год	50 см <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) (для перманганатної) або 10 см <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) (для дихроматної)
Твердість		2 доби	не консервують
Сухий залишок	1-2 доби	6 год	2 см <sup>3</sup> хлороформу
Розчинений кисень		3 год	не консервують
БСК		1 доба	не консервують
Амоніак та амоній-іони	1-2 доби	4 год	1 см <sup>3</sup> $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) або 2-4 см <sup>3</sup> хлороформу
Нітрати(V)	1-2 доби	4 год	те ж
Нітрати(III)	1-2 доби	4 год	2-4 см <sup>3</sup> хлороформу
Сульфати		7 діб	не консервують
Гідроген сульфід і сульфід		1 доба	не консервують
Фосфати	1 доба	8 год	2-4 см <sup>3</sup> хлороформу
Хлориди		7 діб	не консервують
Хлор (активний)		На місці відбору	не консервують
СПАР		8 год	2-4 см <sup>3</sup> хлороформу
Феноли	1-2 доби	8 год	4 г NaOH
Метал-іони	до 1 місяця	1 доба	3 см <sup>3</sup> $\text{HCl}$ чи $\text{HNO}_3$ ( рН 2)

Найбільш поширеними консервантами води є такі:

- 1 мл концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1л води при визначенні хімічного

споживання кисню (ХСК),  $C_{\text{орг}}$ ,  $N_{\text{заг}}$ ,  $N_{\text{орг}}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;

- 5 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  на 1 л води при визначенні іонів  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}$  (III, IV);

- 2-4 мл хлороформу на 1 л води при визначенні кольоровості,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , фосфатів та синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР).

Іноді застосовують спеціальні способи консервації які пов'язані з хімічними властивостями визначуваного інгредієнта. Наприклад, для визначення загального вмісту заліза пробу консервують, додаючи 25 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  на 1 л води. При цьому гідроксиди та інші малорозчинні сполуки заліза (II, III), а також їх комплекси з органічними речовинами природних вод розкладаються і всі форми заліза переходять в аква-іони і  $\text{Fe}^{3+}$ , які визначають фотометрично. Якщо потрібно окремо, визначити вміст заліза (II) та заліза (III), то пробу води консервують сумішшю оцтової кислоти з оцтовокислим натрієм і зберігають, не допускаючи контакту з повітрям. Для визначення розчинених сульфідів пробу консервують, додаючи до 1 л води 10 мл 10% розчину ацетату кадмію або цинку. При цьому осідають малорозчинні сульфідні цих металів, які тривалий час зберігаються і можуть бути визначені після їх розчинення в сірчаній кислоті.

Для транспортування проби води відбирають у скляний або поліетиленовий посуд з пробками і герметично закривають таким чином, щоб під пробкою не залишалися пухирці повітря. Проби води зберігають при температурі 3-4°C. Аналізувати проби починають після того, як їх температура зрівняється з кімнатною.

## **2.5 Визначення хімічних інгредієнтів у розчиненому стані, колоїднодисперсній формі та в зависях**

У природних і стічних водах завжди містяться розчинені і нерозчинені речовини. Тому визначення концентрації багатьох хімічних інгредієнтів у нефільтрованій та профільтрованій природній воді дає різні результати. Це особливо стосується сполук іонів металів, через те що вони значною мірою

сорбуються на зависях та колоїдних частках. У зв'язку з цим часто виникає потреба визначити не тільки загальний вміст певних інгредієнтів, а також їх вміст роздільно у зависях, в колоїдному та розчиненому у воді стані.

Для видалення зависей із природних вод застосовують відстоювання проби води, фільтрацію, центрифугування та ультрафільтрацію (мембранну фільтрацію). Найбільш поширені останні два методи. Фільтрація через мембранні фільтри з діаметром пор 300-500 нм (0,3-0,5 мк) або центрифугування протягом 20-30 хвилин при 7-8 тис. об./хв. забезпечує практично повне видалення зависей.

Щодо виділення колоїдів, які також є добрими сорбентами, немає єдиної точки зору. Однозначне розв'язання цієї проблеми неможливе через те, що колоїдні властивості диспергованих у водному середовищі часток зумовлені не тільки розмірами, але також їхньою структурою та хімічними властивостями, які впливають на їхню гідрофільність. Тому раціональним є такий підхід, який об'єднує дві характеристики колоїдних та істинно розчинених високомолекулярних речовин – їхні розміри та молекулярну масу.

Суть такого підходу полягає в наступному. До зависей відносять частки, розмір яких перевищує 300 нм. Їх можна виділити, як відзначено вище, фільтруванням природної води через мембранний фільтр з діаметром пор 300-500 нм. У гідрохімічній практиці для цього рекомендують використовувати ультрафільтри з діаметром пор 450 нм.

До колоїдів віднесені дисперговані у воді частки, розміри яких коливаються в межах 5-500 нм. Очевидно, що зависі та колоїди можна разом виділити фільтруванням проби води через мембранний фільтр з діаметром пор 5-10 нм.

Нарешті, розчинені сполуки можна характеризувати їх молекулярною масою до 300 тис або розмірами, що не перевищують 5-15 нм.

Визначення хімічного інгредієнта в зависях, колоїдному стані та розчинному стані проводять наступним чином. Спочатку відбирають порцію води і визначають загальну концентрацію в ній визначуваного інгредієнту  $C_{\text{заг}}$ . Потім другу порцію цієї ж води фільтрують через мембранний фільтр, з розміром пор 450 нм і у фільтраті визначають концентрацію  $C_1$ . Нарешті, третю порцію води фільтрують

через мембранний фільтр з розміром пор 10 нм у фільтраті визначають  $C_2$ . Концентрацію інгредієнта в кожній формі визначають за формулами:

$$C_{\text{завислі}} = C_{\text{заг}} - C_1; \quad (2.1)$$

$$C_{\text{колоїдні}} = C_1 - C_2; \quad (2.2)$$

$$C_{\text{розчинні}} = C_2. \quad (2.3)$$

## 2.6 Концентрування мікрокомпонентів

Концентрування мікродомішок неорганічних та органічних сполук доцільно проводити після попереднього фільтрування води або центрифугування, для того щоб позбутися нерозчинних сполук.

Для концентрування мікрокомпонентів використовують дві групи методів.

До першої з них належать *випарювання* та *виморожування*, які призводять до зменшення загального об'єму проби води і, як наслідок, до збільшення концентрації всіх інгредієнтів. Загальний недолік цих методів полягає в тому, що при значній концентрації головних іонів вони випадають в осад у вигляді солей, наприклад,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  тощо. При цьому на поверхні осаду здатні сорбуватись органічні та неорганічні мікродомішки, внаслідок чого хімічний склад і вміст розчинених компонентів змінюється.

При *випарюванні* проби води з неї можуть виділятися не тільки осад сольових компонентів, а також відганяються леткі органічні сполуки. Тобто випарювання природної води з метою концентрування мікродомішок може змінювати її хімічний склад, особливо концентрацію легких органічних речовин.

Метод *виморожування* з метою концентрування меншою мірою впливає на хімічний склад проби води. Виморожувати воду можна в холодильнику, але більш зручним і швидким є спосіб з використанням установки зображеною на рис. 16. При обертанні колби з пробойою води з швидкістю 40-60 об/хв., яка занурена в охолодну суміш, на стінках колби утворюється лід, а концентрат розчинених речовин залишається всередині колби. За 30-40 хв. виморожування об'єм проби можна зменшити у 5-6 разів. Виморожувати пробу води із зменшенням її об'єму

більш ніж у 8-10 разів не рекомендується.

До другої групи належать методи концентрування, які ґрунтуються на екстракції, сорбції, співосажденні або електрохімічному виділенні мікрокомпонентів без зміни загального об'єму проби води. Ці методи дозволяють не тільки концентрувати мікрокомпоненти, але також відокремлювати їх від матриці та речовин, що заважають аналізу, тому вони є більш ефективними в порівнянні з випарюванням або виморожуванням.

Екстракційне концентрування полягає в тому, що певний об'єм природної води ( $V_{\text{вод}}$ ) енергійно збовтують у ділильній лійці з меншим об'ємом органічного розчинника ( $V_{\text{орг}}$ ), який практично не змішується з водою до встановлення рівноваги. Звичайно для цього потрібно не більше 3-5хв. Мікрокомпоненти у вигляді органічних сполук або комплексів іонів металів, які у неводному розчиннику розчиняються краще ніж у воді, переходять в органічну фазу. Розподіл компонента А між двома фазами описується коефіцієнтом розподілу

$$D = \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{вод}}}, \quad (2.4)$$

де  $[A]_{\text{орг}}$  і  $[A]_{\text{вод}}$  – рівноважні концентрації А в органічній та водній фазі відповідно.

Якщо мікрокомпонент міститься у водному розчині або в органічній фазі в різних молекулярних чи іонних формах, а у неводному – у вигляді димерів та мономерів, то  $[A]_{\text{орг}}$  та  $[A]_{\text{вод}}$  дорівнюють сумі всіх форм у кожній з фаз:

$$R = \frac{[A]_{\text{орг}}}{C_A} 100, \quad (2.5)$$

де  $C_A$  – загальна концентрація компонента А у водній фазі до екстракції.

Величини R та D пов'язані між собою рівняннями

$$R = \frac{100 \times D}{D + (v_{\text{вод}} / v_{\text{орг}})}; \quad D = \frac{R}{100 - R} \frac{v_{\text{вод}}}{v_{\text{орг}}}. \quad (2.6)$$

Співвідношення об'ємів водної та органічної фаз при практично повній екстракції дорівнює кратності концентрування.

З рівнянь (2.6) випливає, що ступінь екстракції залежить не тільки від

значення коефіцієнта розподілу, але також від співвідношення об'ємів водної та органічної фаз.

У багатьох випадках для концентрування не вдається знайти екстракційних систем з високими значеннями  $D$ . У такому разі для практично повного вилучення речовини слід використовувати багаторазову екстракцію (наприклад, так роблять при екстракційному фосфорорганічних пестицидів). Розрахунок кількості екстракцій  $n$ , необхідних для практично повного вилучення, можна провести за формулою

$$n = Ig \frac{C_A}{[A]_{\text{вод}}} / Ig(D \times r + 1), \quad (2.7)$$

де  $C_A$  – загальна концентрація речовини  $A$  у пробі води до екстракції;

$[A]_{\text{вод}}$  – рівноважна концентрація у водній фазі після екстракції;

$r = v_{\text{орг}}/v_{\text{вод}}$ .

Для 99%-ї екстракції ця формула набирає вигляду

$$n = Ig100 / Ig(D \times r + 1) \quad (2.8)$$

Багаторазову екстракцію можна замінити методом екстракційної хроматографії, тобто екстракцією в динамічних умовах. Для цього органічний розчинник наносять на поверхню твердого сорбенту, яким заповнюють сорбційну колонку. При пропусканні проби через таку колонку відбувається багаторазовий перерозподіл речовин, які екстрагуються, між нерухомою фазою (органічним розчинником) та рухомою фазою (водою), що є адекватним багаторазовій екстракції. Внаслідок цього речовини, що екстрагуються, практично повністю переходять у колонці в органічну фазу. Після цього їх можна вилучити з колонки малим об'ємом групового реагенту. В разі потреби з використання цієї ж колонки можна провести хроматографічне розділення сорбованих речовин.

Екстракційне концентрування застосовують в основному для вилучення з природної води органічних сполук та іонів металів у вигляді їх комплексів з органічними лігандами. Ці інгредієнти можна потім визначити безпосередньо як в екстракті, так і після реекстракції у водному середовищі.

*Сорбційне* концентрування проводять на молекулярних та іонообмінних

сорбентах у статичних або динамічних умовах. При концентруванні в статичних умовах до проби природної води додають певну кількість сорбенту і витримують протягом 20—30 хв. при інтенсивному перемішуванні.

Після практично повної сорбції мікрокомпонентів з великого об'єму сорбент відокремлюють фільтруванням і обробляють його малим об'ємом розчину відповідного реагенту для десорбції. Ступінь або кратність концентрування дорівнює відношенню об'єму проби води до об'єму розчину, яким проводилась десорбція.

При використанні катіонітів або аніонітів в  $H^+$  та  $OH^-$ -формах коефіцієнти розподілу іонів залежать відповідно від рН води, тобто від концентрації протиіонів. На значення коефіцієнтів розподілу впливає також концентрація головних іонів, які складають матрицю природної води і які можуть бути конкурентами в реакціях іонного обміну при недостатньому надлишку іоніту. Окрім того, стан рівноваг (14), (15) залежить також від маси іонообмінного сорбенту, який містить певну «концентрацію» протиіонів. Через те коефіцієнт розподілу виражається формулою

$$K_d = \frac{R}{100 - R} \frac{v}{m} \quad (2.9)$$

де  $R$  —ступінь сорбції (вилучення), %;

$v$  —об'єм природної води, мл;

$m$  — маса іонообмінного сорбенту, г.

При визначенні коефіцієнтів розподілу іонів треба вказувати концентрацію протиіону оскільки він впливає на значення  $K_d$ .

Коефіцієнт розподілу даного іону не залежить від присутності інших іонів (крім протиіонів) при умові, якщо ємність взятої маси іонообмінного сорбенту перевищує загальну кількість всіх катіонів чи аніонів, які знаходяться в природній воді. Ємність більшості синтетичних катіонів та аніонів складає приблизно 5-10 ммоль\*екв/г. У прісних поверхневих водах максимальна сума катіонів або аніонів сольового складу дорівнює приблизно 10-15 ммоль\*екв/г. Таким чином, для забезпечення 2-3 кратної надлишкової ємності іонітів відносно вмісту головних

іонів з метою запобігти їх конкуренції при сорбції мікрокомпонентів до 1 л природної води досить додати 10-15 г іонообмінного сорбенту. При концентруванні мікродомішок іонів з більш солонуватих вод кількість іонообмінного сорбенту слід відповідно збільшити.

При невеликих значеннях  $K_d$  концентрування доцільно проводити на сорбційних колонках, тобто в динамічних умовах, як при методі екстракційної хроматографії. Після сорбції іонів мікрокомпонентів з великого об'єму природної води їх легко десорбувати промиванням катіону концентрованої кислоти або аніону розчином лугів. В разі потреби на цій же колонці можна провести хроматографічне розділення сорбованих іонів.

При катіонообмінному концентруванні та розділенні слід враховувати, що в природних водах іони металів значною мірою зв'язані в електронейтральні та аніонні комплекси, які не сорбуються катіонітами. Тому для забезпечення повної сорбції ці комплексні сполуки треба попередньо зруйнувати з використанням методів, наведених у наступному розділі.

*Співосадження* застосовують в основному для концентрування мікрокількостей іонів металів. Співосадження – це процес захоплення мікродомішок іонів певним осадом в умовах, коли ці іони самі не утворюють малорозчинних сполук. Механізм співосадження найчастіше полягає в адсорбції або оклюзії мікродомішок твердою фазою осаду, який називається колектором. При аналізі природних вод застосовують різні колектори – гідроксид заліза, двооксид мангану, гідроксид магнію, тощо. Зручним колектором є гідроксид магнію, який після відділення та розчинення практично не заважає подальшому визначенню співосаджених мікрокомпонентів фотометричними та іншими методами.

*Інверсійна вольтамперометрія* з нагромадженням є ефективним методом концентрування та визначення мікрокількостей металів у природних водах. Концентрування іонів металів здійснюється попереднім електролізом на висячому ртутному краплинному електроді (стаціонарний ртутний електрод) або на твердих електродах (графітовий, ртутно-графітовий, скловуглецевий, платиновий, ртутно-

срібний тощо). Електроліз проводять при інтенсивному перемішуванні розчину протягом 30-40 хвилин при потенціалі катоду значно більш від'ємному ніж потенціали полярографічних напівхвиль визначуваних іонів металів. При цьому досягається практично повне виділення та концентрування на катоді іонів визначуваних елементів у вигляді атомів нульового ступеня окислення, твердих розчинів, хімічних або інтермедійних сполук тощо. Після закінчення концентрування проводять електролітичне (анодне) розчинення концентрату виділених металів з поверхні електроду і реєстрацію аналітичного сигналу.

Таким чином, інверсійна вольтамперометрія є одночасно методом концентрування та якісного визначення переважно полярографічноактивних іонів металів і дозволяє проводити багатоелементний аналіз.

## 2.7 Усунення речовин, що заважають аналізу

Впливу речовин, що заважають аналізу, можна позбутися різними методами. Найбільш зручним є спосіб *маскування*, що використовується в основному при визначенні іонів металів оптичними або електрохімічними методами. Для цього іони, що заважають аналізу зв'язують в стійкі комплексні сполуки які не дають аналітичного сигналу властивого визначуваному металу. У той же час доданий до розчину комплексоутворювальний реагент не повинен впливати на вимірюваний аналітичний сигнал, тобто не повинен практично зв'язувати визначуваний іон. Для дотримання цих умов потрібно, щоб константа стійкості комплексної сполуки визначуваного іона з маскуючим реагентом була значно меншою від константи стійкості іона, що заважає аналізу, з цим же реагентом.

При аналізі природних вод таких умов досягти важко через те, що у водах завжди присутні неорганічні та органічні комплексоутворюючі сполуки, вплив яких на іони, що визначаються та заважають врахувати практично неможливо. Тому для маскування тих іонів, що заважають аналізу, при можливості переводять у такий ступінь окиснення, в якому вони не заважають аналізу, руйнують комплекси або попередньо відокремлюють іони металів екстракційним,

сорбційним чи електрохімічним методами.

Визначенню загальної концентрації іонів металів, зокрема d-елементів, особливо заважають органічні високомолекулярні сполуки, які утворюють з іонами металів кінетично інертні стійкі комплекси, що маскують елементи, які необхідно визначити. Через те перед визначенням металів комплекси треба зруйнувати, тобто знешкодити вплив розчинених органічних сполук. Для цього найчастіше використовують метод так званого «мокрого спалювання» або фотохімічну та ультразвукову деструкцію.

Для „мокрого спалювання”, яке полягає в окисненні органічних речовин природних вод, пробу води підкислюють сумішшю концентрованої сірчаної та азотної кислот у співвідношенні 1:1 і випарують до появи густих парів сірчаної кислоти. Після цього розбавляють дистильованою водою, додають розчин  $\text{KMnO}_4$  і кип'ятять 3-5 хвилин. Якщо розчин став безбарвним, тоді ще додають  $\text{KMnO}_4$  і знову кип'ятять. Залишок  $\text{KMnO}_4$  розкладають кип'ятінням з  $\text{HCl}$  або додаванням по краплинах розведеного розчину  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  до знебарвленого розчину. Для „мокрого спалювання” використовують кислоти особливої чистоти, в яких вміст тяжких металів незначний.

При аналізі профільтрованої природної води доцільно використовувати спосіб *фотохімічної деструкції* органічних речовин. Фотохімічну деструкцію проводять за такою методикою. В склянку місткістю 50 – 100 мл наливають проби природної води і додають декілька краплин розведеної сірчаної кислоти до  $\text{pH} = 1$ . Потім проби розміщують під променями ртутної лампи потужністю 1000 Вт так, щоб відстань від лампи до поверхні води була не більше 5-6 см. Склянки охолоджують, продуваючи повітря з боку вентилятором. Фотохімічну деструкцію проводять протягом 50-60 хв. При наявності каталізатора  $\text{HgCl}_2$  деструкція основної маси органічних сполук закінчується за 15-20 хв. Повноту деструкції контролюють визначенням ХСК окремої порції води, обробленої аналогічно.

*Ультразвукове опромінювання* проб води значно прискорює розклад органічних сполук. При визначенні у природних водах органічних сполук їх при

необхідності відокремлюють від компонентів, що заважають аналізу, і концентрують екстракційним або сорбційним методом.

### **Питання для самоконтролю**

- 1. З яких етапів складається аналітичний контроль природних вод?*
- 2. Які консерванти частіше використовуються при контролі природних вод?*
- 3. Які показники природних вод визначаються безпосередньо біля водного об'єкту?*
- 4. Від чого залежить вибір метода концентрування мікрокомпонентів?*
- 5. Які методи використовуються для усунення впливу речовин, що заважають визначенню зазначуваних компонентів?*
- 6. Які види проб відбираються при контролі природних вод?*
- 7. Яке обладнання використовується при відборі проб води?*

## **3 АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ**

### **План**

- 3.1 Особливості аналітичного контролю атмосферного повітря.
- 3.2 Відбір проб атмосферного повітря.
- 3.3 Підготовка проб повітря до аналізу.
- 3.4 Технічні засоби контролю стану повітряного середовища.

### **3.1 Особливості аналітичного контролю атмосферного повітря**

У повітряному басейні перебуває багато неорганічних та органічних сполук антропогенного та природного походження в газуватому і паруватому стані та у вигляді рідких та твердих аерозолей. Порівняно з вмістом у природних водах концентрації хімічних сполук, що забруднюють повітря, значно менші і складають, за винятком основних компонентів – кисню, азоту, аргону, двооксиду вуглецю та парів води, - величини на рівні мг/м<sup>3</sup> та мкг/м<sup>3</sup>. Через те визначення мікродошток токсичних речовин у повітрі потребує, як правило, їх попереднього концентрування, яке в основному проводять в процесі відбору проб для аналізу. Визначення основних компонентів атмосферного повітря, як правило, не проводиться тому що їх концентрація над поверхнею землі є практично сталою. Тому лише у випадках замкнутого простору, наприклад у приміщеннях підводних човнів у зануреному стані або в атмосфері виробничих цехів, виникає потреба визначення кисню, двооксиду вуглецю, та парів води.

Визначити всі речовини-забруднювачі в атмосферному повітрі або у повітрі виробничих приміщень практично неможливо. У зв'язку з цим у кожному конкретному випадку необхідно виявити головні забруднювачі, виходячи з характеру і кількості промислових та інших викидів в атмосферу та ступеня їх токсичності. Слід також мати на увазі, що багато хімічних речовин у повітрі взаємодіють між собою з утворенням нових сполук які безпосередньо в атмосферу не потрапляли. Наприклад, двооксид сірки, який є постійним компонентом

викидів теплових електростанцій, при взаємодії з киснем повітря та парами води утворює аерозоль сірчаної кислоти. Двооксид азоту при контакті з парами води утворює азотну та азотисту кислоти. Твердий аерозоль хлориду амонію утворюється при взаємодії газуватого аміаку з хлороводнем тощо. Утворення нових сполук внаслідок хімічних, а також фотохімічних процесів може заважати концентруванню та визначенню окремих інгредієнтів у повітрі, що сліді враховувати при відборі проби повітря та її підготовці для аналізу.

### **3.2 Відбір проб атмосферного повітря**

Концентрація токсичних речовин в атмосферному повітрі залежить не тільки від характеру джерел забруднених, але також від метеорологічних умов та топографічних факторів. При визначенні місць відбору проб повітря найбільш суттєвими факторами, які слід враховувати, є промислові викиди газів та аерозолів через димоходи та потужні вентиляційні системи, а також вихлопні гази автомобілів, напрямок та швидкість руху («роза забруднення», «роза задимлення»). Треба враховувати температурну інверсію, барометричний тиск, вологість повітря, рельєф місцевості та відстань від джерела забруднення та його висоту. Наприклад, температурна інверсія, при якій температура верхніх шарів повітря вища за температуру більш низьких шарів, сприяє утворенню туману, який утруднює розсіювання і розбавлення промислових викидів і вихлопних газів автомобілів і вони ніби «притискуються» до землі. При цьому утворюється так званий смог, характерний для багатьох промислових центрів у безвітряну погоду.

Для ефективного санітарно-хімічного контролю за станом атмосферного повітря проби для аналізу необхідно відбирати в зонах найбільш інтенсивного забруднення. Це ж стосується відбору проб повітря в цехах промислових підприємств та в інших частково чи повністю замкнених зонах.

На відміну від природних вод за переміщенням та змішуванням повітряних мас з різним хімічним складом стежити важко, а часто навіть не можливо. Через те під час аналізу повітря рекомендується у будь якій точці відбирати не менше 3

проб, визначити середнє арифметичне значення вмісту досліджуваного компонента і провести статистичну оцінку достовірності одержаного результату. Якщо середній результат виявиться статистично недостовірним, то треба відібрати додаткові проби для аналізу.

Спосіб відбору проб залежить від форм перебування токсичних домішок у повітрі. Так, деякі мікродомішки можуть бути у повітрі у газуватому стані, наприклад, оксид вуглецю, озон, аміак тощо, а інші – у вигляді парів (ароматичні та алифатичні вуглеводні, спирти, органічні кислоти, йод, нафталін, фенол тощо) або у формі рідких та твердих аерозолів (сірчана кислота, оксиди металів, солі тощо). У деяких випадках один і той же інгредієнт перебуває в повітрі в різних формах. Наприклад, такі сполуки як дибутилфталат, капролактам та інші з високими температурами кипіння можуть одночасно утворювати пару та рідкий аерозоль, залежно від їхнього вмісту в повітрі, леткості та температури повітря.

Виявлення агрегатного стану визначуваного компонента в повітрі необхідне для правильного вибору сорбентів та фільтрів, які використовують для уловлювання та концентрування мікродомішок. Попередню оцінку агрегатного стану токсичних речовин можна зробити на підставі їхньої леткості, тобто максимальної концентрації парів при даній температурі.

Леткість  $L$ , мг/м<sup>3</sup>, визначають за формулою

$$L = 16 \times P \times M / (273 + t) \quad (3.1)$$

де  $P$  - тиск насиченої пари речовини, мм рт.ст., при температурі  $t$  °С;

$M$  - молекулярна маса речовини.

У довідковій літературі часто відсутні дані про тиск насиченої пари речовини при різних температурах. У таких випадках значення  $P$ , мм рт. ст., при температурі  $t$  для речовини з температурою кипіння  $t_{\text{кип}}$  можна обчислити за наближеною формулою

$$P = 2,763 - 0,019 \times t_{\text{кип}} - 0,024 \times t. \quad (3.2)$$

Таким чином, знаючи температуру кипіння речовини можна визначити тиск її насиченої пари при будь якій температурі повітря та її леткість при цій же температурі. Розрахунок леткості за емпіричною формулою (6.1) дає похибку до

(30-40) %.

Вміст токсичних речовин у повітрі визначається з урахуванням їх гранично допустимих концентрацій (ГДК) і через те при виборі способу відбору проби для аналізу слід брати до уваги не тільки леткість токсичної речовини, але також її ГДК. У зв'язку з цим при санітарно-хімічному контролі агрегатний стан токсичних домішок у повітрі оцінюють через відношення леткості токсиканту при 20°C ( $L_{20}$ , мг/м<sup>3</sup>) до його ГДК (мг/м<sup>3</sup>) або величиною відносної леткості  $L_{20}/ГДК$ . Якщо відносна леткість речовини при 20°C нижча за ГДК у 10 і більше разів, то наявністю її парів у повітрі можна нехтувати і визначати вміст токсиканту тільки в аерозолях. Навпаки, якщо відносна леткість  $L_{20}/ГДК$  перевищують гранично допустиму концентрацію у 50 і більше разів, то в повітрі визначають лише вміст парів токсиканту. При інших співвідношеннях  $L_{20}/ГДК$  необхідно визначати сумарний вміст токсиканту в парі та в аерозолях.

Таким чином, попередній розрахунок величини відносної леткості визначуваного токсиканта та її порівняння з ГДК дають змогу вибрати оптимальний спосіб відбору проби повітря для аналізу з врахуванням агрегатного стану токсиканта.

При аналізі повітря проби відбирають переважно аспіраційним способом, пропускаючи повітря через поглинальну систему - рідкі поглиначі, тверді сорбенти або фільтруючі матеріали. Мінімальна концентрація токсиканта, яку можна визначити, залежить від чутливості вибраного методу аналізу та об'єму повітря, який відбирається для аналізу. Аспірація зайвого об'єму призводить до невиправданих втрат робочого часу, а недостатній об'єм проби може призвести до неможливості виконання аналізу.

При аспірації повітря через рідкий поглинач визначувані речовини концентруються в певному об'ємі розчину. При аспірації через твердий сорбент або фільтр сорбовані токсиканти десорбують або розчиняють фільтр і також одержують певний об'єм аналітичного концентрату. Для аналізу можна використати весь одержаний розчин або відібрати з нього аліквоту. Оптимальний об'єм повітря, м<sup>3</sup>, для аналізу визначають за формулою

$$v = a \times v_0 / v_n \times C \times K, \quad (3.3)$$

де  $a$  – нижня межа визначення токсиканта, мг;

$v_0$  – загальний об'єм поглинального розчину після десорбції чи розчинення фільтра, мл;

$v_n$  – об'єм аліквоти взятої для аналізу, мл;

$C$  – гранично допустима концентрація визначуваного токсиканта, мг/м<sup>3</sup>;

$K$  – коефіцієнт який відповідає часткам ГДК (1/4, 1/2, 1 ГДК і т.д.). В багатьох методичних вказівках для визначення токсичних речовин у повітрі наведені об'єми повітря, необхідні для визначення 1/2 ГДК.

Об'єм повітря, відібраний для аналізу, приводять до нормальних умов (0°C, 101080 Па) за формулою

$$v^n = 237 \times p \times v / (237 + t) \times 101080, \quad (3.4)$$

де  $v^n$  – об'єм приведений до нормальних умов;

$v$  – об'єм відібраного для аналізу повітря;

$p$  – атмосферний тиск при відборі проби повітря, Па;

$t$  – температура повітря в місці відбору проби, °C.

Відбір проб повітря у *рідкі поглиначі* є найбільш простим і ефективним способом для аналізу парогазуватих речовин. При цьому визначувані компоненти розчиняються або вступають в хімічну взаємодію з реагентами, які містяться у поглинальному середовищі (хемосорбція). Правильний вибір поглинального середовища дозволяє також вибірково визначати речовини в їх суміші. Наприклад, при аналізі повітря на вміст CO<sub>2</sub> та CO можна селективно хемосорбувати CO<sub>2</sub> розчином луку.

Відбір проб у розчини виконують шляхом аспірації повітря через поглинальний посуд (абсорбер), який заповнений певним розчинником – водою, кислотою, лугом, спиртом тощо, залежно від фізичних та хімічних властивостей визначуваних компонентів. Швидкість пропускання повітря через абсорбер може змінюватися у широких межах – від 0,1 до 100 л/хв., щоб забезпечити повне поглинання визначуваних речовин.

При фізичній абсорбції, коли визначувані газуваті або паруваті речовини розчиняються у поглинальному середовищі, не вступаючи з ним у хімічну взаємодію, важливо забезпечити максимальну поверхню контакту двох фаз - газуватої (паруватої) та рідкої. Це досягається спеціальною конструкцією абсорберів, у яких повітря пропускається через пористі фільтри, внаслідок чого збільшується поверхня контакту повітря з рідиною.

Більш ефективним є поглинання, яке ґрунтується на хемосорбції. Наприклад, для поглинання аміаку та амінів використовують розведену сірчану кислоту, а для поглинання фенолів – розчин лугу або гідрокарбонату натрію тощо. Однак у всіх випадках повноту абсорбції потрібно контролювати, пропускаючи пробу повітря через два або більше абсорберів і визначаючи в кожному з них досліджуваний компонент.

Рідкі поглинальні середовища малоефективні або взагалі є непридатними при аналізі повітря, в якому визначувані речовини перебувають у вигляді твердих аерозолів. Вони малоефективні також при необхідності відбору великого об'єму повітря внаслідок звітрювання розчину і пов'язаних з цим втрат визначуваних речовин.

За допомогою різних адсорбентів поглинають компоненти, які містяться в повітрі в газуватому або паруватому стані, а також у вигляді рідких аерозолей. Конструкція трубок, заповнених твердими адсорбентами, а також апаратура для відбору проб повітря в ці трубки описані в спеціальній технічній літературі.

Відбір проб повітря *на фільтри* використовується в основному при аналізі твердих аерозолів. Деякі марки таких фільтрів затримують лише аерозолі і пропускають через себе паруваті речовини, тобто можуть бути використані для доказу наявності або відсутності у повітрі парів токсичних речовин. Для селективного вловлювання органічних сполук з різною молекулярною масою використовують спеціальні мембранні фільтри з різними розмірами пор.

При відборі проб повітря для аналізу слід звернути увагу на найбільш суттєві джерела похибок, які в подальшому аналізі неможливо виправити. Так, якщо вміст газопаруватих токсичних речовин у повітрі значний і є можливість їх визначити

методом газової хроматографії без концентрування, тоді проби для аналізу відбирають за допомогою скляних шприців, газових камер тощо. При цьому можливі значні втрати визначуваних компонентів у наслідок порушення герметичності пробовідбірних пристроїв та сорбції мікрокомпонентів на внутрішній поверхні ємності, в якій міститься проба. В таких випадках, похибка при відборі повітря може бути зменшена промиванням пробовідбірної ємності досліджуваним повітрям до встановлення рівноваги у розподілі визначуваного компонента між повітрям та поверхнею сорбції.

Повнота поглинання визначуваних компонентів залежить від швидкості та тривалості аспірації через рідкі або тверді сорбенти. При швидкості аспірації, яка перевищує швидкість сорбції, можлива втрата певної частки визначуваного компонента, який не встиг сорбуватись. Якщо ж через сорбент пропускати, хоча й повільно, велику кількість повітря протягом тривалого часу, то може не вистачити ємності сорбента, що теж призведе до часткової втрати визначуваних компонентів. Тому проби повітря відбирають через декілька послідовно з'єднаних між собою абсорберів або сорбційних трубок і контролюють в них вміст визначуваних компонентів.

Вплив сторонніх домішок, особливо парів води та окисників і відновників на властивості сорбента або визначуваної речовини. Наприклад, полярний характер поверхні силікагелю не дає можливості використати цей сорбент для відбору проб повітря під час дощу через те що сорбована вода може заважати уловлюванню компонентів, які потрібно визначити.

Щоб запобігти цим та іншим помилкам, при відборі проб повітря слід ретельно дотримуватись правил які наведені у відповідній методиці аналізу.

### **3.3 Підготовка проб повітря до аналізу**

При безпосередньому газохроматографічному аналізі підготовка проби повітря для аналізу полягає в тому, що при наявності твердих аерозолів їх відокремлюють за допомогою фільтрів, на яких парогазуваті речовини не

затримуються. При відсутності в повітрі твердих аерозолів пробу без фільтрування вносять безпосередньо у камеру-випарник газового хроматографа.

При сорбції або хемосорбції у рідкі поглинальні середовища одержують розчин, в якому сконцентровано визначувані речовини. При необхідності проводять подальше концентрування мікро домішок або усунення речовин, які заважають аналізу.

Після аспірації повітря через тверді адсорбенти поглинуті речовини треба десорбувати. Для цього застосовують термодесорбцію або екстракцію.

Спосіб термодесорбції полягає в тому що через нагріту до певної температури концентраційну трубку, яка містить у фазі сорбенту визначувані речовини пропускають інертний газ – гелій, аргон або азот. Після цього одержану газувату суміш вводять у газовий хроматограф. Термодесорбцію проводять головним чином при визначенні органічних сполук, сорбованих на хроматографічних сорбентах.

Екстракційне вилучення сорбованих у концентраційних трубках речовин полягає в їх розчиненні (десорбції) різними розчинниками – гексаном, хлорбензолом, бензолом, діетиловим ефіром, етанолом, сірковуглецем тощо. Вибір екстрагента залежить від полярності сорбенту та сорбованих на ньому речовин. При цьому полярні сполуки краще десорбуються полярними екстрагентами, а неполярні – неполярними або мало полярними. Наприклад, з неполярного активованого вугілля сірковуглецем екстрагують аліфатичні та ароматичні вуглеводні, а сумішшю діетилового ефіру з ізопропанолом десорбують спирти, кетони та хлоровуглеводні. З полярного сорбенту типу силікагелю екстрагують метанолом, етанолом, діетиловим ефіром або водою полярні сполуки – спирти, аміни, хлорфенол, хлорбензол тощо. Екстракти органічних сполук аналізують газохроматографічним методом.

Екстракційне вилучення адсорбованих речовин можна виконати в статичних або динамічних умовах. Статичну екстракцію проводять в закритому посуді шляхом збовтування сорбенту з екстрагентом. Повнота екстракції залежить від природи сорбенту, хімічної природи сорбованих речовин та екстрагента і від

тривалості екстракції. Статична десорбція у закритому посуді запропонована для вилучення речовин з низькою температурою кипіння з метою запобігання їх вивітрюванню.

Динамічну екстракцію (десорбцію) проводять безпосередньо у трубці, через яку проводили аспірацію повітря. Для цього до кінчика трубки, протилежного до входу повітря, приєднують ділильну лінійку, в якій міститься екстрагент. Нижній кінець трубки закривають тампоном із скловати. Десорбцію проводять 4-5 разів такими об'ємами екстрагента, маса яких втричі перевищує масу сорбенту в трубці. Екстракти збирають окремо в мірні циліндри і в кожному з них визначають концентрацію де сорбованих компонентів. Повнота вилучення залежить від тривалості контакту екстрагента з сорбентом, тобто від швидкості промивки сорбенту та загального об'єму екстрагента.

### **3.4 Технічні засоби контролю стану повітряного середовища**

Звичайно відбір дискретних (окремих) проб повітря для подальшого аналізу у хімічних лабораторіях дуже важливий і вони відіграють певну роль у системі спостереження за забрудненням атмосфери. Як правило, дискретні проби відбираються у сім, тринадцять і дев'ятнадцять годин доби. Але ці три виміри не завжди можуть дати повну картину про середньодобове забруднення атмосфери, адже, у проміжках цього часу можуть бути як більші, так і менші значення забруднень. Не можна встановити хід (коливання забруднень), тому на пунктах спостережень за забрудненням атмосферного повітря застосовують газові автоматичні аналізатори (газоаналізатори), які дозволяють ліквідувати недоліки у ручних методах відбору проб повітря.

За традицією, що склалася у вітчизняному приладобудуванні, засоби контролю газоподібних середовищ, у тому числі і атмосферного повітря, поділяються на:

- системи (комплекси);
- прилади;
- інші технічні засоби контролю забруднень (ТЗКЗ) повітряного басейну.

За особливостями повітряного середовища, що аналізується, технічні засоби контролю забруднень (ТЗКЗ) поділяються на:

- ТЗКЗ *атмосфери*;
- ТЗКЗ *повітря населених місць і житлових приміщень*;
- ТЗКЗ *повітря робочої зони і виробничих приміщень*;
- ТЗКЗ *викидів і газоповітряних сумішей*, що потрапляють в атмосферу.

У екоаналітичному контролі частіше всього застосовуються перші три типи засобів, тоді як четвертий тип відносять до технічного контролю виробничих процесів і викидів у атмосферу.

ТЗКЗ атмосфери також традиційно поділяють за ступенем їх автоматизації на:

– *автоматичні газоаналізатори і (або) сигналізатори і неавтоматизовані прилади* (ручні експресні газоаналізатори тощо).

Більшість неавтоматичних газоаналізаторів працюють на основі індикаторних трубок, напівкількісних експрес-тестів, індикаторних білетів, проб, папірців, плівок. Ці засоби більш доступні для громадського користування, адже вони дешеві і прості. Професійно вони використовуються для польового контролю «на місці» для попередніх виявлень забруднення довкілля. Поступово неавтоматичні газоаналізатори витісняються автоматичними.

Найбільш поширені у використанні ТЗКЗ поділяються на:

- промислові газоаналізатори – 40-60 %;
- аналізатори атмосферного повітря – 30-50 %;
- газоаналізатори транспортних викидів – 13-20 %;
- апаратура контролю пилу і диму – 13-20 %;
- інші – 4-5 %.

Аналізатори повітря в основному орієнтовані на контроль оксиду Сульфуру, оксиду Нітрогену, Меркурію, Озону, а також гідрогенсульфуру, амоніаку, вуглеводнів, пилу тощо. Крім цього, в дану групу входять засоби, які фіксують метеопараметри (температуру повітря, швидкість і напрям вітру, тиск, вологість).

Вітчизняні газоаналізатори транспортних викидів, як правило, в комплексі вимірюють оксид карбону (CO) (близько 100 %), діоксид карбону (CO<sub>2</sub>) (близько 30 %), оксиди нітрогену і сульфур (15 %).

Частіше використовують процедури лабораторного аналізу з використанням гостованих та інших офіційних методик виконання вимірювань.

При лабораторному екоаналітичному контролі повітря фонових районів і населених пунктів, а також контролі промислових викидів, в основному, використовується технологія контролю з розподіленими процедурами відбору проб і визначення концентрацій забрудників. При цьому реалізується не менше 130 методик виконання вимірювань кількості забруднюючих речовин такими засобами:

- фотометрами і спектрофотометрами;
- хроматографами;
- атомно-абсорбційними спектрометрами;
- потенціометричними приладами;
- флуориметрами, ін.

### **Питання для самоконтролю**

*1. У чому полягають особливості аналітичного контролю атмосферного повітря?*

*2. З яких етапів складається аналітичний контроль атмосферного повітря?*

*3. Які методи використовуються для відбору проб повітря?*

*4. Які характеристики враховують при санітарно-хімічному контролі токсичних домішок в повітрі?*

*5. Як визначається необхідний для аналізу об'єм атмосферного повітря?*

*6. Які методи десорбції використовують при підготовці проб повітря для аналізу?*

## **4 АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ҐРУНТІВ ТА ДОННИХ ВІДКЛАДІВ**

### **План**

- 4.1 Особливості аналітичного контролю ґрунтів та донних відкладів.
- 4.2 Відбір проб ґрунтів та донних відкладів.
- 4.3 Підготовка проб ґрунтів та донних відкладів до аналізу.
- 4.4 Основні етапи аналізу ґрунтів та донних відкладів.

### **4.1 Особливості аналітичного контролю ґрунтів та донних відкладів**

Хімічні інгредієнти, які входять по складу ґрунтів та донних відкладів, з точки зору їх аналітичного визначення можна поділити на три групи. До першої групи належать компоненти, які становлять основну мінеральну частину цих об'єктів, а також вуглець та азот органічних сполук. Для їх визначення тверду пробу треба повністю перевести у розчин. Другу групу інгредієнтів складають біологічно активні та доступні для рослин компоненти, які вилучають з ґрунтів та донних відкладів дією певних розчинників. До третьої групи входять неорганічні та органічні токсичні речовини, які є антропогенними забруднювачами ґрунтів. Для визначення цих сполук їх також переводять в розчинений стан обробкою спеціальними розчинниками. При цьому треба зважувати на те, що один і той же інгредієнт може одночасно входити до різних груп. Наприклад, певна частина іонів кальцію або іншого металу (мікроелемента) входить до складу практично нерозчинних у воді сполук, однак інша частина вступає в обмін з іншими іонами і переходить у розчин, тобто є біологічно активною формою. Через те спосіб підготовки та обробки проб ґрунтів та донних відкладів залежить від цілей аналізу і може призвести до одержання різних результатів при визначенні одного і того ж інгредієнта в певному об'єкті. Наприклад, валовий вміст багатьох хімічних інгредієнтів у ґрунтах та донних відкладах, як правило, перевищує вміст доступних для рослин форм цих інгредієнтів.

## **4.2 Відбір проб ґрунтів та донних відкладів**

На відміну від природних вод та повітря хімічний склад ґрунтів і донних відкладів є більш стабільним у часі і в просторі, особливо щодо вмісту в них основних компонентів немає потреби часто відбирати проби в багатьох місцях. Однак вміст у ґрунтах та донних відкладах доступних для рослин компонентів є більш лабільним і може значно змінюватись у часі і просторі, зокрема на різних ділянках поверхні та на різних глибинах. Тому для визначення цих компонентів проби відбирають з більшої кількості місць на поверхні та з різних глибин. Час відбору проб погоджують з етапами вегетації рослин.

Проби донних відкладів відбирають за допомогою спеціальних пристроїв – ґрунтовідбірників. Після відбору з них відділяють воду фільтруванням під вакуумом і висушують на повітрі, як ґрунти. Висушування сприяє припиненню мікробіологічних процесів, які призводять до зміни вмісту біогенних елементів та органічних сполук. Повітряно-сухі зразки можна легко просіювати крізь спеціальні сита при підготовці проби для аналізу. Сухі зразки можна також добре перемішувати з метою відбору середньої проби. Однак потрібно враховувати, що при висушуванні змінюються рН, гідролітична кислотність, вміст закисного заліза та доступних для рослин сполук азоту, фосфору тощо. Через те при спеціальних дослідженнях аналізують свіжий відібраний ґрунт або свіжі донні відклади.

## **4.3 Підготовка проб ґрунтів та донних відкладів до аналізу**

Повітряно-сухий ґрунт або донні відклади масою 600-750 г розміщують на чистому папері і вилучають з них корені рослин, каміння та інші включення. Великі грудки ґрунту розтирають у фарфоровій ступці і перемішують з основною масою.

*Середню пробу* готують до аналізу способом квартування. Для цього ретельно перемішану пробу розміщують на чистому папері у вигляді квадрата і шпателем ділять по діагоналі на чотири рівні частини. Дві протилежні частини

об'єднують і з них відбирають проби для аналізу, а інші дві висипають у коробку, закривають і зберігають для можливих повторних аналізів.

Щоб одержати однорідні зразки, середню пробу перед аналізом просіюють через сито з діаметром дірочок 0,25 мм. Частки, які залишилися на ситі, розтирають у ступці і знову просіюють. Просіювання через ґрунтові сита треба проводити з закритою кришкою і відкривати її не раніше ніж через 2-3 хв. після закінчення просіювання, для того щоб надати можливість осісти пилу і не втратити найбільш активну частину ґрунтів та донних відкладів – мулисту фракцію. Таку підготовку середньої проби виконують для проведення валового аналізу. При підготовці ґрунтів або донних відкладів для одержання витяжки досить просіяти пробу через сито з діаметром дірочок 1 мм.

Для відбору *лабораторної проби* просіяну середню пробу розмішують на аркуші чистого паперу, перемішують і розстеляють шаром завтовшки 1- 0,5 см. Потім ділять шпателем на малі квадрати і відбирають ложкою або шпателем з кожного квадрату невеликі порції зразка, ретельно перемішують. Для аналізу відбирають 5-10 г дрібно розтертої і дрібно перемішаної проби.

Існують також інші способи підготовки ґрунтів та донних відкладів для проведення лабораторних аналізів.

#### **4.4 Основні етапи аналізу ґрунтів та донних відкладів**

Аналіз ґрунтів та донних відкладів включає такі основні етапи: валовий аналіз, визначення катіонообмінної здатності, вмісту мікроелементів, рухомих форм саліцилової кислоти та полуторних оксидів, аналіз водної витяжки і визначення антропогенних забруднювачів.

*Валовий аналіз* включає комплекс визначень, які дають змогу встановити елементарний склад ґрунтів та донних відкладів, тобто загальний вміст в них хімічних елементів. До цієї групи показників входить також гігроскопічна вода.

Для встановлення валового складу визначають такі компоненти: гігроскопічну воду, склад мінеральної частини, який виражають вмістом  $\text{SiO}_2$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}_3$ , а також вуглець і азот органічних сполук. В карбонатних ґрунтах визначають  $\text{CO}_2$  карбонатів (неорганічний вуглець). Інтегральною характеристикою валового складу ґрунтів та донних відкладів є також втрата при прожарюванні (ВПП), яка характеризує сумарний вміст хімічно зв'язаної води, карбонатів та органічних сполук, що розкладаються при високій температурі.

Визначення гігроскопічної води, ВПП, вуглецю та азоту органічних сполук, загального азоту,  $\text{CO}_2$  карбонатів та мінеральної частини проводять з окремих наважок.

Калій та натрій визначають в окремих наважках ґрунтів або донних відкладів після їхнього розкладу та повного розчинення дією суміші фтористоводневої та сірчаної кислот.

*Катіонообмінна (поглинальна) здатність* ґрунтів та донних відкладів відіграє важливу роль у кореновому живленні рослин. Вона включає визначення обмінних катіонів, ємності поглинання, солонцюватості та кислотності.

Основні закономірності іонного обміну ґрунтів та донних відкладів такі:

- а) поглинений катіон можна витіснити іншим катіоном;
- б) катіонний обмін у розчинах мінеральних солей відбувається швидко і в еквівалентних кількостях;
- в) при підвищенні концентрації катіона-витіснювача збільшується кількість витіснених іонів, але не пропорційно концентрації іонів-витіснювачів;
- г) здатність ґрунтів (донних відкладів) поглинати різні катіони зростає в міру збільшення величини заряду катіона та його атомної маси.

з ґрунтів а донних відкладів меншу кількість обмінних катіонів, ніж солі амонію при однакових концентраційних умовах. Через те вміст обмінних катіонів визначають з використанням амонійних витяжок.

Результати визначення катіонообмінної (поглинальної) здатності ґрунтів та донних відкладів виражають у молях еквівалентів на 100г зразка. Доступні для споживання рослинам азот, фосфор та калій (NPK) характеризують забезпеченість ґрунтів та донних відкладів основними речовинами живлення рослин. В цю групу

входять іони  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , легкогідролізні азотомісткі органічні сполуки, водорозчинні фосфати та іони  $\text{K}^+$ . Інтенсивність споживання цих речовин рослинами залежить від багатьох факторів, серед яких головними є природа рослин – її біологічні особливості та фізіологічний стан, в якому вона перебуває на час відбору проб для аналізу. Через те одноразовий хімічний аналіз ґрунту або донних відкладів не дає можливості належною мірою характеризувати їх забезпечення поживними речовинами. Для цього треба проводити аналіз ґрунтів та донних відкладів, а також рослин протягом усього вегетаційного періоду.

Результати визначення NPK виражають у мг/100 г сухого зразка.

Групу *мікроелементів*, які найбільш часто визначають у ґрунтах та донних відкладах, складають такі біометали, як манган, мідь, цинк, кобальт, молібден, а також бор. Залежно від цілей дослідження аналіз проводять на загальний вміст мікроелементів після повного розчинення проби або на вміст рухомих, доступних для рослин форм елементів у кислотних або буферних витяжках.

*Рухомі форми саліцилової кислоти та полуторних оксидів* є важливими характеристиками геохімічних та біологічних процесів при утворенні ґрунтів різних типів. Рухомі форми силіцію та алюмінію визначають після обробки проб розчином  $\text{KOH}$ , а заліза – розчином оксалату амонію при  $\text{pH}=3$ .

Аналіз *водної витяжки* дає інформацію про вміст у ґрунтах водорозчинних речовин. У водних витяжках з ґрунтів визначають ті ж інгредієнти, що і в природних водах –  $\text{pH}$ , сольові компоненти, біогенні елементи, мікроелементи, вуглецю органічних сполук. Інколи визначають також перманганатну окислюваність. Результати аналізу водної витяжки виражають в ммольях еквіваленту на 100 г сухого продукту.

*Антропогенні забруднювачі* визначають у пробах ґрунтів, які відбираються в районах промислових, сільськогосподарських, комунально-побутових та транспортних джерел забруднення, донні відклади – в місцях скидання стічних, дренажних вод. Найбільш розповсюдженими антропогенними забруднювачами ґрунтів і донних відкладів є сполуки марганцю; міді, нікелю, цинку, хрому, свинцю і ртуті, сульфати, фосфати, нітрати і фториди, а також бензин, пестициди,

синтетичні поверхнево-активні речовини, добрива, якщо їх кількість перевищує агротехнічні норми. Останніми роками виникла потреба визначати в ґрунтах і донних відкладах радіонуклідів цезію, стронцію й інших елементів.

### **Питання для самоконтролю**

- 1. У чому полягають особливості аналітичного контролю ґрунтів та донних відкладів?*
- 2. З яких етапів складається аналітичний контроль ґрунтів?*
- 3. Які прилади використовуються при відборі проб донних відкладів?*
- 3. Які методи використовуються для підготовки проб ґрунтів та донних відкладів до аналізу?*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. К.: Либідь, 1996. 304 с.
2. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища : підруч. / Г.І. Гринь, В.І. Мохонько, О.В. Суворін та ін. – Сєверодонецьк : вид-во СНУ ім. В. Даля, 2019. – 420 с.
3. Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу в екологічних дослідженнях / Ломницька Я.Ф., Чабан Н.Ф. Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2009. 304 с.
4. Циганок Л.П. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П.Циганок, Т.О.Бубель, А.Б.Вишнікін, О.Ю.Вашкевич; За ред. проф. Л.П.Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014. - 252 с
5. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія: Навчальний посібник з теоретичних основ аналітичної хімії. -Львів: Видавн. центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2001. - 297 с.
6. Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Загальна гідрохімія. – К.: Либідь, 1994. – 384 с.
7. Скиба Г.В., Герасимчук О.Л, Корбут М.Б, Кірейцева Г.В. Аналітична хімія природного середовища: Навчально-методичний посібник для виконання лабораторних робіт та самостійної роботи студентів. Житомир: «Житомирська політехніка», 2022. – 164 с
8. Конспект лекцій з дисципліни «Аналітична хімія» для студентів спеціальностей 161 «Хімічні технології та інженерія», 162 «Біотехнології та біоінженерія», Кам'янське, для усіх форм навчання/ Укладач. Коваленко А.Л. - Кам'янське: ДДТУ, 2018. – 99 с.

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА»  
(для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня  
спеціальності 101 Екологія)  
(Електронне видання)

Укладач:  
В.І. МОХОНЬКО

Оригінал-макет *В.І. Мохонько*

Підписано до друку \_\_\_\_\_

Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Папір друкар. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. 3,75. Облік. - вид. арк. \_\_\_\_\_

Тираж \_\_\_\_\_ екз. Вид. № \_\_\_\_\_. Замов. № \_\_\_\_\_. Ціна договірна.

**Видавництво Східноукраїнського національного університету  
імені Володимира Даля**

Адреса видавництва: м. Київ, вул. Іоанна Павла II, 17

Телефон: +38 (050) 218 04 78, факс (064 52) 4 03 42

e-mail: [vidavnictvosnu.ua@gmail.com](mailto:vidavnictvosnu.ua@gmail.com).