

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

О. М. Крайнюков

КОНТАКТНІ МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Навчальний посібник

Харків – 2023

УДК 556.11:504.064

К 78

Рецензенти:

М. М. Мірошніченко – доктор біологічних наук, старший науковий співробітник, заступник директора з наукової роботи Національного наукового центру «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського»;

Д. А. Шабанов – доктор біологічних наук, професор кафедри зоології та екології тварин біологічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 17 від 31 жовтня 2022 року)*

Крайнюков О. М.

К 78

Контактні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища : навчальний посібник / О. М. Крайнюков. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2023. – 144 с.

Навчальний посібник створено з метою надання студентам знань з сучасних інструментальних методів досліджень. Зокрема надати студентам комплекс теоретичних знань та практичних навичок із принципів роботи дослідної апаратури; навчити самостійно використовувати методики кількісного вивчення хімічних та біологічних процесів, параметрів, що впливають на ці процеси; оволодіти вмінням працювати на сучасних приладах; показати взаємозв'язок аналітичних методів у екології з іншими дисциплінами фундаментального та професійно-орієнтованого напрямку; надати необхідну базу для подальшого самовдосконалення шляхом самостійної підготовки.

УДК 556.11:504.064

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2023

© Крайнюков О. М., 2023

© Пруднік Н. Є., макет обкладинки, 2023

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Термінологічний словник.....	6
Розділ 1 Аналітична хімія як наука. основні поняття.....	14
1.1 Коротка історія розвитку аналітичної хімії.....	15
1.2 Класифікація методів аналізу.....	19
1.3 Як досягти правильності аналізу.....	20
1.3.1 Порівняння з даними іншого методу.....	21
1.3.2 Порівняння з даними іншої лабораторії.....	21
1.3.3 Стандартні зразки.....	23
1.4 Польові методи. Пробовідбір зразків поверхневих і ґрунтових вод. Органолептичні показники.....	25
1.5 Особливості вибору місць пробовідбору в населених пунктах. Пробовідбір зразків ґрунту.....	32
1.6 Сучасні технічні засоби аналізу забруднення атмосфери.....	35
1.7 Сучасні засоби аналізу забруднення вод.....	39
1.8 Засоби екоаналітичного контролю ґрунтів.....	43
Контрольні питання до розділу 1.....	44
Розділ 2 Види, методи і засоби вимірювання. Метрологія в екологічній сфері.....	45
2.1 Сутність і завдання метрології.....	45
2.2 Похибки вимірювань. Характеристика якості вимірювань.....	48
2.3 Класифікація методів наукових досліджень.....	55
2.4 Вимірювання: основні поняття і характеристики.....	57
2.4.1 Забезпечення єдності вимірів.....	60
Контрольні питання до розділу 2.....	64
Розділ 3 Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища.....	66
3.1 Класифікація і характеристика основних методів спостереження.....	66
3.1.1 Хімічні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища.....	71
3.1.2 Фізико-хімічні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища.....	75
3.1.3 Фізичні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища.....	91
3.1.4 Біологічні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища.....	94
3.1.5 Основні методики біотестування для визначення токсичності води.....	102
Контрольні питання до розділу 3.....	113
Тестові завдання.....	116
Список використаних джерел.....	143

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука про визначення хімічного складу речовин і частково їх будови.

Використання методів аналітичної хімії дозволяє визначити, з яких компонентів складається аналізована речовина, в якій формі знаходяться компоненти в уже згадуваному об'єкті, а в деяких випадках стає можливим і встановлення просторового розташування компонентів.

Предметом аналітичної хімії є теорія і практика хімічного аналізу, які включають:

- рішення загальних питань аналізу, наприклад, розвиток теоретичних основ груп методів аналізу або окремих методів, визначення меж їх застосовності, розвиток метрологічних основ аналітичної хімії, методології автоматизації і математизації методів аналізу;

- розробку аналітичних методів;

- вирішення конкретних завдань аналізу, наприклад, створення аналітичної хімії пестицидів, розробка і розвиток аналітичної хімії продуктів нафтопереробки.

Хімічний аналіз є важливим засобом контролю сировини, проміжних і кінцевих продуктів виробництва в цілому ряді галузей промисловості: хімічної, металургійної, гірничодобувної, нафтопереробної, нафтохімічної, фармацевтичної, харчової.

Хімічний аналіз необхідний в медичній діагностиці, біотехнології, екологічній службі як головний засіб контролю забруднення навколишнього середовища. При цьому кожна галузь при постановці і вирішенні аналітичної задачі має свою специфіку.

Аналітична служба – це сервісна система, що забезпечує конкретний аналіз певних об'єктів з використанням арсеналу методів, рекомендованих аналітичною хімією.

Однак вказаний поділ на аналітичну хімію як науку і аналітичну сервісну службу, безумовно, не має абсолютно жорстких кордонів. З одного боку, аналітики-дослідники найчастіше розробляють і вдосконалюють свої методи для будь-якої певної групи об'єктів. З іншого боку, аналітикам-практикам при відсутності в літературі потрібних відомостей нерідко доводиться займатися науковими дослідженнями.

Навколишнє середовище включає в себе середовище проживання і виробничої діяльності людини. В умовах сучасної науково-технічної революції вплив людини на навколишнє середовище стає все більш відчутним. Формування хімічного складу атмосфери, природних вод і ґрунтів протікає не тільки за рахунок природних, а й антропогенних чинників внаслідок надходження забруднень і пов'язаних з ними хімічних перетворень. В резуль-

таті неконтрольованих викидів в біосферу великої кількості токсичних речовин відбувається перевищення її природних можливостей до самоочищення. Безпосереднім наслідком цього є забруднення поверхні суші, гідросфери та атмосфери, зростання вмісту токсичних елементів, таких як миш'як, свинець, кадмій, ртуть, селен і багатьох інших пріоритетних екотоксикантів. Різко зростає інтенсивність забруднення Світового океану, особливо нафтопродуктами, що утворюють на поверхні води плівку, яка утрудняє газо- і водообмін між океаном і атмосферою.

Для практичного вирішення оптимізації взаємодії навколишнього середовища і людського суспільства необхідні всебічні дослідження техногенних змін природного середовища на всіх рівнях (від місцевого до планетарного), вивчення ступеня стійкості природних ландшафтів по відношенню до впливу людини, оцінка їх здатності до саморегулювання і відновлення, прогнозування їх подальшої поведінки.

Вирішення цих завдань будується на наявності постійної достовірної інформації про склад об'єктів навколишнього середовища, одержуваної в результаті постійного аналітичного контролю за станом повітря, води, ґрунтів, біологічних об'єктів. Ця інформація повинна містити дані щодо ідентифікації шкідливих органічних і неорганічних компонентів, про їх кількісний вміст, а також форми, в якій вони присутні в атмосферних опадах, повітрі, ґрунті, річкових, озерних і морських водах, в донних відкладеннях, харчових продуктах, косметичних препаратах. Всю цю інформацію постачають аналітичні лабораторії різних систем і відомств. Звичайно, широке впровадження високоефективних заходів контролю за станом навколишнього середовища (води, повітря та ґрунту) не запобігає її забрудненню, але є основою для своєчасного виявлення окремого джерела забруднення та його локалізації, а систематичне накопичення і узагальнення аналітичних даних є основою для прогнозування і зміни режимів окремих водних басейнів або регіонів в залежності від різних факторів.

В аналітичній хімії широко використовуються такі розділи хімії, як вчення про хімічну рівновагу, хімічна кінетика, неорганічна, органічна, колоїдна хімія, електрохімія.

ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК

Автоматизована система контролювання поверхневих вод (АСК ПВ) – комплекс технічних засобів, що вимірюють у часі та просторі фізичні, хімічні й біологічні показники якості води, передають інформацію на центральний пункт управління і попереджають про порушення норм водокористування.

Адсорбент – твердий сорбент, який концентрує на своїй поверхні гази, пари або розчинені речовини.

Акредитація – процедура, за якої національний орган з акредитації документально засвідчує компетентність юридичної особи чи відповідного органу з оцінки відповідності виконувати певні види робіт (випробування, калібрування, сертифікацію, контроль).

Аналіз води – визначення фізичних, хімічних, біологічних, токсикологічних та інших властивостей і складу води.

Антагонізм – явище зменшення сукупного токсичного ефекту порівняно з сумою ефектів дії кожного з токсикантів.

Біоіндикація (*грец. bios – життя і лат. indico – вказую*) – оперативний моніторинг навколишнього середовища на основі спостережень за станом і поведінкою біологічних об'єктів (рослин, тварин).

Біологічне тестування води – експериментальне визначення токсичності води (водного середовища) за зміною певного показника життєдіяльності тест-об'єкта.

Вимірювання фізичних величин – багатоступеневий процес пізнання навколишнього середовища, його явищ, елементів окремо й у взаємодії, який полягає у відображенні вимірних величин їх значеннями шляхом експерименту та обчислень за допомогою спеціальних технічних засобів.

Властивості води – сукупність фізичних, хімічних, біохімічних, токсикологічних і інших характеристик води.

Вода зворотна – вода, що повертається за допомогою технічних споруд і засобів з господарської ланки круговороту води в його природні ланки у вигляді стічної, скидної і дренажної води.

Води поверхневі – води, які знаходяться на поверхні суші у вигляді різних водних об'єктів.

Водна екосистема – екологічна система водного об'єкта, в якій нерозривно поєднуються неживе середовище – абіотичні компоненти, та біота – біотичні компоненти (складний комплекс угруповань і популяцій рослин, тварин, мікроорганізмів).

Водний об'єкт – зосередження природних вод на поверхні суші чи в земній корі, яке має характерні форми поширення і риси гідрологічного режиму і належить до природних ланок круговороту води.

Водойма – накопичення води у безстічному або зі сповільненим стоком природному або штучному поглибленні суші.

Водокористування – використання водних об'єктів для задоволення потреб населення і різних галузей господарства.

Водотік – водний потік, який характеризується рухом води з вільною поверхнею під дією гідравлічного уклону.

Гостра летальна токсичність води – летальна токсичність води, зумовлена короткочасною дією токсиканта.

Гостра токсичність води – токсичність води, що виявляється внаслідок короткочасної дії токсиканта.

Гранично допустима концентрація речовини у воді (ГДК) – концентрація речовини у воді, вище якої вода непридатна для встановленого виду водокористування.

Ґрунти – природне утворення, верхній шар земної поверхні, основною властивістю якого є родючість; набуває нових ознак внаслідок взаємодії природних факторів ґрунтоутворення: клімату, рельєфу, рослинного і тваринного світу, ґрунтоутворюючих порід, часу.

Державна система забезпечення єдності вимірювань – комплекс встановлених стандартних правил, положень, норм, які визначають організацію і методику проведення робіт з оцінювання та забезпечення точності вимірів в усіх галузях господарства країни.

Державний еталон – офіційно затверджений первинний еталон, який забезпечує відтворення одиниці вимірювань і передавання її розміру іншим еталонам з найвищою у країні точністю (в окремих випадках може бути використаний спеціальний еталон).

Детектор – пристрій для реєстрації концентрації компонентів суміші на виході з колонки.

Діапазон реагування тест-об'єкта – унормований інтервал концентрацій еталонної речовини, у межах якого знаходиться вибране значення певної тест-реакції за встановлених умов експозиції. (Примітка. Діапазон реагування використовують для перевірки придатності тест-об'єкта до біотестування).

Діод (від грец. *dyn(amis)* – сила і (електр)од) – електрод у фотоелектропомножувачі, що володіє високим коефіцієнтом вторинної електронної емісії.

Добровільна сертифікація (самосертифікація) – сертифікація на відповідність вимогам, не віднесеним нормативними документами до обов'язкових, яка проводиться на добровільних засадах за ініціативою виробника, постачальника чи споживача продукції.

Донні відкладення – донні наноси та тверді частинки, що утворилися та осіли на дно водного об'єкта внаслідок фізико-хімічних і біохі-

мічних процесів, які відбуваються в ньому з речовинами як природного, так і техногенного походження.

Екологічна квалітологія (англ. *qualiti* – якість і лат. *logos* – вчення) – комплексна наука про вимірювання якісних параметрів об'єктів навколишнього природного середовища, товарів, продукції, послуг, систем екологічного менеджменту з метою управління ними.

Екологічна сертифікація підприємства – діяльність з підтвердження відповідності об'єкта сертифікації природоохоронним вимогам, встановленим діючим законодавством, державним стандартам та іншим нормативним документам, у т. ч. міжнародним та національним.

Екологічне маркування – нанесення на товари і продукцію спеціальної екологічної інформації у вигляді рисунків та тексту.

Екологічний стан поверхневих вод – характеристика абіотичних і біотичних компонентів води та донних відкладень, котрі властиві екосистемам певних водних об'єктів.

Елюат – вихідний з колонки потік рухомої фази з компонентами поділюваної суміші.

Елюент – рідина, флюїд або газ, що використовуються як рухома фаза.

Еталон – засіб вимірювальної техніки, що забезпечує відтворення і (або) зберігання одиниці вимірювань одного чи кількох значень, передавання розміру цієї одиниці іншим засобам вимірювальної техніки, і офіційно затверджений як еталон.

Еталонна речовина – стандартний хімічний реактив з певними фізико-хімічними властивостями, який використовують для встановлення похибки визначень токсичності води [водного середовища] і діапазону реагування тест-об'єкта.

Ефективна концентрація (ЕК) – концентрація токсиканта, яка спричиняє певну тест-реакцію за встановлених умов експозиції.

Єдність вимірювань – характеристика якості вимірювань, яка полягає в тому, що результати виражаються в законодавчо встановлених одиницях, розміри яких дорівнюють розмірам відтворених величин, а похибки результатів відомі із заданою імовірністю і не виходять за встановлені межі.

Забруднення вод – процес зміни складу і властивостей води у водному об'єкті в результаті надходження до нього забруднюючих речовин.

Засіб вимірювальної техніки – технічний засіб, який застосовується при вимірюваннях і має нормовані метрологічні характеристики.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія) – розділ молекулярної оптичної спектроскопії, який вивчає спектри поглинання та відбиття.

Іон – заряджена частинка речовини.

Кодекс ustalenoї практики (звід правил) – документ, що містить практичні правила, процедури проектування, виготовлення, монтажу, технічного обслуговування, експлуатації обладнання, конструкцій чи виробів.

Коливальні спектри – спектри, обумовлені квантовими переходами між коливальними рівнями енергії молекул.

Колонка – містить хроматографічний сорбент, виконує функцію розділення суміші на індивідуальні компоненти.

Комплексне оцінювання забрудненості поверхневих вод – інформація про забруднення або якість води, виражена за допомогою певних систем показників або обмеженої сукупності характеристик її складу і властивостей, які порівнюються з критеріями якості води чи нормами для певного виду водокористування або водоспоживання.

Контролювання якості води – перевіряння відповідності показників складу і властивостей води, встановлених у нормативах її якості.

Контроль якості води – перевірка відповідності контрольованих показників установленим нормам і вимогам.

Критерій токсичності – встановлене значення тест-реакції за певних умов експозиції, на підставі якого роблять висновок щодо токсичності води.

Концентрування – зменшення обсягу розчинника (зокрема води) з метою виявлення і аналізу присутніх у ньому інгредієнтів.

Летальна концентрація (ЛК) – концентрація токсиканта, яка спричиняє загибель певного відсотка тест-об'єкта за встановлених умов експозиції.

Летальна токсичність води – токсичність води, що призводить до загибелі водного організму.

Максимальна разова гранично допустима концентрація (ГДК м. р.) – основна характеристика небезпечності шкідливої речовини, яка встановлюється для попередження рефлекторних реакцій у людини (відчуття запаху, світлової чутливості, біоелектричної активності головного мозку) при короткотривалому впливі атмосферних домішок.

Мас-спектр – залежність інтенсивності іонного сигналу від m/z (графік або таблиця).

Мас-спектрометр – прилад для отримання мас-спектра.

Мас-спектрометрія – метод дослідження речовини за допомогою розділення іонів за відношенням маси до заряду (m/z).

Менеджмент якості – напрями діяльності (функції загального управління), які визначають політику в галузі якості, мету і відповідальність, а також реалізують їх за допомогою таких засобів, як планування якості, керування якістю, забезпечення якості та поліпшення якості в межах системи якості.

Метод вимірювань – сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки та принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

Метрологія (грец. *metron* – міра і *logos* – слово, вчення) – наука про вимірювання, яка вивчає теоретичні і практичні аспекти вимірювань як способу пізнання у всіх галузях науки і техніки.

Міра – засіб вимірювань у вигляді певного матеріального об'єкта або влаштування, призначеного для відтворення величини одного або кількох розмірів, значення яких відомі з необхідною для вимірів точністю (наприклад, кінцеві міри довжини, гирі, вимірювальні колби).

Нерухома фаза – тверда фаза або рідина, зв'язана з інертним носієм, в адсорбційній хроматографії – сорбент.

Нормативний документ – документ, що містить правила, загальні принципи, характеристики, які стосуються визначених видів діяльності або їх результатів.

Норми якості води – встановлені значення показників складу властивостей води за видами її використання.

Обертальні спектри – молекулярні спектри, обумовлені квантовими переходами між дискретними обертальними станами молекул.

Обов'язкова сертифікація – сертифікація на відповідність вимогам, які віднесені нормативними документами до обов'язкових для виконання.

Орбіталь (від лат. *orbita* – шлях, колія) – хвильова функція, що описує стан одного електрона в атомі, молекулі, квантовій системі.

Перевірка якості (аудит якості) – систематичний і незалежний аналіз, який дає змогу визначити відповідність діяльності з якості та її наслідків запланованим заходам та ефективність їх запровадження.

Підтвердження відповідності – діяльність, наслідком якої є гарантування того, що продукція, процеси, системи менеджменту якості, системи екологічного менеджменту, персонал відповідають встановленим законодавством вимогам.

Повірка засобів вимірювання – сукупність дій, що виконуються для визначення і оцінки похибки засобів вимірювання з метою встановлення відповідності характеристик точності регламентованим значенням і придатності засобу вимірювання для використання.

Показник життєдіяльності водного організму – морфологічна, фізіологічна, біохімічна чи інша характеристика стану водного організму.

Показник токсичності – показник життєдіяльності водного організму, за яким оцінюють токсичність води (водного середовища).

Похибка вимірювання – відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної величини.

Пункт спостережень – місце, в якому проводиться комплекс робіт для отримання даних щодо складу та властивостей води.

Середньодобова гранично допустима концентрація (ГДК с. д.) – характеристика небезпечності шкідливої речовини, встановлена для попе-

редження загальнотоксичного, канцерогенного, мутагенного та інших впливів речовин на організм людини.

Середня летальна концентрація (ЛК₅₀) – летальна концентрація токсиканта, за якої гине 50 % тест-об'єкта.

Сертифікація (франц. *certificat*, від лат. *certus* – правильний і *сiо* – роблю) – встановлення і документальне підтвердження того, що певний об'єкт (продукт виробництва, технологічний процес тощо) цілковито відповідає визначеним параметрам щодо його якості.

Сертифікація на відповідність – дія з метою підтвердження через сертифікат відповідності або знак відповідності, що виріб чи послуга відповідають певним стандартам або технічним умовам.

Синергізм – явище збільшення сукупного токсичного ефекту порівняно з сумою ефектів дії кожного з токсикантів.

Система одиниць – сукупність незалежних і похідних одиниць, яка охоплює всі або деякі складові вимірів, створена у такий спосіб, що співвідношення між одиницями визначаються рівняннями залежності, за винятком відношень між одиницями, які вибрані незалежними.

Система сертифікації – система, яка діє за певними правилами, процедурами для проведення сертифікації відповідності.

Склад води – сукупність домішок у воді мінеральних і органічних речовин в іонному, молекулярному, комплексному, колоїдному і завислому стані, а також її ізотопний склад.

Сорбент – тверда речовина, рідина або їх суміші, що здатні поглинати або утримувати гази, пари або розчинені речовини і використовуються в хроматографії в якості нерухомої фази.

Сорбіт – речовина, яка утримувалась сорбентом (у хроматографії – компонент поділюваної суміші).

Спектроскопія (від лат. *Spectrum* – образ, уявлення і грец. *skopeo* – дивлюся) – розділ фізики, що вивчає спектри електромагнітного випромінювання.

Стандарт – документ, що встановлює для загального і багаторазового застосування правила, загальні принципи або характеристики, які стосуються діяльності чи її результатів, з метою досягнення оптимального ступеня впорядкованості у певній галузі, розроблений у встановленому порядку на основі консенсусу (згідно із Законом України «Про стандартизацію»).

Стандартизація (англ. *standard* – норма, зразок, мірило) – діяльність, спрямована на досягнення оптимального ступеня впорядкування у певній галузі шляхом встановлення положень для загального і багатократного використання стосовно реально існуючих або перспективних завдань.

Створ – умовний поперечний перетин водного об'єкта, в якому проводиться комплекс робіт для отримання даних щодо складу та властивостей води.

Сукупний токсичний ефект – токсичний ефект дії кількох токсикантів.

Речовина – форма матерії, яка складається з ядер і електронів.

Рівень токсичності води – кількісна характеристика токсичності води, визначувана через мінімальну кратність розбавлення, за якою токсичність води вже не виявляється.

Тест-об'єкт – чутливий(і) до дії токсикантів організм(и), спеціально підготовлений(і) за лабораторних умов до біотестування.

Тест-реакція – зміна вибраного показника життєдіяльності тест-об'єкта під впливом токсиканта.

Технічна документація на продукцію – сукупність документів, необхідна і достатня для безпосереднього використання на кожній стадії життєвого циклу продукції (під яким розуміють шлях, який проходить певна продукція від її виготовлення, реалізації, експлуатації та утилізації).

Технічні умови – документ, що встановлює технічні вимоги, яким повинні відповідати продукція, процеси чи послуги.

Токсикант – речовина, здатна за певної концентрації призводити до патологічних змін в організмі або до його загибелі.

Токсикологія води – розділ токсикології, який вивчає токсичні властивості водного середовища та вплив його на водні організми.

Токсичність води (водного середовища) – зумовлена наявністю токсикантів властивість води [водного середовища], що характеризує її [його] здатність порушувати життєдіяльність водних організмів.

Токсичний ефект – результат впливу токсиканта на водний організм.

Ультрафіолетова спектроскопія (УФ-спектроскопія) – розділ оптичної спектроскопії, що включає одержання, дослідження і застосування спектрів випромінювання, поглинання та відображення в ультрафіолетовій ділянці, тобто в діапазоні довжин хвиль 10-400 нм (хвильових чисел $2,5 \cdot 10^4 - 10^6 \text{ см}^{-1}$).

Фізична величина – властивість, спільна в якісному аспекті для багатьох фізичних об'єктів, але різна, індивідуальна для кожного – в кількісному.

Хроматограма – результат реєстрування залежності концентрації компонентів на виході з колонки від часу.

Хроматограф – прилад для проведення хроматографії.

Хроматографія – метод розділення сумішей речовин або частинок, заснований на відмінностях у швидкостях їх переміщення в системі незмішуваних і рухомих відносно один одного фаз.

Хронічна токсичність води – токсичність води, що виявляється внаслідок тривалої (понад 96 год) дії токсиканта.

Чутливість водного організму – здатність водного організму реагувати на дію різних чинників, у тому числі токсикантів.

Якість води – характеристика складу і властивостей води, яка визначає її придатність для конкретних видів водокористування чи водоспоживання.

Якість життя – інтегральна характеристика сукупності видів, форм, сфер життєдіяльності людей певного суспільства, зумовлена рівнем його виробництва, екологічної безпеки, доступності соціальних, духовних благ, економічних відносин, системи цінностей.

РОЗДІЛ 1 _____

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ЯК НАУКА. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

У вирішенні найбільших загальнолюдських проблем (проблема сировини, продовольства, атомної енергетики, космонавтики, напівпровідникової та лазерної техніки) провідне місце належить аналітичній хімії.

Основою екологічного моніторингу є сукупність різних хімічних наук, кожна з яких потребує результатів хімічного аналізу, оскільки хімічне забруднення – основний фактор несприятливого антропогенного впливу на природу. Метою аналітичної хімії стає визначення концентрації забруднюючих речовин в різних природних об'єктах. Ними є природні і стічні води різного складу, донні відкладення, атмосферні опади, повітря, ґрунту, біологічні об'єкти тощо.

Система контролю дає можливість вчасно виявити шкідливі домішки і локалізувати джерело забруднення. Ось чому роль аналітичної хімії в охороні навколишнього середовища набуває все більшого значення.

Аналітична хімія – наука про способи ідентифікації хімічних сполук, про принципи і методи визначення хімічного складу речовин і їх структури.

Особливої актуальності аналітична хімія набула в даний час, оскільки основним фактором несприятливого антропогенного впливу на природу є хімічне забруднення.

Визначення концентрації забруднюючих речовин в різних природних об'єктах стає найважливішим завданням. Знання основ аналітичної хімії однаково необхідно сучасному студенту, інженеру, викладачеві, підприємцю.

Хімічний аналіз – це отримання досвідченим шляхом даних про склад і властивості об'єктів.

Вперше це поняття науково обґрунтував Р. Бойль в книзі «Хімік-скептик» (1661 р.) і ввів термін «аналіз».

Аналітична хімія базується на знаннях, отриманих при вивченні курсів неорганічної, органічної, фізичної хімії, фізики та математики.

Мета вивчення аналітичної хімії – освоєння сучасних методів аналізу речовин і їх застосування для вирішення господарських завдань. Ретельний і постійний контроль виробництва і об'єктів навколишнього середовища заснований на досягненнях аналітичної хімії.

1.1 Коротка історія розвитку аналітичної хімії

Історія розвитку аналітичної хімії невіддільна від історії розвитку хімії та хімічної промисловості. Окремі прийоми і методи хімічного аналізу були відомі з глибокої давнини (розпізнавання речовин за кольором, запахом, смаком, твердістю). У IX–X ст. на Русі користувалися так званим «пробірним аналізом» (визначення чистоти золота, срібла і руд). При цьому якісний аналіз (визначення якісного складу) завжди передував кількісному аналізу (визначення кількісного співвідношення компонентів).

Засновником якісного аналізу вважають англійського вченого Роберта Бойля, який вперше описав методи виявлення SO_4^{2-} і Cl^- -іонів за допомогою Ba_2^+ і Ag^+ -іонів, а також застосував органічні барвники в якості індикаторів (лакмус). Однак аналітична хімія почала формуватися в науку після відкриття М. В. Ломоносовим закону збереження ваги речовин при хімічних реакціях і застосування ваг в хімічній практиці. Таким чином, М. В. Ломоносов – основоположник кількісного аналізу.

Сучасник Ломоносова академік Т. Є. Ловіц встановив взаємозв'язок між формою кристалів і їх хімічним складом: «мікрокристалоскопічний аналіз».

Переломним етапом у розвитку аналітичної хімії, в становленні її як науки було відкриття періодичного закону Д. І. Менделєєвим (1869 р.). Праці Д. І. Менделєєва склали теоретичний фундамент методів аналітичної хімії і визначили основний напрямок її розвитку.

У 1871 р. вийшло перше керівництво по якісному і кількісному аналізу Н. А. Меншуткіна «Аналітична хімія». Аналітична хімія створювалася працями вчених багатьох країн.

Тривалий час в аналітичній хімії панували так звані «класичні» методи аналізу. Аналіз розглядався як «мистецтво» і різко залежав від «рук» експериментатора. Технічний прогрес вимагав швидших, простих методів аналізу. В даний час більшість масових хімічних аналізів виконується за допомогою напівавтоматичних і автоматичних приладів.

При цьому ціна обладнання окупається його високою ефективністю.

В даний час необхідно застосовувати потужні, інформативні та чутливі методи аналізу, щоб контролювати концентрації забруднювачів, менші ГДК. Справді, що означає нормативна «відсутність компонента»? Може бути, його концентрація настільки мала, що традиційним способом її не вдається визначити, але зробити це все одно потрібно. **Дійсно, охорона навколишнього середовища – виклик аналітичної хімії.** Принципово важливо, щоб межа виявлення забруднюючих речовин аналітичними методами була не нижче 0,5 ГДК.

На всіх стадіях будь-якого виробництва здійснюється технічний контроль, тобто проводяться роботи з контролю якості продукції в ході

технологічного процесу з метою запобігання браку і забезпечення випуску продукції, яка відповідає ТУ У і ДСТУ.

Технічний аналіз ділиться на загальний – аналіз речовин, що зустрічаються на всіх підприємствах (H_2O , паливо, мастильні матеріали), та спеціальний – аналіз речовин, що зустрічаються тільки на даному підприємстві (сировина, напівпродукти, відходи виробництва, кінцевий продукт).

З цією метою щодня тисячі хіміків-аналітиків виконують мільйони аналізів відповідно до нормативних вимог.

Методика аналізу – докладний опис виконання аналітичних реакцій із зазначенням умов їх виконання. Основним завданням при цьому є оволодіння практичними навичками експерименту і сутністю аналітичних реакцій.

Методи аналітичної хімії засновані на різних принципах.

Стадії аналізу. Рішення аналітичних задач включає декілька стадій.

Постановка задачі. Ця суттєва на перший погляд стадія насправді дуже важлива. Припустимо, потрібно визначити кількість ртуті у водоймі. А що саме мається на увазі під словом «ртуть»? Це може бути вся ртуть, незалежно від конкретної хімічної форми, або всі органічні сполуки ртуті (наприклад, диметилртуть), або всі її неорганічні сполуки, або вся ртуть певною мірою окислення, або ідентифікація всіх ртутьвмісних сполук і визначення їх кількості. Аналогічним чином йде справа і з «водоймищем». Чи слід обмежити визначення тільки на розчиненій ртуті або розглянути зважені у воді тверді частинки, мул на дні водоймища? Потрібно врахувати і тривалість аналізу: чи достатньо одиничне визначення, чи потрібно розрахувати середню величину з результатів декількох вимірювань, зроблених протягом одного дня, а може бути, і цілого року. Відповіді на ці питання визначають характер всього аналізу.

Вибір методу. Метод аналізу вибирають виходячи з поставленого завдання, розмірів об'єкта і зразка, вмісту визначених речовин, наявності домішок, необхідної точності результатів і наявного обладнання; враховують також можливу тривалість і вартість аналізу. Розглянемо, наприклад, два випадки визначення свинцю. У першому – за результатами аналізу встановлюють вартість переробки руди, яка залежить від вмісту свинцю. Є великий зразок, концентрація свинцю в ньому висока, відповідь треба мати точну. У другому випадку потрібно визначити забруднений свинцем метал, з якого виготовлена старовинна монета. Вміст свинцю низький, потрібна лише приблизна його оцінка, в ході аналізу сама монета не повинна постраждати. Зрозуміло, що ці випадки вимагають різного підходу. Для аналізу зразка руди можна застосувати такі методи, як гравіметрія або титрування. Для монети потрібно інший, щадний (неруйнівний) метод, наприклад флуоресценція в рентгенівських променях.

Відбір зразка. Для різних аналітичних методів потрібні, звичайно, і різні за величиною зразки – в кількості від нанограмів ($1 \text{ нг} = 10^{-9} \text{ г}$) до декількох грамів. Навряд чи можливо цілком проаналізувати об'єкт, який важить набагато більше, ніж вимагає обрана для аналізу методика. У цих випадках відбирають зразок, або пробу, речовини. Ця проба повинна бути репрезентативною, тобто адекватною всьому об'єкту або тій його частині, яка представляє найбільший інтерес. У наведеному вище прикладі з ртуттю у водоймищі постановка задачі визначає і спосіб відбору проби.

Підготовка зразка до аналізу. Якщо кількісні вимірювання проводять в розчині, зразок розчиняють у відповідному розчиннику; при цьому концентрацію зразка підбирають так, щоб вона перебувала в межах застосовності методу. Іноді доводиться виділяти визначувану речовину з суміші, оскільки багато методів аналізу неспецифічні і навіть неселективні. **Специфічним називають метод**, за допомогою якого визначається тільки конкретна речовина, а **селективним** – кращий для даної речовини метод, користуючись яким можна визначати і інші речовини. Специфічних методів дуже мало, селективних – значно більше. Наприклад, високо-селективні мас-спектрометрія та імунологічний аналіз.

Вимірювання. Щоб визначити кількість аналізованої речовини або її склад, вимірюють будь-яку її фізичну величину: кількість речовини, витраченої або тієї, що утворюється в результаті хімічної реакції; швидкість реакції; інтенсивність поглинання, випускнення або розсіювання світла; струм, що виникає в ході окислювально-відновних процесів; кількість тепла, що виділяється. Знаючи зв'язок між результатами вимірювань і тими величинами, які цікавлять дослідника, а також порівнявши ці результати з відповідними стандартами, встановлюють кількість речовини, що визначається, або її склад.

Інтерпретація результатів. Коли результати вже отримані, може виникнути ряд питань: чи вирішена поставлена задача? Як проводити подальші дослідження? Не виключено, що для отримання більш точних результатів потрібно вдосконалити методику аналізу.

Градувальна залежність. Це графічна залежність, що пов'язує концентрацію речовини, що визначається, з тим параметром, який вимірюється в ході аналізу (оптичною щільністю, інтенсивністю флуоресценції, електродним потенціалом, швидкістю реакції). Масштаб координатних осей – лінійний або логарифмічний – вибирається залежно від конкретного експерименту. Логарифмічні осі використовують, зокрема, при зміні концентрації в широких межах. Якщо потрібні більш точні результати, переважні лінійні осі і вузькі інтервали концентрації. Для побудови робочої кривої спочатку готують стандартні зразки відомої концентрації. Потім для кожного з них вимірюють той чи інший параметр і відкладають його

значення у вигляді точки проти відповідної концентрації. По точках проводять плавну криву, на яку точки лягають найкращим чином. Для цього використовують будь-яку відповідну математичну функцію або емпіричну залежність. Потім вимірюють той же параметр для досліджуваного зразка і по градувальній залежності визначають його концентрацію. У кожного методу є свої робочий діапазон, чутливість, фон, поріг виявлення.

Робочий діапазон – це діапазон концентрацій, в межах якого може бути застосована дана методика. Лінійна ділянка кривої відповідає області концентрацій, в якій результати найбільш надійні. При близьких до граничних високих і низьких концентраціях градувальна залежність зазвичай стає нелінійною. Це обумовлено обмеженими можливостями використовуваних методів аналізу і обладнання. Якщо концентрація речовини, що визначається, потрапляє в нелінійну область високих значень, то зразок слід розбавити і аналіз повторити.

Чутливість методу характеризується величиною зміни вимірюваного параметра при даній зміні концентрації. Вона дорівнює кутовому коефіцієнту (тангенсу кута нахилу) градувальної залежності. Як правило, чим вище чутливість, тим надійніше результати і тим нижче поріг виявлення.

Результат вимірювання часто включає складову, не пов'язану з обумовленою речовиною, – її називають фоном. Наявність фону може бути пов'язана з особливостями обладнання або впливом матриці, в яку включений зразок. Щоб оцінити величину фону, проводять контрольний дослід. Для цього готують контрольний зразок, в якому немає речовини, що визначається, а є тільки всі сторонні домішки, наявні в матриці, а також реагенти, що додаються в процесі аналізу. Контрольний зразок піддають тій же аналітичній процедурі, що і речовину, яка визначається. Значення вимірюваного параметра для цього контрольного зразку вважають рівним фону.

Поріг виявлення – це найменша концентрація речовини, що виявляється, при якій сигнал помітно відрізняється від фону. Величина порога виявлення залежить від чутливості і точності методу: чим вони вищі, тим нижче мінімальні концентрації, що визначаються. Хіміки-аналітики систематично розробляють способи вимірювання все більш низьких концентрацій. Сьогодні для багатьох методів аналізу поріг виявлення складає 10^{-6} - 10^{-9} М, а деякі недавно розроблені методи дозволяють вимірювати концентрації (нижче 10^{-12} М), виявляти речовини в абсолютних кількостях менше 10^{-18} молей (приблизно кілька сотень тисяч молекул) і навіть спостерігати окремі атоми. Одне із завдань, які постійно доводиться вирішувати в аналітичній хімії, – вдосконалення методів, що дозволяє працювати з усе більш дрібними зразками. Ті методи, для яких колись були потрібні мілілітрові кількості, тепер обходяться мікролітрами, а деякі – і десятками піколітрів.

1.2 Класифікація методів аналізу

1. По об'єктах аналізу: неорганічний і органічний.

2. За метою: якісний і кількісний.

Кількісний аналіз дозволяє встановити кількісні співвідношення складових частин даної сполуки або суміші речовин. На відміну від якісного аналізу кількісний аналіз дає можливість визначити вміст окремих компонентів аналізованої речовини або загальний вміст речовини, що визначається в досліджуваному об'єкті.

Методи якісного та кількісного аналізу, що дозволяють визначити в згадуваній речовині вміст окремих елементів, називають **елементним аналізом**; функціональних груп – **функціональним аналізом**; індивідуальних хімічних сполук, що характеризуються певною молекулярною масою, – **молекулярним аналізом**.

Сукупність різноманітних хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів розділення і визначення окремих структурних (фазових) складових гетерогенних систем, що розрізняються за властивостями і фізичною будовою та обмежених один від одного поверхнями розділу, називають **фазовим аналізом**.

3. За способом виконання: хімічні, фізичні та фізико-хімічні (інструментальні) методи.

4. За масою проби: макро- ($\gg 0,10\text{г}$), полумікро- ($0,10 - 0,01\text{ г}$), мікро- ($0,01 - 10^{-6}\text{ г}$), ультрамікроаналіз ($<10^{-6}\text{ г}$).

В основі аналітичних методів – отримання і вимірювання аналітичного сигналу, тобто будь-який прояв хімічних і фізичних властивостей речовини в результаті протікання хімічної реакції.

Аналітичні реакції можна проводити «сухим» і «мокрим» шляхом.

Приклади реакцій, що проводяться «сухим» шляхом: реакції фарбування полум'я (Na^+ – жовтий; Sr^{2+} – червоний; Ba^{2+} – зелений; K^+ – фіолетовий; Pb^{3+} – зелений, In^+ – синій та ін.); при сплаву $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ і Co_2^+ , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ і Ni_2^+ , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ і Cr_3^+ утворюються «перли» бури різного забарвлення.

Найчастіше аналітичні реакції проводять в розчинах. Аналізований об'єкт (індивідуальна речовина або суміш речовин) може знаходитися в будь-якому агрегатному стані (твердому, рідкому, газоподібному). Об'єкт для аналізу називається зразком, або пробой. Один і той же елемент в зразку може перебувати в різних хімічних формах. Залежно від мети і завдання аналізу після переведення в розчин проби проводять **елементний аналіз** (визначення загального вмісту сірки) або **фазовий аналіз** (визначення вмісту сірки в кожній фазі або в її окремих хімічних формах).

Виконуючи ту чи іншу аналітичну реакцію, необхідно строго дотримуватися певних умов її протікання (температура, рН розчину, концент-

рація) з тим, щоб вона протікала швидко і мала досить низьку межу виявлення.

1. Групові реакції: один і той же реактив реагує з групою іонів, даючи однаковий сигнал.
2. Вибірчі (селективні) реакції.
3. Реакції комплексоутворення використовуються для цілей маскування іонів, що заважають.

1.3 Як досягти правильності аналізу

Після оптимізації відтворюваності методики слід оцінити її правильність. Це можна зробити шляхом порівняння результатів аналізу одного і того ж зразка, отриманого в різних лабораторіях або шляхом аналізу стандартного зразка відповідного складу. Можлива і участь в міжлабораторному експерименті з використанням різних методів аналізу. Аналітик повинен добре розуміти, що правильність оцінити неможливо, не вдаючись до порівняння з незалежними даними. При цьому навіть так звані арбітражні методи можуть містити систематичні «похибки». Правильність забезпечує можливість зіставлення результатів, отриманих в різних лабораторіях.

Згідно з новим визначенням ISO, точність включає в себе правильність і відтворюваність. Відтворюваність результатів забезпечується використанням системи забезпечення якості і перевірених методик аналізу. Правильність є базою для зіставлення результатів, отриманих в різний час і в різних лабораторіях.

Типовим випадком, коли необхідні правильні (і точні в цілому) результати, є моніторинг стану навколишнього середовища. Наприклад, постанови про скорочення шкідливих викидів можуть мати вимірні наслідки тільки після значного часу. Щоб їх виявити, потрібно застосування дуже точних методик протягом тривалого періоду. Багато дослідників вважали, що для виявлення повільних тенденцій і, тим самим, демонстрації ефективності вжитих заходів досить лише гарної відтворюваності. Однак вони не врахували, що обладнання і методологія вимірювань постійно вдосконалюються, а для забезпечення високої відтворюваності протягом тривалого часу потрібна сталість системи вимірювань. Крім того, якщо результати не досить точні, неможливо порівнювати дані, отримані різними дослідниками світу. Подібні проблеми виникають і в сфері торгівлі – наприклад, коли необхідно засвідчити якість експортованої продукції шляхом вимірювання – їх характеристик. Відмінності в даних, отриманих виробниками і споживачами, можуть привести до серйозних комерційних конфліктів. І в медицині, де результати клінічних аналізів є основою правильного діагнозу, крім довгострокової відтворюваності, потрібна і правильність – особливо якщо пацієнт змінює лікувальний заклад.

Існують три способи встановлення правильності результатів:

- порівняння з даними, отриманими іншим методом;
- порівняння з даними іншої лабораторії;
- аналіз стандартних зразків.

1.3.1 Порівняння з даними іншого методу

Для кожного методу характерні свої типові джерела похибок. Наприклад, для спектроскопічних методів елементного аналізу джерелом похибки може бути операція кислотного розкладання (окислення) матриці зразка. Однак в інструментальному нейтронно-активаційному аналізі ця операція відсутня, тому цей метод можна використовувати для контролю методик, що включають розкладання проби.

Якщо дані, отримані двома методами, добре узгоджуються, це може свідчити про правильність обох результатів. При цьому чим сильніше розрізняються між собою окремі стадії відповідних методик, тим більше підстав для такого висновку. Якщо ж методики на якійсь стадії схожі, то можна не помітити однакової систематичної похибки, обумовленої цією загальною стадією. Результати порівняння можна вважати достовірними тільки тоді, коли дані отримані за допомогою двох різних методик під однаково суворим лабораторним контролем. Якщо кваліфікація лаборантів в області методу, використовуваного для порівняння, недостатня, то це може привести до неправильних висновків або навіть послужити джерелом додаткових похибок. Тому для перевірки правильності порівняльний аналіз двома методами важко провести силами однієї лабораторії; це робиться рідко. Ефективним засобом може слугувати лише порівняння з даними іншої лабораторії – в тому числі і для довготривалого контролю характеристик методики, а також при постановці в лабораторії нового методу. В останньому випадку для заключної перевірки правильності необхідно або використання стандартних зразків, або міжлабораторний експеримент.

1.3.2 Порівняння з даними іншої лабораторії

Найпростіший спосіб поліпшення якості роботи лабораторії – участь в міжлабораторному експерименті. Міжлабораторний експеримент складається з серії практичних робіт, в ході яких усі учасники лабораторії повинні визначити один або кілька компонентів в одному і тому ж зразку, приготованому організаторами. Після закінчення експерименту його результати надаються всім учасникам. Міжлабораторні експерименти проводять для різних цілей: оцінки характеристик методики (наприклад, для її подальшої стандартизації), вивчення нової або важкої області хімічного аналізу, атестації стандартних зразків.

Міжлабораторний експеримент – це дослідження, в ході якого в декількох лабораторіях аналізують один або кілька однорідних зразків в певних умовах. Результати дослідження узагальнюються в єдиному звіті.

Оцінка характеристик лабораторії – це міжлабораторний експеримент, що включає один або кілька аналізів одного або декількох зразків, які виконуються в ряді лабораторій по одній і тій же методиці, запропонованій або використовуваній в одній із лабораторій, що беруть участь у експерименті. Результати, отримані в цій лабораторії, зіставляються з результатами, отриманими в інших лабораторіях, або з відомим (дійсним) вмістом. Метою дослідження, як правило, слугує оцінка або поліпшення аналітичних характеристик лабораторії. Для дослідження, присвяченого оцінці кваліфікації лабораторії (або окремого аналітика), використовують також термін «кваліфікаційні випробування».

Оцінка характеристик методики – це міжлабораторний експеримент, в ході якого кожна лабораторія аналізує серію ідентичних зразків за допомогою однієї і тієї ж методики за єдиною схемою. Результати використовуються для оцінки характеристик методики – в першу чергу внутрішньо міжлабораторної відтворюваності, а при необхідності і інших: систематичної похибки, чутливості, межі виявлення, а також інших параметрів, використовуваних для внутрішньолабораторного контролю якості.

Дослідження з метою атестації зразка – це міжлабораторний експеримент, результатом якого є дійсне («справжнє») значення концентрації компонента в досліджуваному зразку (або інша його характеристика), що приводиться, як правило, з оцінкою його невизначеності.

Міжлабораторний експеримент по оцінці характеристик лабораторії дозволяє його учасникам оцінити характеристики своїх лабораторій шляхом порівняння власних результатів з результатами, отриманими іншими, можливо, більш кваліфікованими, аналітиками. Часто різні учасники використовують різні методи. Це дозволяє виявити у власній методиці невідомі джерела систематичних похибок. Відповідним чином організований експеримент дозволяє продемонструвати правильність результатів, одержуваних в лабораторії. Можливість цього залежить від трьох основних чинників:

- зацікавленості співробітників та організації самої лабораторії;
- зацікавленості інших учасників експерименту;
- організації експерименту в цілому.

Остання обставина найбільш важлива і потребує від організаторів широкої ерудиції в багатьох областях. Вони повинні показати свою здатність організувати експеримент так, щоб всі учасники були впевнені в тому, що отримають цікаву для них інформацію, а саме точні характеристики. Основні вимоги до експериментів по оцінці характеристик лабораторій в рівній мірі відносяться і до всіх інших видів міжлабораторних експериментів.

1.3.3 Стандартні зразки

Зразок порівняння – це однорідний матеріал або речовина, одна або кілька характеристик якого встановлені досить надійно для того, щоб використовувати їх для градування, контролю вимірювальних процедур і визначення характеристик інших матеріалів.

Стандартний зразок – це зразок порівняння, для якого одна або кілька характеристик засвідчені відповідно до офіційної процедури, про що є відповідний документ (атестат). Процедура атестації забезпечує простежуваність зразка в одиницях СІ, в яких виражена відповідна характеристика. Кожне атестоване значення супроводжується вказівкою його невизначеності при зазначеній довірчій ймовірності.

Аналіз стандартних зразків є найпростішим способом досягнення правильності. Стандартні зразки, що поставляються надійними виробниками, слугує засобом, що пов'язує воедино результати аналітиків усього світу. За допомогою стандартних зразків можна оцінити показники якості аналітичної лабораторії в будь-який момент часу. У цьому полягає велика перевага використання стандартних зразків перед постановкою міжлабораторного експерименту. Стандартні зразки відповідають всім вимогам точності на різних етапах перевірки методики. За своєю природою стандартні зразки поділяють на такі різновиди:

- чисті речовини і їх розчини, які використовуються для градування і (або) ідентифікації;
- матеріали з матрицею відомого складу, які використовуються для градування в порівняльних методах аналізу;
- матеріали, матриця яких максимально точно відтворює матрицю реального об'єкта, з посвідченим вмістом певних компонентів (використовуються при перевірці методик).

Склад стандартних зразків гарантується провідними аналітиками.

Стандартні зразки перших двох типів являють особливий інтерес, оскільки вони спеціально виготовляються і їх склад відомий повністю.

При атестації чистих речовин зазвичай вказують максимально можливий вміст (в масових долях) різних домішок. Для зразків металів досить привести масові частки всіх домішкових елементів, визначити які дозволяє чутливість доступних методів аналізу. Атестація неорганічних солей або оксидів більш важка, оскільки тут потрібно визначити стехіометричність складу – зокрема вміст кристалізаційної води. Визначення ж чистоти і стехіометричності органічних речовин – найважче завдання, оскільки тут не завжди можливо навіть встановити природу всіх домішок. Для визначення домішок слід використовувати методи, засновані на вимірі маси, – такі, як хромато-мас-спектрометрія. Стандартні розчини слід

готувати в лабораторіях, що мають підготовлений і спеціально навчений персонал. При цьому слід застосовувати метрологічно атестовані методики зважування і контролювати чистоту і стехіометричність вихідних речовин.

Приготування матеріалів заданого складу (металів, сплавів, порошкоподібних оксидів і імітаторів руд, зразків цементу) вимагає спеціальних знань.

Для третього з розглянутих типу стандартних зразків склад матриці невідомий або відомий лише частково. В цьому випадку атестувати вміст компонентів можна лише за допомогою складних аналітичних процедур, точності характеристики яких гірше, ніж для вимірювання маси. Зазвичай аналітики вважають за краще природні, які не збагачені визначальним компонентом зразки, склад яких якомога ближче до складу реальних об'єктів. При використанні ж добавок, які спеціально вводяться в зразок, їх вміст не можна визначати по навішуванню, оскільки – зокрема для органічних мікрокомпонентів – вони можуть бути лише частково поглинуті матрицею через втрати внаслідок адсорбції на стінках судин, випаровування або руйнування в процесі гомогенізації або стабілізації. Крім того, в твердих матеріалах введена і початково міститься в матриці частина одного і того ж мікрокомпонента, який зазвичай розрізняється за своєю поведінкою. Це може бути обумовлено відмінностями у фізичному або хімічному стані і може спотворити результати пробопідготовки (розкладання, екстракції). Проте в деяких випадках, коли стійкість або однорідність природного зразка недосяжна, введення в нього добавок є єдиною можливістю. Це може мати місце, наприклад, для зразків води. При оцінці точних характеристик методики хід аналізу природних вод з добавками і повністю штучних зразків, що імітують природні, практично однаковий.

До останнього типу відносяться зразки, параметри яких атестуються відповідно до певної аналітичної процедури. Ця процедура може являти собою як деяку методику цілком (зокрема це може бути стандартна методика, наприклад, при атестації вмісту летючих органічних галогенів), так і її окремий етап. В останньому випадку атестується параметр, який характеризує вміст деякої фракції компонента, що визначається, що володіє певною властивістю, наприклад, заданим вмістом елементів або сполук в рухомій фракції ґрунтів або відкладень.

Атестація стандартних зразків передбачає, що вона виконується найбільш кваліфікованими аналітиками, які використовують найкращі на даний момент методики. Будь-яка помилка, допущена в ході атестації, вводить в оману всю світову спільноту аналітиків.

Головна сфера застосування стандартних зразків – доказ того, що результати, одержані за допомогою деякої методики в даній лабораторії, правильні і, таким чином, можуть бути використані повсюдно. Іншими

словами, стандартні зразки дозволяють простежувати результати аналізу в першу чергу по відношенню до самих зразків. Ряд стандартних зразків (атестовані розчини, сплави, чисті метали і ін.) можна безпосередньо використовувати для градуювання.

Стандартні зразки з реальною матрицею слід залишити для перевірки правильності методики і демонстрації їх простежуваності по відношенню до основних одиниць СІ. У разі відносних методів для перевірки правильності слід вибрати стандартний зразок з матрицею, яка максимально подібна матриці реального об'єкта, для якого методика призначена. Використання стандартних зразків з реальною матрицею для перевірки правильності відносних методів описано в керівництві ISO № 33. Стандартні зразки є найкращим засобом для вирішення цього завдання.

Використовуючи стандартні зразки, ви заздалегідь знаєте правильний результат.

Зазвичай стандартні зразки випускаються в кількостях, недостатніх для повсякденного лабораторного контролю якості (наприклад, за допомогою контрольних карт). Завдання виготовлення (або придбання) зразків порівняння для таких потреб лежить на самому аналітику. Аналітик може зіставити зразки порівняння з подібними йому стандартними зразками і за допомогою останніх оцінити точність характеристики і продемонструвати простежуваність методики. Однак у межах однієї лабораторії встановити простежуваність зразків порівняння по відношенню до стандартних зразків досить важко. Бажано, щоб зразки порівняння аналізували в декількох лабораторіях, причому по можливості різними методами.

1.4 Польові методи. Пробовідбір зразків поверхневих і ґрунтових вод. Органолептичні показники

Відбір проби води є важливою частиною її аналізу, необхідною умовою отримання правильних результатів. Помилки, що виникають через неправильний відбір проб, в подальшому виправити неможливо. Особливі труднощі викликає відбір представницької проби, склад якої відповідає складу аналізованого об'єкта. Реально відібрані для аналізу проби за складом в більшій чи меншій мірі відрізняються від аналізованого об'єкта, що і є основною причиною похибок аналізу. Умови, яких слід дотримуватися при відборі проб, настільки різноманітні, що не можна дати докладних рекомендацій для всіх випадків у відповідності з усіма вимогами. У конкретних умовах слід керуватися цілями дослідження і загальними принципами, що регламентують відбір проб води для аналізів з різних вододжерел, які могли б вплинути на склад взятої проби. Основні принципи, яких необхідно дотримуватися при відборі проб:

- місце для відбору проби води повинно відповідати цілям аналізу;
- проба води повинна бути представницькою пробою;
- відбір, зберігання, транспортування і робота з пробою повинні проводитися так, щоб не відбулося змін у вмісті визначених компонентів або у властивостях води;
- обсяг проби повинен бути достатнім і повинен відповідати методиці аналізу.

Так, при відборі проб поверхневих і підземних вод необхідно уважно обстежити всі джерела надходження води в водойму, виявити можливі джерела забруднення водойми. Місце для відбору проб стічних вод вибирають тільки після детального ознайомлення з технологією виробництва, системою каналізації, призначенням і роботою окремих елементів станції очистки і т. д.

Відповідно до цілей аналізу проводять разовий або серійний відбір проб. При разовому відборі пробу беруть один раз в певному місці і розглядають результати одного аналізу. Цей спосіб застосовується в рідкісних випадках, коли результатів одиничного аналізу досить для судження про якість досліджуваної води. У більшості випадків склад води змінюється в залежності від місця і часу відбору проби, в цих випадках проводять серійний відбір проб. При аналізі серії взятих проб визначається зміна вмісту окремих компонентів з урахуванням місця, часу відбору або обох цих факторів. Отримані результати обробляються статистично. Типовим прикладом серійного відбору проб є зональний відбір. Проби відбирають з різної глибини за обраним створом водосховища, озера, ставка і т. д. Інший поширений тип серійного відбору проб – відбір через певні проміжки часу, що дозволяє стежити за зміною якості води в часі або ж в залежності від її витрати. При цьому можна отримати відомості про сезонні або добові зміни якості води.

Розрізняють два основні види проб: просту і змішану. Просту пробу отримують шляхом одноразового відбору необхідної кількості води. Аналіз простої проби дає відомості про склад води в даний момент в даному місці. Змішану пробу отримують, зливаючи прості проби, взяті в одному і тому ж місці через певні проміжки часу або відібрані одночасно в різних місцях обстежуваного об'єкта. Ця проба характеризує середній склад води досліджуваного об'єкта або середній склад за певний період часу (за годину, зміну, день і т. д.), або, нарешті, середній склад з урахуванням як місця, так і часу. Змішану пробу не можна відбирати за період більше однієї доби. При необхідності більш тривалого зберігання пробу консервують. Змішану пробу не можна використовувати для визначення тих компонентів і характеристик води, які легко змінюються з часом (розчинені гази, рН і т. д.). Ці визначення проводять в кожній складовій пробі окремо.

Кількість проб, яку необхідно відібрати, залежить від числа визначених компонентів. Найчастіше це 1–2 л води.

В якості судин для відбору й зберігання проб зазвичай використовують сулії з хімічно стійкого скла. Закривають їх гумовими або скляними притертими пробками. У спеціальних випадках використовують поліетиленові пляшки або термоси. Посуд має бути ретельно вимито, знежирено і висушено.

Вплив матеріалу лабораторного посуду на склад проби

Матеріали, з яких виготовлено лабораторний посуд, можуть бути не тільки джерелами забруднень, але і причиною зменшення концентрації компонентів, що визначаються в аналізованій пробі води.

Скло. Різні сорти скла відрізняються один від одного за складом і хімічною стійкістю. Скло трохи розчиняється у воді, отримані розчини мають слабку лужну реакцію головним чином за рахунок вмісту гідроксидів калію і натрію. Вода при 180° С вилугує за 7 днів з кращих сортів скла до 70 мг Na₂O з 1 м² поверхні, з підвищенням температури ця величина істотно збільшується. Найбільшою лужністю характеризуються звичайні сорти лабораторного скла, меншою лужністю – скло пірекс. У водні розчини в невеликих кількостях можуть переходити хімічні елементи, що входять до складу скла: кремній, бор, кальцій, залізо та ін.

Таким чином, розчинність скла може бути причиною збільшення концентрації натрію, калію, кальцію, заліза та ін. в аналізованій пробі.

Під дією води відбувається гідроліз силікатів з утворенням колоїдної кремнієвої кислоти, що утворює на поверхні скла щільну плівку, що утрудняє подальше розчинення скла. Тому для зменшення забруднення проб внаслідок розчинення скла рекомендується обробка скляних посудин водяною парою. Однак при цьому слід враховувати, що кремнієва кислота може вести себе як іоніт, тобто обмінюватися катіонами і аніонами з розчином, що знаходиться в посудині. У цьому випадку говорять про адсорбцію (поглинання) поверхнею скла розчинених речовин. Встановлено, що адсорбція на склі залежить від сорту скла, рН розчину, концентрації розчину. Більшою мірою відбувається адсорбція катіонів, меншою – адсорбція аніонів. Для зменшення (або запобігання) адсорбції з розбавлених розчинів на поверхні скляного посуду рекомендується використовувати посуд, виготовлений з більш стійких сортів скла (пірекс, кварцове), або проводити спеціальну обробку поверхні скла. Внутрішню поверхню скла можна покрити тонким шаром парафіну.

Фторопласт-3 (полімер тріфторхлоретілену), тефлон (полімер тетрафторетілену). Посуд з цих матеріалів відрізняється високою хімічною стійкістю. Навіть концентровані кислоти і концентровані розчини лугів не

впливають на ці матеріали в широкому інтервалі температур і тривалому впливі. У виробках з фторопласту-3 можна виконувати операції при температурах до 1000 °С, з тефлону (фторопласту-4) – при температурах до 2500 °С. Хімічно стійким є посуд з поліетилену. Однак на поверхні фторопластів і поліетилену сорбуються деякі катіони в помітних кількостях.

Таким чином, при відборі та зберіганні проб води з різних вододжерел корисно виконувати наступні правила:

- вибирати посуд з хімічно стійких матеріалів;
- зменшувати поверхню зіткнення розчину з матеріалом посуду, для чого використовувати круглодонні колби.

Після відбору проб робиться запис, в якому вказують вид і походження води, точне місце, день і годину відбору, спосіб консервування. Якщо аналіз води проводиться не на місці відбору проби або не в той же день в лабораторії, то пробу консервують. Необхідність консервування обумовлена тим, що деякі характеристики води при зберіганні змінюються (температура, рН, вміст різних газів; деякі речовини можуть випасти в осад, інші, навпаки, розчинитися і т. д.). У неконсервованій пробі можуть також протікати різні біохімічні процеси, викликані діяльністю мікроорганізмів або планктону. Для повного аналізу води слід відібрати пробу в кілька бутлів, в які додають різні консервуючі речовини.

Визначення органолептичних показників якості води. Органолептична оцінка дає багато прямої і непрямой інформації про склад води і може бути проведена в польових умовах швидко, без будь-яких аналітичних приладів або складних пристроїв. Проведення точних органолептичних вимірів регламентується міжнародними стандартами ISO 6658, ISO 8589 і ін., що визначають методи і правила проведення органолептичної оцінки якості води, вимоги до кваліфікації дегустаторів.

Визначення кольоровості води (якісним) візуальним методом. Методика якісного визначення заснована на встановленні кольору води при товщині шару 10 см. Досліджувану воду наливають у пробірку до висоти шару 10 см. Замість пробірки можна використовувати мірний циліндр. Скло пробірки (або циліндра) не повинно мати забарвлення. Пробірка (або циліндр) повинна бути достатньо освітлена. Розглядають воду зверху, на білому тлі. Відзначають колір води: слабо-жовтувата, світло-жовтувата, жовта, інтенсивно жовта, коричнева, червоно-коричнева, інша (вказати колір або відтінок).

Визначення запаху води. Запах води описується суб'єктивно, по відчуттях аналітика. Для визначення запаху води плоскодонну конічну колбу об'ємом 250÷500 мл заповнюють досліджуваною водою на 1/3 об'єму, закривають пробкою. Далі обертовим рухом руки збовтують вміст колби при закритій пробці. Пробку відкривають і відразу ж визначають

запах, обережно вдихаючи повітря (виконувати правила техніки безпеки такі ж, як при визначенні запаху хімічних речовин). Якщо запах не виявляється явно, або не виразний, то визначення повторюють, нагрівши попередньо колбу з водою на водяній бані до 60°C (при нагріванні пробка повинна бути причинена). Далі інтенсивність запаху оцінюється за п'ятибальною шкалою (інтенсивність запаху: немає – 0 балів, дуже слабкий – 1 бал, слабкий – 2 бали, помітний – 3 бали, виразний – 4 бали, дуже сильний – 5 балів). Інтенсивність запаху можна визначити кількісно як ступінь розведення аналізованої води іншою чистою водою без запаху. Граничне число запаху N визначається зі співвідношення:

$$N = \frac{V_2}{V_1} \quad 1.1$$

де V_1 – початковий обсяг проби води, взятої для визначень (з запахом);
 V_2 – кінцевий обсяг води після розведення проби чистою водою до зникнення запаху.

Як чисту воду без запаху можна використовувати дистильовану воду. Чисту воду можна отримати в польових умовах обробкою природної води активованим вугіллям з подальшим фільтруванням (на обробку 1 л води мінімальна кількість вугілля 1 г).

Визначення смаку і присмаку води. Оцінку можна проводити тільки у питної води при відсутності підозр на її забрудненість!! При визначенні воду не ковтати!!! При визначенні смаку і присмаку воду набирають у рот і затримують 3–5 с, не ковтаючи. Після визначення смаку воду спльовують. Характер і інтенсивність смаку і присмаку визначають за п'ятибальною шкалою (інтенсивність смаку і присмаку: немає – 0 балів, дуже слабкий – 1 бал, слабкий – 2 бали, помітний – 3 бали, виразний – 4 бали, дуже сильний – 5 балів).

Визначення каламутності (прозорості) води. Визначення можна проводити в польових умовах за допомогою диска Секкі. Диск Секкі являє собою металевий диск діаметра 200 мм з шістьма отворами, кожен з яких має діаметр 55 мм. Отвори розташовані по колу діаметра 120 мм. Диск покритий білим пластиком або білою фарбою. Диск прикріплено до шнура (ланцюга). При визначенні каламутності диск опускають у воду на таку глибину, щоб диск був ледь помітний (ще помітний), вимірюють довжину зануреного в воду шнура (ланцюга). Для значень менше 1 м результат розраховують з точністю до 1 см, для великих значень – з точністю до 0,1 м. Мутність можна визначати візуально в пробірці з досліджуваною водою, заповненою так, як при визначенні кольору води. Відмінність полягає в тому, що шар води розглядають зверху на темному тлі. Визначають наступні характеристики каламутності води: каламутність не помітна, слабо опалесцируюча, опалесцируюча, слабо каламутна, каламутна, дуже каламутна.

Прозорість води (визначається її кольоровістю і каламутністю).

Прозорість води можна визначати за допомогою диска Секкі. Інший зручний метод засновано на виявленні стандартного шрифту через шар води.

Для визначень використовують скляний циліндр з внутрішнім діаметром не менше 2,5 см і заввишки не менше 30 см. Дно циліндра прозоре. Циліндр забезпечений світлозахисними екраном (чорний щільний папір). На білий аркуш наноситься мітка – чіткий чорний шрифт (3,5–0,35 мм) або чорний хрест. Циліндр розміщують на висоті 4 см над аркушем з шрифтом (або іншою міткою). У циліндр наливають воду до тих пір, поки мітку ще чітко видно. Вимірюють лінійкою максимальну висоту стовпа рідини, при якій мітку видно чітко. Це значення висоти (см) характеризує прозорість води.

Визначення рН води. У польових умовах може бути використаний візуально-колориметричний метод визначення рН. Метод засновано на порівнянні кольору водного розчину (при додаванні 4–5 крапель універсального індикатора) з контрольною кольоровою шкалою, отриманою на основі буферних розчинів з певним значенням рН і тим же універсальним індикатором.

Таблиця 1.1

Склад буферних розчинів для приготування контрольної шкали

рН	Об'єм 0,2 М розчину Na_2HPO_4 , мл	Об'єм 0,1 М розчину лимонної к-ти, мл	рН	Об'єм 0,2 М розчину Na_2HPO_4 , мл	Об'єм 0,1 М розчину лимонної к-ти, мл
4.0	38.5	61.5	6.0	63.1	36.9
4.2	41.4	58.6	6.2	66.1	33.9
4.4	44.1	55.9	6.4	69.2	30.8
4.5	45.4	54.6	6.6	72.7	27.3
4.6	46.7	53.3	6.8	77.2	22.8
4.8	49.3	50.7	7.0	82.3	17.7
5.0	51.5	48.5	7.2	86.9	13.1
5.2	53.6	46.4	7.4	90.8	9.2
5.4	55.7	44.3	7.6	93.6	6.4
5.6	58.0	42.0	7.8	95.7	4.3
5.8	60.4	39.6	8.0	97.2	2.8

Контрольна шкала готується наступним чином: в пробірки відбирають по 5 мл буферних розчинів, додають по 4–5 крапель універсального індикатора. Якщо шкала готується в лабораторних умовах, слід попередньо перевірити рН буферних розчинів за допомогою рН-метра.

Для визначення рН води в польових умовах в пробірку відбирають 5 мл аналізованої води, піпеткою додають 4–5 крапель (0,1 мл) розчину

універсального індикатора, перемішують. Забарвлення розчину відразу ж порівнюють з контрольною шкалою, вибираючи найближчий за характером забарвлення зразок шкали. Забарвлення розчину спостерігається за методикою, використовуваною при визначенні кольору води. рН води приймається рівним рН буферного розчину з найбільш близьким забарвленням.

Визначення лужності і кислотності води. Лужність і кислотність води експериментально визначають методом кислотно-основного титрування.

Лужність води обумовлена присутністю у воді основ – речовин або іонів, здатних приєднувати H^+ . До основ, що обумовлює лужність води, відносяться: розчинні сильні основи – луги, слабкі основи (гідроксид амонію), що відповідають визначенню основ, аніони, дво- і триосновні кислоти. Лужність води визначається кількістю сильної кислоти (соляної), витраченої на титрування певної проби води. Розрізняють загальну лужність і вільну лужність.

Вільна лужність обумовлена наявністю у воді лугів, наприклад, для визначення вільного луку пробу води титрують 0,1 н. або 0,05 н. розчином соляної кислоти в присутності фенолфталеїну до значення рН 8,0–8,2 (інтервал зміни забарвлення індикатора 8,2 – 10,0).

Загальна лужність обумовлена наявністю у воді як сильних розчинних основ – лугів (в достатніх концентраціях), так і слабких основ (наприклад, гідроксиду амонію). Солі, що утворюються в результаті взаємодії соляної кислоти зі слабкими основами, піддаються гідролізу, в результаті чого точка еквівалентності зміщується в кислу область (рН в точці еквівалентності менше 7). Як наслідок, загальна лужність води визначається титруванням у присутності метилоранжу до значень рН 4,2–4,5.

Кислотність води обумовлена присутністю у воді основ – речовин або іонів, здатних взаємодіяти з гідроксид-іоном (сильні кислоти, слабкі кислоти, катіони слабких основ, в тому числі органічних амінів і ін.). Кислотність води визначається кількістю луку КОН або NaOH, витраченою на нейтралізацію розчину. Загальна кислотність визначається при титруванні до значень рН 8,2–8,4 в присутності фенолфталеїну як індикатора. Природна кислотність природної води обумовлена присутністю у воді органічних кислот природного походження.

Консервування та зберігання проб води. Аналізи, проведені в польових умовах, не відрізняються великою точністю. Результати визначень не можна використовувати для прийняття управлінських і правових рішень. Як правило, при польових дослідженнях тільки відбирають проби води для подальших лабораторних досліджень. Однак не всі компоненти проб стійкі, частина їх у процесі перенесення проб води в лабораторії може бути безповоротно втрачена внаслідок випаровування, окислення киснем повітря, біохімічного окислення та ін. Для запобігання зміни

складу аналізованих проб у процесі транспортування і тимчасового зберігання в лабораторії застосовують операції консервування проб.

Універсальних засобів консервування не існує, тому відразу відбирають кілька проб води в різні ємності, в кожному з яких додають свій консервант, необхідний для збереження певних компонентів проби.

Так, при визначенні органолептичних показників проби не консервують, але обмежують час їх зберігання. Це зумовлено відносно швидким протіканням в пробі біохімічного окислення компонентів, в результаті чого змінюється смак і присмак, запах води, з'являються нерозчинні компоненти, що утворюють осад. Для визначення інших показників якості води час зберігання проб, навіть за умови консервування, для більшості компонент становить від декількох годин до 1–2 діб. Недотримання вимог щодо збереження проб призводить до зміни складу проб і, відповідно, невідповідності результатів аналізу складу аналізованої природної води.

При аналізі води на деякі показники до відбору і зберігання проб пред'являються особливі вимоги. Ці умови, якщо вони існують, наводяться при описі відповідних методик аналізів.

1.5 Особливості вибору місць пробовідбору в населених пунктах. Пробовідбір зразків ґрунту

Вивчення екологічної обстановки починається з встановлення джерел забруднення навколишнього середовища, наступним етапом є відбір проб для аналізу ступеня хімічного забруднення, за результатами якого складаються ситуаційні карти забруднення. Часто в місті, де існує безліч джерел забруднення, застосовують відбір змішаних проб по сітці з кроком від 100 до 1000 м, причому вузли сітки можуть зрушуватися, якщо вони потрапляють на місце, де стоїть будинок або розташований якийсь інший об'єкт. Чим менше крок сітки, тим більш детальну інформацію можна отримати.

На територіях, прилеглих безпосередньо до заводу, в результаті будівництва та реконструкції підприємства, природний ландшафт, а часто і рельєф, порушено, водостік зарегульовано. Часто такі площі несуть на поверхні насипний матеріал, який може представляти собою порожню породу, вийнятий при будівництві або привезений ґрунт. Морфологія і склад насипного шару відрізняються від відповідних ознак зональних ґрунтів, рослинний покрив штучний і, як правило, сильно пригнічений.

Навколо заводів розташовані споруди побутового призначення та житлові будинки. Часто заводи розміщуються в межах міста. Якщо підприємство розташоване в населеному пункті, то програма дослідження та збір зразків для аналізу забруднюючих речовин повинні враховувати планування населеного пункту, висоту будівель, густоту їх розташування, вплив всіх цих факторів на напрямок потоків повітря, розподіл атмо-

сферних опадів і зливого стоку, частку участі в забрудненні території міста автотранспортом і місцевими підприємствами.

У місті може виявитися кілька джерел забруднень, неминуче побутове (локальне) забруднення і наявність неорганізованих старих і тимчасових звалищ, спалювання сміття. У цих умовах ґрунт доводиться брати на посадках дерев уздовж вулиць, газонах, в садах і дворах. Там же збирають рослинні зразки. Вміст поллютантів в зібраних матеріалах, як правило, має високий розкид.

Приміська зона має меншу густоту забудови, але зазвичай в ній розташовано більше число промислових і побутових підприємств різної потужності і призначення, складів, сміттєсховищ, кладовищ. Природний комплекс, як і в місті, майже відсутній. Умови збору матеріалу для аналізу багато в чому аналогічні міським.

У містах і передмістях територія має штучний рельєф, проте зберігаються підвищені ділянки, з яких під час різкого сніготанення і злив при відсутності асфальтового або бетонного покриття на дорогах відбувається змив ґрунту і пилу і акумуляція матеріалу в нижніх частинах вулиць і площ, що слід враховувати при зборі зразків для аналізу та інтерпретації отриманих даних.

В межах міста втрачається вплив багатьох природних чинників на накопичення і розподіл забруднюючих речовин в ґрунтах. На територіях же, де ґрунти використовуються в сільському господарстві або вони зайняті природним трав'янистим покривом або деревними насадженнями, в накопиченні і розподілі поллютантів в ґрунтах проявляється вплив багатьох природних чинників: геології і літології покривних порід, рельєфу, клімату і мікроклімату, експозиції схилів, перерозподіл рідкого і твердого стоку по елементах мезо- і мікрорельєфу. На напрям і швидкість вітру, перенесення аерозолів і пилу, на їх випадання з атмосфери впливають рельєф території, рослинний покрив, клімат. Пробовідбір в таких ландшафтах ведуть відповідно до рельєфу місцевості і виділенням пов'язаних елементарних геохімічних ландшафтів, пов'язаних в єдину систему просторової міграції речовини.

Великі труднощі представляє вивчення і картування забруднення території, що оточує підприємство. Суцільне картування території передбачає, що кожен виділений контур має детальну характеристику ґрунтів: класифікаційне положення, морфологія, механічний і хімічний склад і т.д. Таке картування зазвичай використовують при великомасштабній зйомці масивів земель, інтенсивно використовуваних в сільськогосподарському виробництві; недоліком його є велика трудомісткість і вартість, хоча морфологічні ознаки ґрунтів дозволяють в польовий період скласти ґрунтову карту. Для нанесення ізоліній концентрацій забруднюючих речовин в ґрунтах потрібен дорогий аналіз великого числа зразків з розрізів і змішаних проб, узятих з верхнього горизонту для уточнення меж контурів рівня забруднення.

Дослідження забруднення ґрунтів повинні мати характер біохімічних досліджень навколишнього середовища з детальним вивченням міграції елементів в конкретних ґрунтах і ландшафтах. Все це вимагає великої відповідальності при зборі матеріалів для аналізу, але в той же час дозволяє правильніше витлумачити отриманий матеріал, побудувати модель забруднення території.

Методи відбору проб і умови їх зберігання. Якщо в населеному пункті дослідження забруднення земель раніше не проводилися, а також якщо в даному населеному пункті кількість джерел забруднення невелика, або необхідно вивчити вплив на забруднення навколишнього середовища конкретного джерела, то застосовується наступний метод відбору проб. Радіально від джерела забруднення відповідно до рози вітрів намічається п'ять–вісім маршрутів протяжністю 25–30 км (в деяких випадках до 50 км і більше). У напрямку цих маршрутів – променів завширшки 200–300 м поблизу джерела з поступовим розширенням сектора до 1–3 км при видаленні від нього розташовують мережу ключових ділянок, майданчиків взяття змішаних зразків, траншей і розрізів.

Ключовою ділянкою називають невелику за площею ділянку (1–10 га і більше), розміри якої залежать від складності ґрунтового покриву і рельєфу. Ключі розміщують на обстежуваній території так, щоб вони характеризували всі можливі ландшафтно-геохімічні умови, різноманітність складу ґрунтів, типові біогеоценози і, звичайно, фонові і техногенні ділянки регіону.

Основну частку ключових ділянок розташовують в напрямку двох екстремальних променів вітрів. Загальна кількість ділянок – 15–20, причому всю першу зону забруднення (до 1,5 км) можна розглядати як одну ділянку. В межах міста для будь-якої іншої зони досить мати 2–3 ділянки.

Ділянка всебічно досліджується, складаються або уточнюються детальні тематичні карти (ґрунтова, рослинного покриву, ґрунтових вод). З ключових ділянок беруть індивідуальні проби для визначення строкатості розподілу забруднюючих речовин і змішані проби; в глибоких розрізах (глибина 2–2,5 м, ширина 2–5 м) і траншеях (глибина 2–2,5 м, ширина 5–10 м) вивчається морфологія, відбирають по горизонтах зразки ґрунтів і все те, що характеризує міграцію і біологічний круговорот забруднень в ландшафті (гірські і материнські породи, рослини, поверхневі і ґрунтові води і т. д.). Згодом частина ключів використовується в якості майданчиків стаціонарних спостережень за динамікою техногенного забруднення ґрунтів.

Крім того для визначення ступеня забруднення сучасними методами і оцінки швидкості міграції забруднюючих речовин в ґрунтового профілі відбирають проби з глибини 0–2,5; 2,5–5,0; 5–10; 10–20 і 20–40 см.

Рівень і зони забруднення визначають за даними аналізу змішаних зразків першого року досліджень і коригують їх при вторинному дослі-

дженні території. Змішані зразки відбираються з обраних майданчиків, частина яких розташовується на ключових ділянках. Розмір майданчика взяття змішаного зразка в фоновій зоні визначається контуром ґрунтового різновиду, який зразок повинен представляти. Поблизу джерела забруднення (зони I–III) склад і властивості ґрунту практично не впливають на акумуляцію в них забруднюючих речовин. Майданчик може бути від кількох гектарів (1–15 га) до 100 га. Розташування майданчиків приурочується до найбільш поширених елементів рельєфу, порід, ґрунтів, рослинного покриву.

Змішаний зразок отримують з серії одиничних зразків. Точки взяття одиничних зразків охоплюють весь ґрунтовий контур, розташування їх випадкове. З кожної точки на площі 1–2 м² беруть 4–5 проб, розташовуючи їх по конверту (по кутах і з середини). Всі проби висипають в пластмасовий таз і ретельно перемішують. Потім змішану пробу збирають в конусоподібну купу і послідовним квартуванням, відкидаючи кожен раз 3/4 взятої землі, залишають змішану пробу в 100–150 г. Після взяття проб у всіх точках майданчика (15–30 проміжних змішаних зразків), багаторазовим квартуванням отримують кінцевий змішаний зразок вагою 200–500 г.

Всі взяті зразки повинні бути з етикетками, перелік їх записується. Сухі ґрунтові зразки поміщаються в мішки з бавовняної тканини, сирі зразки – в поліетиленові мішки. Для зберігання сирі зразки ґрунтів повинні бути висушені в сушильній шафі при 60–80 °С.

1.6 Сучасні технічні засоби аналізу забруднення атмосфери

Важливу роль грають прилади пошуку джерел забруднення – так звані сигналізатори, які вказують на джерело забруднення і зокрема на місце утворення забруднення. Для цього застосовують автоматичні сигналізатори, які при наявності певної концентрації даного забруднення реагують і подають сигнал у відповідній формі (звуковий, світловий тощо). Для пошуку джерел забруднення можна використовувати і звичайні хімічні засоби, що мають індикаційний характер (індикаторний папір та розчини). У якості засобу пошуку джерел забруднення, а також для первинної і експресної оцінки забруднення можна використати ручні портативні газоаналізатори типу УГ–2 (універсальний газоаналізатор), який виготовляється в Україні. Цей прилад працює на основі індикаційних трубок, які можуть змінювати забарвлення наповнювача в процесі протягування насосом забрудненого повітря. На кожний вид забруднення є окрема індикаторна трубка. Переваги таких досліджень: експресність і портативність. Недоліки: неточність вимірювання і обмежена кількість вимірювань (не всі забруднюючі речовини). Найбільш ефективним є застосування автоматизованих системних приладів.

Вони дозволяють інколи відразу ж видавати готовий результат, більш чутливі і точні. Недоліком цих приладів є низька мобільність через стаціонарність приладу та складність в обслуговуванні, що потребує спеціальної

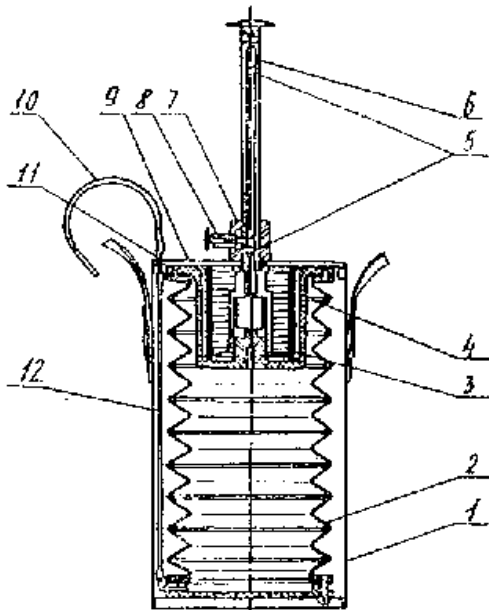


Рис. 1.1. Універсальний газоаналізатор УГ-2.

- 1 – корпус; 2 – сифон;
3 – пружина; 4 – кільце розпірне;
5 – канавки з двома заглибленнями;
6 – шток;
7 – втулка; 8 – фіксатор;
9 – плата; 10 – трубка гумова;
11 – штуцер; 12 – трубка гумова

професійної підготовки. До таких автоматизованих приладів відносяться ГМК-3, ГКП-1 та інші, які працюють за різними принципами (оптико-акустичними, хемілюмінесцентними, флуоресцентними тощо). Вони встановлюються на стаціонарних постах забруднення. Газоаналізatori можуть реєструвати забруднення протягом тривалого часу (наприклад доби), а інформація може видаватися у вигляді запису на діаграмній стрічці.

Універсальний газоаналізатор УГ-2.
Універсальний газоаналізатор УГ-2 (рис. 1.1) призначений для вимірювання концентрацій шкідливих газів (парів) у повітрі робочої зони виробничих приміщень. Параметри, при яких можна використовувати газоаналізатор УГ-2: межі температур, у яких проводяться вимірювання, – 10–30°C; відносна вологість повітря – не більше 90 %; атмосферний тиск – 90–104 кПа (680–780 мм. рт. ст.); масова частка пилу у повітрі повинна бути не більша 40 мг/м³.

Принцип вимірювання за допомогою газоаналізатора УГ-2 – колористичний. Він ґрунтується на тому, що через спеціально виготовлені індикаторні трубки протягують певні об'єми забрудненого повітря, газів або парів. Висота забарвленого індикаторного порошку прирівнюється з еталоном, за яким визначається концентрація забруднюючих речовин у мг/м³ (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Зразок етикетки вимірювальної шкали для газу, що визначається

Оскільки вимірювання можуть проводитися за різних умов (тиску, вологості, температури), дані результати прирівнюють до нормальних умов (температура – 273 К, атмосферний тиск – 101,3 кПа (760 мм.рт.ст.), відносна вологість – 60 %), для чого застосовують додатково спеціальну формулу для розрахунків:

$$C_n = C_{t,\varphi,p} * ((273+t)*101,3)/(293*p) * K, \quad (1.1)$$

де C_n – концентрація забруднюючих речовин при нормальних умовах, мг/м³; $C_{t,\varphi,p}$ – результат вимірювання концентрації газу (пару), що аналізується при температурі оточуючого повітря t , °С; відносній вологості φ , %; і атмосферному тиску p , кПа. K – поправочний коефіцієнт, що враховує вплив температури повітря на показники індикаторних трубок і визначається за спеціальними таблицями та графіками.

Газоаналізатор універсальний призначений для експрес-аналізу повітря, в якому присутні гази CO, CO₂, NO₂, H₂S, Cl₂, CH₄, C₂H₅OH, і органічні похідні бензену (толуол, ксилол). Прилад УГ–2 застосовується на промислових і сільськогосподарських підприємствах, а також у побуті для контролю забруднюючих речовин в атмосфері.

Автоматичний газоаналізатор ГМК–3.

ГМК–3 – автоматичний оптико-акустичний газоаналізатор. Призначений для визначення концентрацій оксиду карбону (II) у повітрі при таких умовах: діапазон вимірювань – 40–80 мг/м³. За принциповою схемою (рис. 1.3) ГМК–3 являє собою прилад, який працює за оптико-акустичним методом вимірювань CO. Цей принцип покладений в основу поглинання випромінювання у інфрачервоному діапазоні в приймачі, що являє собою замкнуту камеру, заповнену сумішшю CO і аргоном. При поглинанні у приймачі випромінювання, що відповідає спектру CO, виникають пульсації температури і тиску, які сприймаються мікрофоном і перетворюються в електричні сигнали. Пульсації тиску виникають внаслідок перетворення випромінювання механічним обтюратором. При цьому амплітуда коливань пропорційна вмісту CO у досліджуваній газовій суміші.

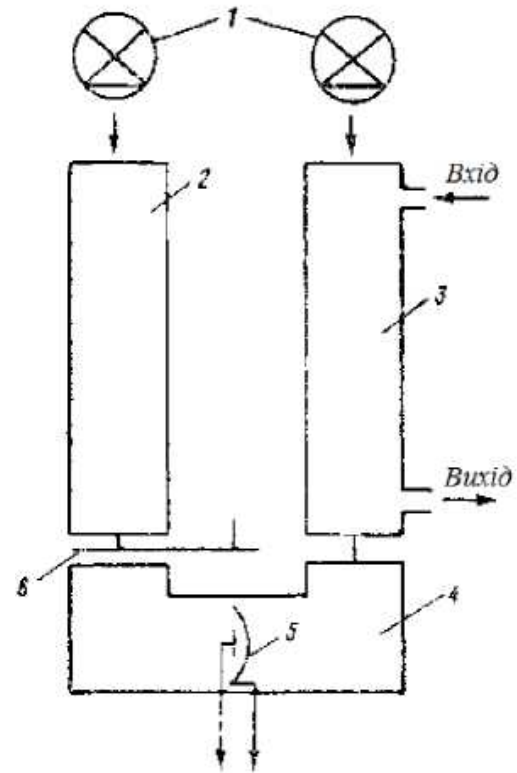


Рис. 1.3. Принципова схема оптико-акустичного газоаналізатора:

- 1 – джерело випромінювання;
- 2 – порівняльна кювета;
- 3 – кювета з аналізованою газовою сумішшю;
- 4 – оптико-акустичний приймач;
- 5 – мікрофон;
- 6 – обтюратор

Коефіцієнт поглинання ε визначається з рівняння:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 * (P/P_0)^m * (T_0/T)^n, \quad (1.2)$$

де P і T – відповідно тиск і температура; m , n – коефіцієнти, які залежать від умов вимірювання і аналізованого газу; T_0 , P_0 , ε_0 – відповідно температура, тиск і коефіцієнт поглинання при нормальних умовах.

Оскільки коефіцієнт поглинання залежить від тиску і температури, то для зменшення похибки, обумовленої впливом температури, внутрішній об'єм газоаналізатора термостатують. На результати вимірювань впливають також CO_2 і вологість, оскільки їх спектри поглинання перекривають спектри поглинання оксиду карбону (II).

Перед початком вимірювань необхідно: 1) виготовити системи сушки досліджуваного повітря і отримати нульові значення; 2) перевірити вплив пристроїв пробопідготовки і каталізатора на показання газоаналізатора.

З аналізованої газової суміші волога видаляється за допомогою спеціального устаткування – пристрою. Для отримання нульової газової суміші допускається замість продувки азотом використовувати фільтруючі коробки від спеціальних протигазів (типу «СО» або «М»), заповнені гопкалітом, які встановлюють між фільтрами 1 і 2. Ці коробки встановлюють на період перевірки нульових показників. Підключення пристроїв пробопідготовки і гопкалітових патронів здійснюється за допомогою поліхлорвінілової трубки.

Необхідно також перевірити герметичність газових систем. Для цього вихід перевіряючої системи закривають заглушкою, а до входу підключають манометр і балон з азотом. У системі створюють тиск близько 29,4 кПа. Якщо протягом 30 хв перепад тиску не перевищує 0,49 кПа, то система герметична.

Газоаналізатор ГМК–3 може використовуватися як для аналізу дискретних (разових) проб повітря, так і для безперервної реєстрації рівня забруднення атмосферного повітря оксидом карбону.

Аналіз дискретних проб повітря здійснюється в такій послідовності:

- 1) приєднати до робочої кювети пристрій пробопідготовки, закрити порівняльну кювету;
- 2) у цілях отримання нульової газової суміші провести продувку газоаналізатора азотом або повітрям;
- 3) установити за допомогою ручки «Установка нуля» стрілки реєструючого пристрою на поділці $1-2 \text{ мг/м}^3$. Це значення приймається за нульовий показник пристрою;
- 4) приєднати пробовідбірник з аналізованою пробою;
- 5) пропустити аналізовану газову суміш протягом 3–4 хв через газоаналізатор, провести вимірювання;

б) від'єднати пробовідбірник, пробити робочу кювету нітрогеном або повітрям, попередньо пропущеним через пристрій отримання нульової газової суміші;

7) після повернення стрілки вимірювального пристрою в попереднє нульове положення підключити наступний пробовідбірник;

8) на діаграмній стрічці самописця записати номер аналізованої проби, місце, дату і час її відбору, а також концентрацію оксиду карбону в пробі;

9) розрахувати концентрацію домішок шляхом множення ціни поділки шкали на кількість поділок. Результат округляється до десятих одиниць мг/м^3 і записується на стрічці самописця. При безперервній роботі газоаналізатора на його діаграмній стрічці записується назва аналізованого газу, вказується номер посту, його місцезнаходження, тип і заводський номер пристрою, швидкість протягування стрічки, дату і час встановлення стрічки. Слід відзначити, що використання ГМК–3 краще в безперервному режимі роботи.

1.7 Сучасні засоби аналізу забруднення вод

Перша стадія екоаналітичного контролю забруднення вод є пошук джерел забруднення. На жаль, портативних приладів, які б для цього використовувалися, в нашій країні не розроблено. Виключенням є фотоколориметр з протічною кюветою «піка», який не може використовуватися у польових умовах. Останнім часом з'являються імпорتنі зразки або переносні лабораторії. Як правило, на сьогодні дослідження проводяться в лабораторних умовах, а цьому передують відбір проб води в необхідних місцях. На другій стадії аналізу повного циклу необхідно правильно вибрати місце відбору проб. Це залежить від поставленого завдання.

Технічні засоби оперативного контролю якості природних вод. Точність, достовірність, комплексність оцінювання забруднень водного середовища забезпечує використання нових, сучасних приладів моніторингу. Останнім часом у всьому світі впроваджуються автоматизовані системи контролю. Вони поки що виконують не всі необхідні функції, однак їх перевагою є безперервність вимірювань. Автоматизовані системи дають змогу автоматично здійснювати відбір проб води, вимірювання, оброблення та передавання інформації. Прискорення і практично безперервне одержання інформації про якість води за допомогою автоматизованих систем контролю зумовлює необхідність їх широкого використання при моніторингу якості вод суші. Оперативне контролювання хімічного складу природних вод забезпечує автоматизована система контролю якості води АСЯНС–ВГ (автоматизовані спостереження якості навколишнього середовища – водний горизонт), створена вченими Гідрохімічного інституту Держкомгідромету.

Автоматизована система контролю якості води – комплекс технічних засобів, які вимірюють у часі і просторі фізичні, хімічні і біологічні показники якості води, передають інформацію на центральний пункт управління і попереджають про порушення норм водокористування. Єдину систему моніторингу формують три рівні – засоби оперативного автоматичного контролю забруднення вод; пересувні і стаціонарні гідрохімічні лабораторії; центр обробки інформації, отриманої від автоматичних станцій, пересувних і стаціонарних лабораторій.

Засоби оперативного автоматичного контролю забруднення вод.

Їх поділяють на дві групи – автоматичні станції контролю якості води (АСКЯВ), або монітори, і аналізатори. За їх допомогою визначають низку показників якості води, таких як катіони та аніони, а також мінеральні речовини, специфічні (нафтопродукти, важкі метали, пестициди та ін.) та органічні забруднювачі. У табл. 1.2, 1.3 наведено показники якості води, які можуть бути рекомендовані для автоматичних визначень, а в табл. 1.4 – методи, які використовують для автоматизації аналізу поверхневих вод. Автоматична станція контролю якості води (АСКЯВ) – це комплексний багатофункціональний пристрій, що дає змогу без участі людини швидко отримувати, опрацьовувати, зберігати і передавати в центр інформацію про фізичні властивості і хімічний склад поверхневих вод. Типовий перелік показників, які визначаються АСКЯВ, наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.2

Показники якості поверхневих вод,
які можна визначити автоматичними методами контролю

Характерні показники	Властивості води та інгредієнти, що вимірюються
Органічні речовини	Сума органічних речовин
Показники ектрофікації	Хлорофіл, сума мікродоростей, NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+
Специфічні забруднюючі речовини	Нафтопродукти (плівка)
Загальні показники	Температура, електрична провідність, завислі речовини

Пересувні гідрохімічні лабораторії (ПГХЛ). Вони забезпечують оперативне контролювання якості води, яке неможливо здійснити за допомогою АСКЯВ, одержують інформацію безпосередньо на водному об'єкті й одночасно доставляють проби для детального аналізу в стаціонарних лабораторіях.

Стаціонарна гідрохімічна лабораторія (СГХЛ). У постійній, непересувній гідрохімічній лабораторії можна робити хімічний аналіз води, визначати багато компонентів її хімічного складу, отримувати ту інформацію про якість води, яку неспроможні надати АСКЯВ і ПГХЛ.

Таблиця 1.3

Показники якості води, що рекомендовані
для автоматизованих визначень

Характерні показники	Властивості води та інгредієнти, що вимірюються
Мінеральні речовини	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-
Органічні речовини	Загальний органічний карбон, БСК, розчинений кисень
Показники ектрофікації	Первинна продукція та деструкція або хлорофіл; розчинений кисень; NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , $\text{N}_{\text{заг}}$, $\text{P}_{\text{заг}}$
Показники токсичності	Специфічні біологічні тести (водні організми, ферментативні реакції)
Специфічні забруднюючі речовини	Важкі метали, пестициди, нафтопродукти, феноли, СПАР
Загальні показники	Температура, рН, електрична провідність, окисно-відновний потенціал, завислі речовини

Таблиця 1.4

Методи, які використовуються
для автоматизації аналізу поверхневих вод

Метод	Показники, що вимірюються
Електрохімічні методи	
Потенціометрія	рН, Eh, Cl^- , Na^+ , NO_3^- та ін.
Кулонометрія (кулонометричне титрування)	NH_4^+ , $\text{N}_{\text{заг}}$, As, Se, Sb, U, органічні сполуки
Кондуктометрія (кондуктор-метричне титрування)	Питома електропровідність, загальна мінералізація, деякі йони (SO_4^{2-} , Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, As та ін.), O_2 (розчинений кисень, первинна продукція та деструкція БСК), органічні речовини (пестициди, феноли)
Полярографія (хроматопотенціометрія)	
Спектрометрія	
Фотоколориметрія	Головні йони (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}), біогенні речовини, важкі метали, феноли, ХСК
УФ-спектроскопія	Загальний органічний карбон
ІЧ-спектрофотометрія	Органічні речовини (лігнін, нафтопродукти та ін.)
Люмінесценція (флуоресценція)	Органічні речовини (гумусові речовини, хлорофіл та продукти його розпаду, нафтопродукти), канцерогенні речовини
Атомна абсорбція	Важкі метали (Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Cd, Bi, Hg), лужні та лужноземельні елементи
Рентген-спектрометрія	As, Se, Te, Bi та ін.
Хроматографія	
Газорідинна хроматографія	Органічні речовини (пестициди, вуглеводні, органічні кислоти, аміни та ін.)

Продовження табл. 1.4

Комбіновані органічні речовини	
Хромато-, мас-спектрометрія	Органічні речовини
Газова (колоночна, тонкостінна) хроматографія + (УФ-, ІЧ-, люмінесцентна) спектрометрія	Нафтопродукти
Фотохімічне (хімічне) спалювання + ІЧ-спектрометрія (кулонометрія)	Загальний органічний карбон
Фотохімічне (хімічне) спалювання + фотоколориметрія	Загальний органічний фосфор, загальний органічний нітроген

Таблиця 1.5

Типовий перелік показників, що визначаються ланками автоматизованої системи контролю якості води

Показник	АСКЯВ	ПГ	СГХЛ	Показник	АСК	ПГХ	СГХЛ
Глибина	+	+		Fe _{заг}	+	+	+
T, °C	+	+		Cu ²⁺	+	+	+
Мутність	+	+		Zn ²⁺		+	+
X	+	+		Cr ³⁺		+	+
pH	+	+		Sr ²⁺			+
Eh	+	+		Cd ²⁺	+		+
O ₂	+	+	+	Hg ⁺	+		+
Cl ⁻	+	+	+	Pb ²⁺	+		+
SO ₄ ²⁻			+	Mn ²⁺			+
NO ₃ ⁻	+	+	+	As ³⁺			+
NO ₂ ⁻	+	+	+	SiO ₂	+		+
PO ₄ ⁻	+	+	+	ХСК		+	+
HCO ₃ ⁻		+	+	C _{орг} , -'орг	+	+	+
CO ₃ ²⁻		+	+	N _{орг}		+	+
O				Жири			+
F ⁻	+	+	+	БСК			+
УФ-світло-пропускання	+			СПАР			+
S ²⁻			+	Феноли			+
CN ⁻		+	+	Нафтопродукти		+	+
Na ⁺	+	+	+	Сума органічних кислот			+
K ⁺	+		+	Пестициди			+
Ca ²⁺	+		+	P _{орг}			+
Mg ²⁺			+	орг			+
NH ₄ ⁺	+	+	+				

Центр обробки гідрохімічної інформації. Завданням центру є обробка, систематизація і інтерпретація інформації, одержаної від АСКЯВ, ПГХЛ, ГХД, організація зв'язку з усіма ланками АСЯНС–ВГ і споживачами інформації; технічне обслуговування засобів; збирання, перевірка на достовірність, опрацювання, зберігання і надання користувачам різноманітних видів інформації, зокрема оперативних короткострокових прогнозів стану водного об'єкта. Кількість спостережень, які здійснюються на різноманітних рівнях АСЯНС–ВГ залежно від поставлених завдань, коливається від 1–4 на місяць до 12 за добу, їх доцільно виконувати в басейнах річок, де є напружений 286 водний баланс. При цьому АСЯНС–ВГ стають частиною загальної системи управління якістю води, що сприяє оптимізації водоохоронних заходів.

Аналізатори. До них відносять прилади, що дають змогу отримувати дані про хімічний склад води в умовах лабораторій або безпосередньо на місці біля водного об'єкта автоматичним або напівавтоматичним способом.

1.8 Засоби екоаналітичного контролю ґрунтів

Важлива родина з групи засобів екоаналітичного контролю є родина приладів, призначених для аналізу ґрунтів, донних відкладів та інших твердих речовин, мінералів і поверхонь. У порівнянні з аналізаторами рідин і газів, вони поширені в меншій мірі, що зумовлено не так їх необхідністю, як складністю аналізу. Відомо кілька портативних аналізаторів вітчизняного та іноземного виробництва. Це зокрема аналізатори меркурію. Крім того, в геологорозвідці застосовується рентгено-радіометричний газоаналізатор хімічних елементів РПП–105, який ґрунтується на рентгено-флуоресцентному методі аналізу. За літературними даними для масового контролю параметрів ґрунтів практично застосовуються тільки універсальні лабораторні прилади стаціонарного типу. До їх числа входять лабораторні і портативні прилади, які призначені для вимірювання концентрації забруднюючих речовин, і прилади для контролю фізико-хімічних, механічних і мікробіологічних параметрів ґрунту. Класифікація цих приладів є традиційною. На сьогодні відомо і застосовується близько 80 методик дослідження ґрунту за допомогою цих приладів. Застосування методик з такими приладами (у відсотковому співвідношенні): фотометричні прилади – 26 %; спектрометричні (ААС або АЕС) – 21 %; хроматографічні – 40 %; електрохімічні – 11 %; титратори – 7 %; хроматомасспектрометри – 5 %; спектрометри – 2,5 %; всі інші – близько 3–4 %. Ця динаміка показує, що лідерами в дослідженні ґрунтів є все ті ж фотометри, атомні спектрометри і хроматографи, які в сумі складають близько 70 % від усіх кількісних вимірювань. Незважаючи на те, що в ґрунті знаходиться велика кількість елементів, визначається їх значно

менше, ніж у повітрі і у воді. Так, в переліку досліджень елементів визначають 108 елементів і їх значень ГДК і 70 елементів з ОДК і ще додаткових 6 величин ОДК речовин у ґрунті, що в сумі становить близько 180 нормованих речовин. В основному, це різні пестициди (їх приблизно 140), мінеральні добрива (біля 10), 10 важких металів (Pb, Cd, Hg, Cu, Cr, Ni, Co, Mn, Zn, V, As, Sb), деякі неорганічні аніони (нітрати, сульфати, фосфати, хлориди, флуориди), сульфур і гідрогенсульфур, а також більше 10 органічних сполук, які не відносяться до числа отрутохімікатів (ацетальдегід, бензин, бензол, ізопропілбензол, ксилол, стирол, толуол, формальдегід). Для дослідження ґрунту найчастіше використовуються засоби вимірювання універсального призначення (лабораторні прилади). Це ті прилади, які в основному застосовуються і для аналізу рідин. Але є і специфічні. Основні засоби вимірювання: фотометри; флуориметри; спектрофотометри; хроматографи; атомно-абсорбційні спектрометри; емісійні спектрометри; прилади на основі електрохімічних методів аналізу (вольтамперометри, йономіри, полярографи).

Контрольні питання до розділу 1

1. Сформулюйте особливості сучасної аналітичної хімії.
2. Предмет аналітичної хімії.
3. Наведіть основні класифікації методів аналітичної хімії.
4. Вимоги до аналітичних реакцій.
5. Сформулюйте, що таке аналітична інформація та аналітичний сигнал.

Наведіть приклади.

6. Аналітичний процес, його стадії.
7. Інфраструктура аналітичної хімії.
8. Розшифруйте поняття «хімічний аналіз».
9. Перерахуйте метрологічні характеристики результатів аналізу.
10. З якими похибками пов'язані поняття правильність та відтворюваність результатів аналізу?
11. Класифікація похибок.
12. Дайте визначення поняттям точність і збіжність.
13. Дайте визначення поняттям правильність і відтворюваність.
14. Дайте характеристику стадій аналітичного процесу.
15. Що таке представницька проба?
16. Етапи пробовідбору.
17. Роль пробовідбору в аналізі.

РОЗДІЛ 2 _____

ВИДИ, МЕТОДИ І ЗАСОБИ ВИМІРЮВАННЯ. МЕТРОЛОГІЯ В ЕКОЛОГІЧНІЙ СФЕРІ

2.1 Сутність і завдання метрології

Структура метрологічної служби України регламентується ДСТУ 2682–94, який діє з 1 січня 1995 року. Метрологічна служба України складається із державної і відомчих метрологічних служб. Державну метрологічну службу очолює Метрологічна служба України з питань технічного регулювання та споживчої політики (Держстандарт України), яка організує проведення комплексу робіт щодо єдиної технічної політики з метрологічного забезпечення на всій території країни, в усіх галузях господарства, діє в інтересах держави та населення. Ця служба має підвідомчий характер і виконує законодавчі та контрольні функції.

Життєдіяльність людства відбувається у тісному взаємозв'язку з навколишнім середовищем. Його пізнання є необхідною умовою існування і розвитку суспільства. Одним з інструментів такого пізнання є метрологія – наука про вимірювання.

Метрологія (грец. *metron* – міра і *logos* – слово, вчення) – наука про вимірювання, яка вивчає теоретичні і практичні аспекти вимірювань як способу пізнання у всіх галузях науки і техніки.

Метрологічні знання зародилися одночасно з утворенням першої людської спільноти, еволюціонували і поступово виокремилися в самостійну науку. Натепер надбання метрології використовують у найрізноманітніших галузях людської діяльності, зокрема в екології.

Впровадження різноманітних сучасних технологій, поліпшення охорони здоров'я і навколишнього середовища потребують залучення величезних масивів інформації про стан матеріальних об'єктів. Якість продукції також залежить від кількості та якості вимірів (отриманих в результаті вимірювань величин), за допомогою яких контролюють технологічні параметри виробничих процесів і параметри, характеристики, властивості виробів, стан довкілля тощо. Сучасна техніка і методика вимірювань сформувалася в результаті тривалого розвитку теоретичних засад і удосконалення засобів вимірювальної техніки на основі метрології, яка ґрунтується на загальних фізичних, хімічних, математичних законах, виробляючи з їх залученням власний інструментарій дослідження.

Метою метрології є створення загальної теорії вимірювань, еталонів і мір, вимірювальних приладів і вимірювальних інформаційних систем, розроблення методів вимірювальних перетворень, методик оцінювання точності результатів вимірювань, методики передачі розмірів одиниць від еталонів до зразкових засобів вимірювань та надалі до робочих засобів вимірювань.

Метрологія має власний предмет і об'єкт вивчення.

Предметом метрології є методи та методики проведення вимірювальних операцій, засоби вимірювальної техніки та способи досягнення необхідної точності вимірювання властивостей фізичних об'єктів і процесів, правила і норми, які цьому сприяють.

Об'єктом сучасної метрології є сукупність метрологічного забезпечення всіх галузей виробництва, споживання та обслуговування суспільства, його елементів (промисловості, сільського господарства, охорони навколишнього середовища, науки, комунальної сфери, транспорту тощо).

Суб'єктами метрології є особи чи організації, які здійснюють управлінську діяльність щодо об'єктів і предметів метрології.

Метрологія послуговується як загальнонауковими, так і спеціальними методами пізнання, котрі об'єднані у *методики метрології* – сукупність фізичних і математичних методів, що використовують для отримання інформації за допомогою вимірювань із заданими точністю та достовірністю (методика вимірювальних перетворень, методика вимірювання та опрацювання результатів спостережень, планування вимірювального експерименту тощо).

Для забезпечення достатньої точності вимірювань використовують певні *засоби метрології* – сукупність засобів вимірювальної техніки і контролю, які використовуються для отримання інформації про різноманітні явища, об'єкти, процеси тощо. Однією із найсуттєвіших вимог до них є здатність забезпечити точність, розширення діапазонів вимірів для всіх величин. Наприклад, сучасні технології потребують точних вимірювань температури у діапазоні кількох мільйонів градусів.

Метрологія виконує такі функції:

а) науково-технічну функцію: вирішення наукових і технічних завдань, покликаних забезпечити створення сучасних засобів і методик вимірювань, оцінювання їх точності;

б) теоретичну функцію: розроблення й удосконалення теоретичних основ метрології, в т. ч. теорій вимірювань, похибок, надійності засобів вимірювальної техніки, вимірювальних перетворень і передавання вимірювальної інформації; розроблення нових принципів та методик вимірювань, у т. ч. фізичні дослідження з метою використання найновіших досягнень науки для створення нових методик вимірювань і засобів вимірювальної

техніки, підвищення точності вимірювань; створення наукових основ державних випробувань вимірювальних засобів, розроблення й удосконалення нормативної документації в галузі вимірювальної техніки (стандарти, технічні умови, інструкції та методичні вказівки); створення й удосконалення наукових основ державної служби стандартних довідкових даних і стандартних зразків, у т. ч. розроблення методик експериментального визначення найдостовірніших значень фізичних констант; розроблення й удосконалення систем збору, апробації, зберігання та розповсюдження стандартних довідкових даних; створення й удосконалення наукових основ державної служби атестації якості продукції, у т. ч. критеріїв оцінки якості продукції. Цими проблемами переймається галузь метрології – теоретична метрологія;

в) законодавчу функцію метрології: розроблення законодавчих актів, правил, вимог і норм, які регламентують усі параметри здійснення вимірювань. Засоби вимірювальної техніки, відокремлені від метрологічної бази, не мають практичної цінності. Тому принципово важливі результати наукових досліджень втілюються на практиці як обов'язкові для виконання. Це зумовлює виконання метрологічними організаціями законодавчих функцій. Їх виконання контролює держава для забезпечення необхідної єдності і точності вимірювань. На цій основі сформувалася законодавча метрологія, яка вирішує такі завдання:

- створення й удосконалення законодавчих основ вимірювальної техніки;

- узаконення (стандартизація) термінів та їх визначень, систем чи сукупностей одиниць, систем еталонів, мір фізичних величин і засобів вимірювань;

- узаконення класів точності засобів вимірювальної техніки, методик оцінювання їх точності;

- узаконення стандартних довідкових даних, методик перевірки і контролю вимірювальних засобів, методик контролю й атестації якості продукції (*атестація* – офіційне підтвердження визнаним компетентним органом відповідності певних характеристик продукції встановленим кваліфікаційним ознакам);

г) прикладну функцію: передавання правильних значень одиниць від еталонів до робочих засобів вимірювальної техніки і мір, метрологічний контроль (метрологічна атестація засобів вимірювальної техніки, акредитація вимірювальних лабораторій, метрологічна експертиза документації і звітів про науково-дослідні роботи, атестація методик вимірювань, метрологічний нагляд за забезпеченням єдності вимірювань).

На основі прикладної функції метрології сформувалася спеціальна галузь метрологічних знань і діяльності – прикладна метрологія, яка виконує такі завдання:

- організація державної служби єдності мір і вимірювань, у т. ч. організація та здійснення періодичної повірки засобів вимірювальної техніки, які експлуатуються, організація та здійснення державних випробувань нових засобів вимірювальної техніки, контролювання стану вимірювальних лабораторій підприємств;
- організація державної служби стандартних довідкових даних і стандартних зразків, у т. ч. публікація офіційних довідників із значеннями констант, властивостей речовин та матеріалів, виготовлення та випуск стандартних зразків, організація служби їх атестації;
- організація і забезпечення діяльності служби контролю за дотриманням стандартів та технічних умов у процесі виробництва, державних випробувань та атестації якості продукції.

Функції науково-теоретичної, законодавчої та прикладної метрології взаємопов'язані і спрямовані на забезпечення єдності та точності вимірювань.

Більшість розвинутих країн запровадили національні стандарти термінів і понять метрології, основні розділи яких узгоджені з міжнародними метрологічними документами, оскільки прогрес у всіх галузях науки, техніки, промисловості, сільського господарства визначається, крім економічних факторів, повнотою і достовірністю інформації про фізичні, хімічні, біологічні явища, процеси, властивості матеріалів, речовин, концентрацій, отримані тільки шляхом вимірювань. Це стосується й екології, яка використовує величезну кількість різнобічної інформації, особливо при подоланні масштабних екологічних проблем.

2.2 Похибки вимірювань. Характеристика якості вимірювань

Вимірювання є необхідною складовою усіх процесів виробництва, життєдіяльності людини загалом, а інколи їх результати стають основою для прийняття надзвичайно важливих рішень, які можуть впливати на суспільство у глобальному масштабі. Значущістю цілей, задля яких проводяться вимірювання, визначається діапазон вимог до якості результатів вимірювання.

Ідеально відображає властивості певного об'єкта (явища тощо) у кількісному і якісному відношеннях істинне значення фізичної величини. Однак це поняття є достатньо абстрактним, тобто абсолютною істиною, до якої людство лише намагається наблизитися. Отже, між практично отриманим результатом та істинним значенням виникає більша чи менша різниця. Оскільки істинне значення вимірюваної величини невідоме, то невідома і похибка, тому на практиці послуговуються дійсним значенням фізичної

величини – настільки наближеним до істинного, що може бути використане замість нього з певною метою. Розбіжність між цими значеннями називають похибкою.

Похибка вимірювання – відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної величини.

Похибки виникають внаслідок причин, зумовлених:

- впливом навколишнього середовища (температура, тиск);
- властивостями вимірюваного об'єкта (зміна рН у річці протягом доби);
- недостатньою кваліфікацією експериментатора, що здійснює вимірювання;
- підготовчими роботами (прогрівання приладу);
- нестабільністю джерела додаткової енергії (спрацювання джерела додаткової енергії у ЗВТ);
- динамічними (змінними) умовами вимірювань;
- похибкою шкали (неправильно проградуєвана шкала);
- невідповідністю моделі вимірюваної величини і справжньої властивості об'єкта, параметри якої треба виміряти (вимірювання не тих показників);
- недосконалістю засобів, використаних при вимірюваннях (застарілі ЗВТ);
- недосконалістю обчислювального алгоритму і виконуваних обчислень при опрацюванні первинних результатів для отримання результату виміру величини.

Аналізуючи причини виникнення похибок, необхідно виокремлювати найістотніші.

Указані фактори не можна усунути чи уникнути їх дії повністю. Тому дві величини – похибка та істинне значення вимірюваної величини (інакше відпала б потреба у вимірюванні) – залишаються невідомими. Отже, теоретично за відомого результату вимірювання неможливо визначити ні істинне значення величини, ні фактичне значення похибки. Оскільки неможливе абсолютно точне вимірювання, то і неможливо точно визначити похибку вимірювання, що є одним із основних протиріч вимірювань. Щоб його подолати на практиці, визначають не точне значення похибки вимірювання, а оцінюють її певні характеристики, зокрема деякий інтервал, у якому вона може перебувати. При цьому інтервал може бути з твердими, або з безумовними, межами (похибка вимірювання не вийде за межі цього інтервалу) чи з м'якими, або умовними (ймовірнісними, довірчими чи вірогідними), межами (похибка вимірювання перебуває у цьому інтервалі лише з певною ймовірністю). Метою аналізу похибок вимірювань є оцінювання меж (умовних чи безумовних), в яких перебуває фактичне значення

похибки. Вважають, що результат виміру разом з інтервалом, що визначається межами похибки вимірювання, накриває з певною ймовірністю істинне значення вимірюваної величини.

Невідомість істинного значення величини і неможливість точного визначення похибки вимірювання були основною причиною створення міжнародними організаціями з метрології та вимірювань (ISO, ІЕС, ІМЕСО та ін.) нормативних документів, у яких для оцінювання якості вимірювань застосовують термін «невизначеність (непевність) результату вимірювання», що позначає пов'язаний з результатом вимірювання параметр, який характеризує розсіювання значень, котрі можна обґрунтовано приписати вимірюваній величині.

Невизначеність результатів спричиняється нестачею точних знань про об'єкт вимірювання, характеристики ЗВТ, умови їх застосувань та інші фактори. Вони ж зумовлюють і похибки вимірювань. Кількісне визначення невизначеності (непевності) і оцінки похибки вимірювання ґрунтуються на однакових даних (характеристики умов вимірювань, об'єкта вимірів, ЗВТ тощо).

Види похибок вимірювань. Вимірювання, як правило, є складовою циклу робіт, які виконуються з певною метою. Відповідно до обраних цілей диференціюються якість і точність вимірювань. Очевидно, що при розрахунку розмірів деталей літаків чи гідротехнічних споруд і обчисленні площі водного дзеркала необхідно дотримуватися різних вимог щодо метрологічного забезпечення. У першому разі це можуть бути тисячні метра, а в другому – метри квадратні. Тому до якості і точності вимірювання висувають неоднакові вимоги. Значення похибок у кожному вимірюванні є різним і регламентується вимогами методики вимірювання, характеристикою засобу вимірювальної техніки, рівнем розвитку науки і техніки. У метрологічній літературі використовують поняття «види похибок», класифікуючи похибки залежно від найрізноманітніших факторів, що їх спричиняють. Наприклад, в одному випадку в переносній експрес-лабораторії із визначення якості води похибки спричинені тривалим часом роботи джерела додаткової енергії – батарейки, а в іншому – неправильно відібрані проби води або проба води зберігалась понад встановлений методикою час.

Залежно від форми вираження розрізняють абсолютну і відносну похибки вимірювань.

Абсолютна похибка вимірювань (A) виражається в однакових одиницях з вимірюваною величиною, наприклад 0,5 мкм. Значення абсолютної похибки визначають за формулою:

$$A = B - X_{icm}, \quad (2.1)$$

де B – результат виміру; X_{icm} – істинне значення вимірюваної величини.

Відносна похибка вимірювань є відношенням абсолютної похибки вимірювань до істинного (дійсного) значення вимірюваної величини і виражається у відсотках або частках вимірюваної величини за формулою:

$$\delta = \frac{B - X_{\text{ист}}}{X_{\text{ист}}} * \frac{\Delta}{X_{\text{ист}}}; \quad (2.2)$$

$$\delta = \frac{B - X_{\text{ист}}}{X_{\text{ист}}} * 100. \quad (2.3)$$

При вимірюванні певної величини чи їх сукупності основними елементами вимірювального процесу є об'єкт досліджень зі своїми властивостями – вимірюваними величинами, засоби вимірювальної техніки, при взаємодії яких з об'єктом отримують вимірювальну інформацію, експериментатор, що організовує вимірювальну процедуру і часто безпосередньо виконує певні вимірювальні операції, наприклад зчитування результатів вимірювань зі шкал приладів, проводить необхідні опрацювання результатів, для яких можуть використовуватися обчислювальні засоби (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Елементи вимірювального процесу

Усі елементи вимірювального процесу перебувають під впливом факторів навколишнього середовища, властивості якого змінюються в часі та просторі і формують умови вимірювання, зокрема інструментальні похибки, зумовлені недосконалістю ЗВТ та залежністю їх властивостей від впливу зовнішніх умов. Інструментальна похибка позначається на вимірюваннях постійно.

На засоби вимірювальної техніки впливає багато факторів (температура довкілля, тиск, вологість, напруженість магнітного і електростатичного поля, інтенсивність електромагнітного поля, різні перешкоди, рівень радіації, механічних вібрацій, струсів і ударів, напруга та частота живлення, певне просторове положення та ін.), змінюючи покази чи інші характеристики. Ці фактори називають впливними величинами. Для кожної з них встановлюють нормальні значення або область нормальних значень (нормальні умови), а також область робочих значень (робочі умови). Для кожного типу ЗВТ регламентують вид впливних величин і конкретні їх нормальні та робочі області значень. Наприклад, нормальною областю

температури для певного ЗВТ може бути температура $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (від 18°C до 22°C), а робоча область температур – від 5°C до 35°C , або нормальна область напруги живлення ЗВТ становить $220\text{В} \pm 4\%$, тобто від $211,25\text{В}$ до $228,85\text{В}$, а робоча область, наприклад, від 186В до 244В .

Якщо всі регламентовані для ЗВТ впливні величини перебувають в області нормальних значень (вимірювання в нормальних умовах), то для ЗВТ оцінюють лише основну похибку, тобто похибку в нормальних умовах.

Коли одна або більше величин, що впливають, виходять за межі нормальних значень, але перебувають у межах робочих значень, то, крім основної, оцінюють відповідні додаткові похибки. Якщо хоч одна з величин, що впливає, виходить за межі робочої області, інструментальну похибку неможливо оцінити, а результати вимірювань – використати за призначенням.

Основну та додаткові похибки ЗВТ оцінюють за їх класом точності, беручи до уваги фактичні умови вимірювань.

Залежно від характеру виявлення, можливості ліквідації та причин виникнення розрізняють систематичну, випадкову і грубу похибки.

Систематична похибка вимірювань залишається постійною або змінюється за певною закономірністю при вимірюваннях однакової величини (наприклад, спрацювання робочих поверхонь деталей засобу вимірювальної техніки).

Випадкова похибка вимірювань змінюється випадково при повторних вимірюваннях однакової величини (наприклад, її можуть спричинити коливання температури).

Грубою похибкою (промахом) називають похибку, яка істотно перевищує очікувану за певних умов (наприклад, дія людського фактора).

Виникнення таких видів помилок зумовлює дія різних факторів, які можна згрупувати:

1) фактори, які проявляються нерегулярно і їх неможливо передбачити. Вони спричиняють випадкову похибку вимірювань, основна властивість якої проявляється в тому, що вона випадково змінюється при повторних вимірюваннях однієї і тієї самої величини;

2) фактори, які постійно або закономірно змінюються у процесі вимірювального експерименту. Вони спричиняють систематичну похибку вимірювань, яка виникає при повторних вимірюваннях однієї і тієї самої величини.

Грубі похибки й промахи є особливим видом випадкових похибок. Грубі похибки викликані, як правило, різкими короткочасними змінами умов вимірювань: механічними поштовхами, вібраціями, коливаннями зовнішніх умов, стрибками живлячої напруги. Промахи відносяться до особистих похибок і обумовлені неправильними діями оператора (неко-

ректним зчитуванням показань приладу, неправильним їхнім записом і т.д.). І ті, і інші похибки викликають помітні відмінності в результатах спостережень. Такі «підозрілі» результати не підкоряються закону розподілу основної маси результатів спостережень і повинні бути вилучені з їхнього числа. Виявлення грубих похибок і промахів роблять за допомогою спеціальних критеріїв, заснованих на апараті математичної статистики.

Критерій Райта

Результат вимірювання X_i (X_{\max} або X_{\min}) не належить заданому розподілу (тобто обтяжений грубою похибкою або промахом) із заданою ймовірністю P , якщо

$$(|x_i - M_x| / \sigma_x) > t_p, \quad (2.4)$$

де t_p – довірчий коефіцієнт, або, інакше кажучи, якщо x_i виходить за межі інтервалу $[M_x - t_p \sigma_x; M_x + t_p \sigma_x]$.

Для нормального розподілу звичайно вибирають $P = 0,9973$, для якого $t_p = 3$, тому в цьому випадку критерій відомий за назвою «правило 3-х сигм». Імовірність відхилення «нормального» результату спостереження за зазначені границі в цьому випадку дорівнює малій величині $1 - P = 0,0027$.

Аналогічним чином можна сформулювати даний критерій і для інших розподілів. Так, для розподілу Лапласа значення t_p для ймовірності $0,9973$ дорівнює $4,18$. Для розподілів, що мають, на відміну від нормального, границі, варто вибирати $P = 1$. У цьому випадку ймовірність появи результатів спостереження за границями розподілу дорівнює нулю.

Значення для різних розподілів зазначені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Значення t_p для різних розподілів

Вид розподілу	Арксинуса	Рівномірний	Лапласа	Сімпсона	Нормальний
t_p	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	4.18	$\sqrt{6}$	3

Недолік критерію – він справедливий для вибірок з кількістю спостережень $n > 20 \dots 30$, для яких можна вважати, що $\bar{x} = M_x$ і $\hat{\sigma}_x = \sigma_x$.

Критерій Смірнова

При $n < 20 \dots 30$ для виявлення грубих похибок і промахів користуються критерієм Смірнова, для якого вираз (2.4) набуває вигляду

$$\frac{|x_i - \bar{x}|}{\hat{\sigma}_x} > \beta, \quad (2.5)$$

де β – випадкова величина, що залежить не тільки від ймовірності P , але і від числа спостережень n .

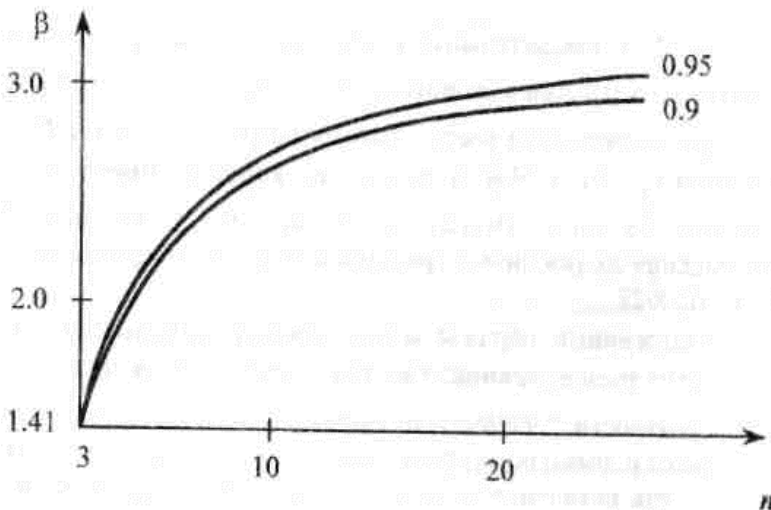


Рис. 2.2. Залежність $\beta(n)$ у критерії Смірнова для нормального закону розподілу

вання, спостереження протягом тривалого періоду часу дають змогу зауважити нелогічні відхилення в отриманих результатах.

Отже, систематичні похибки, як правило, виявляють і уточнюють результат вимірювань за допомогою внесення поправок. Однак якщо результат спотворений випадковою похибкою, його не можна скоригувати так, як у разі систематичної. Уточнюють результат за допомогою проведення кількох повторних вимірювань і використання можливостей теорії імовірності та математичної статистики.

За характером зміни систематичні похибки поділяють на постійні, прогресивні, періодичні (похибки, які змінюються за складною закономірністю).

Постійні похибки довго зберігають своє значення, наприклад протягом усього періоду вимірювань. Такі похибки виникають досить часто при застосуванні неточних мір довжини.

Прогресивні похибки безперервно зростають або зменшуються. До них належать, наприклад похибки внаслідок спрацювання обладнання при виготовленні деталей або акумуляторних батарей і т. д.

Періодичні похибки – це похибки, значення яких є періодичною функцією часу або іншою функцією. Їх спричиняє використання несправних секундомірів, годинників тощо. Похибки, змінюваність яких складно передбачити, виникають внаслідок спільної дії кількох систематичних похибок.

Вплив різних за походженням систематичних похибок на результат інколи збігається за формою й умовами їх виявлення. У цьому випадку операції з ліквідації різних похибок можливо суміщати. Так, якщо засіб вимірювальної техніки був неправильно встановлений, у нього були несправні окремі деталі, на його роботу впливали електромагнітні поля,

Залежність β від n для різних P для нормального закону розподілу результатів спостережень має вигляд, зазначений на рис. 3.1, а значення беруться зі спеціальної таблиці.

Проводячи повторні вимірювання, можна знайти розбіжності у їх результатах (щодо об'єктів навколишнього природного середовища це є обов'язковою вимогою). Так, триразові вимірю-

температура, вологість повітря, атмосферний тиск, то такі недоліки необхідно ліквідувати одночасно.

Отже, основні теоретичні положення про похибки вимірювань логічно пов'язані із властивостями ЗВТ, особливостями методик вимірювань, перевірки та рівнем розвитку науки про вимірювання – метрології.

2.3 Класифікація методів наукових досліджень

Успіх і досягнення поставлених цілей наукових досліджень визначається застосовуваними методами досліджень. Метод (від грец. *Methodos* – шлях, спосіб дослідження, навчання, дії) – певна сукупність стійких правил, призначених для досягнення будь-якої мети. Метод – це прийом мислення або практичної дії, а також засіб або інструмент для дослідження будь-якого об'єкта.

Вибору адекватних методів досліджень сприяє їх класифікація, яка дозволить в подальшому провести поділ одиниць дослідження на групи (класи) і полегшить аналіз об'єкта дослідження.

При класичному підході прийнято виділяти наукові і ненаукові методи досліджень. Ненаукові методи являють собою методи, засновані на обмежено-раціональному, несистемному, недоказовому підході до процесу дослідження. До таких методів відносять апеляцію до авторитетів, релігії, повсякденних економічних знань.

Ознаками наукових методів є їх строгість, однозначність, ефективність, простота, евристичність. Під строгістю в науковому методі розуміється його раціональність, доказовість, узгодженість всіх структурних елементів теоретичної побудови. Внутрішня несуперечливість, відповідність один одному за змістом тверджень, присутніх в теорії, характеризує однозначність наукового методу. Ефективність наукового методу визначається можливістю отримати рішення проблеми за кінцеве число кроків. Простота (економічність) наукового методу – це досягнення наукового результату при мінімальній кількості дій. Евристичність методу – це його здатність привносити новий результат (знання), яке може бути використане або поширене в нові області даної науки чи в інших областях знань. Залежно від змісту об'єктів дослідження розрізняють методи природознавства і методи соціально-гуманітарних наук.

При більш детальній класифікації виділяють методи по галузях науки: математичні, біологічні, правові, соціально-економічні і т. д.

Аналогічно класифікації методології наукових досліджень всі методи можуть бути розділені на загальні та приватні.

Ці поняття повністю корелюються з поняттями загальної, спільної програми та приватної методології.

Залежно від рівня пізнання виділяють методи емпіричного і теоретичного рівнів. До емпіричного рівня відносять знання, отримане в результаті матеріальної практики або завдяки деякому безпосередньому контакту з дійсністю.

Емпіричними методами називають методи пізнання реальності, що діють на рівні досвіду, наприклад спостереження, вимірювання, експеримент. Використання цих методів передбачає звернення до тієї чи іншої форми діяльності органів почуттів людини, опору на чуттєві форми відображення дійсності. Теоретичне знання є результатом узагальнення, абстрагування, введення ідеалізованих об'єктів, математизації і т. п. До числа теоретичних методів відносять використання аналогії, гіпотези, інтерпретації, застосування математичного апарату, різноманітних моделей, а також історичний і еволюційний аналіз в економіці і т. п.

Досить широко поширена класифікація, при якій наукові дослідження будуються на двох основоположних класах методів: формальних і евристичних. Формальні методи спираються на точні абстрактні мови (математичні, формальної логіки і ін.), моделі, об'єкти. До формальних методів відносять, наприклад:

- аналітичні методи або методи елементарної математики і методи математичного аналізу (інтегральні, диференціальні, варіаційні обчислення);
- ймовірнісно-статистичні методи (математична статистика, теорія ймовірності);
- методи дослідження операцій;
- методи теорії вибору і прийняття рішень;
- методи математичної логіки;
- математичне та імітаційне моделювання.

Слово «евристика» походить від грецького слова *heurisco*, воно означає «пізнавати нове», «відкривати». У зв'язку з цим під евристичними методами розуміють спеціальні логічні способи вирішення завдань, побудовані на методах наукового пізнання, що імітують процес людського мислення, на використанні спеціальних правил, прийомів, узагальнень, різні процедури, спрямовані на скорочення перебору варіантів.

До евристичних методів відносять:

- методи як сукупність притаманних людині механізмів, з допомогою яких здійснюється рішення творчих завдань (дедуктивні й індуктивні методи, метод аналогій, аналіз і синтез) і які стосуються загальних методів наукового пізнання;
- методи, спрямовані на скорочення часу вирішення завдань;
- методи експертних оцінок.

Ще один спосіб класифікації методів наукових досліджень – це їх поділ на логічні і нелогічні методи. Логічні методи засновані на логіці:

формальній і математичній і являють собою знаково-символьну систему, яка відобразатиме інструменти і результати наукового пізнання. Прикладами логічних методів можуть слугувати методи індукції, дедукції, формалізації і математизації, методу інтерпретації в поясненні фактів і явищ, методу аксіоматизації в побудові економічних теорій та доказів, методу аналогій та ін.

Нелогічні методи є свого роду антиподами логічним методам і за своєю структурою не пов'язані з формальною і математичною логікою. При цьому їх значення в наукових дослідженнях досить велике. Наприклад, інтуїція як нелогічний метод дослідження досить часто випереджає логічні методи досліджень.

Логічні методи досліджень в залежності від того, які системи обґрунтування в них використовуються, поділяються на кількісні і якісні.

Кількісні методи дослідження базуються на використанні вимірюваних величин, виражених, як правило, в числах. До числа кількісних методів відносять математичні та статистичні методи, проте в прикладному значенні ці методи об'єднують в один загальний метод – економетричний. Якісні методи досліджень базуються на словесних описах, інтерпретації, тлумаченні і поясненні властивостей і характеристик досліджуваного об'єкта.

При виконанні наукових досліджень поняття методу слід відрізнити від понять техніка, процедура, методика наукового дослідження.

Методологія дослідження – послідовність залучення різних форм знань і дозволяє здійснити основні принципи наукових досліджень: об'єктивність, відтворюваність, доказовість (верифікацію) і точність отриманих результатів.

Метод – певна сукупність стійких правил, призначених для досягнення будь-якої мети, спосіб пізнання об'єктивної дійсності.

Методика дослідження – сукупність методів і прийомів дослідження, порядок їх застосування та інтерпретація отриманих з їх допомогою результатів.

Техніка дослідження – сукупність спеціальних прийомів для використання того чи іншого методу.

Процедура дослідження – послідовність дій, спосіб організації дослідження.

2.4 Вимірювання: основні поняття і характеристики

В загальному випадку вимірювання фізичних величин являє собою багатоступеневий процес, складається як із самої процедури виміру, так і ряду підготовчих і заключних процедур, які необхідно виконувати до

і після виконання самих вимірів. Процес виміру можливо розділити на такі етапи:

- підготовка і планування вимірів;
- виконання вимірів;
- обробка і аналіз отриманих даних;
- забезпечення єдності вимірів.

До початку вимірювального експерименту необхідно вирішити ряд питань підготовки, планування і організації вимірів, основними з яких є мета і завдання вимірів, наявність інформації про об'єкт (попередні виміри, діапазон та ін.), модель об'єкта і фізичні величини, вимірювальні параметри, умови вимірювання і величини, які впливають на хід роботи, похибки вимірів, методики вимірів та ін.

Основні поняття вимірювань

Вимірювання – це знаходження фізичної величини експериментальним шляхом за допомогою спеціальних технічних засобів.

Вимірювальні прилади – це засоби вимірювань, призначені з метою вироблення сигналу вимірюваної інформації у формі, що доступна для безпосереднього сприйняття спостерігачем.

Засіб вимірювальної техніки – технічний засіб, який застосовується під час вимірювання і має нормовані метрологічні характеристики.

Засоби вимірювань – це технічні засоби, що використовуються при вимірюваннях і які мають нормовані метрологічні характеристики.

Метод вимірювань – сукупність прийомів використання принципів і засобів вимірювань (метод заміщень, метод збіжності, метод порівняння з мірою, нульовий метод та ін.).

Метрологічні характеристики. Всі засоби вимірювань мають певні метрологічні характеристики. Схема метрологічних характеристик дана на рис. 2.2.

Міри характеризуються номінальним і дійсним значеннями. *Номінальне значення міри* – це значення величини, що вказане на мірі або приписане їй.

Дійсне значення міри – це дійсне значення величини, що відтворюється мірою.

Вимірювальні прилади складаються з чутливого елемента, який знаходиться під безпосередньою дією фізичної величини, вимірювального механізму та відлікового пристосування. Відлікове пристосування приладу має шкалу і покажчик, що виконаний у вигляді матеріального стрижня-стрілки або у вигляді променя світла – світлового покажчика. Шкала має сукупність відміток і проставлених біля деяких із них чисел відліку, що відповідають ряду послідовних значень величини.



Рис. 2.2. Схема метрологічних характеристик

Основними метрологічними характеристиками вимірювальних приладів є: ціна поділки шкали, початкове і кінцеве значення шкали, діапазон показань, межа вимірювань, варіація показів, стабільність засобу вимірювання, вимірювальна сила приладу, клас точності засобу вимірювання.

Ціна поділки шкали – це різниця значень величини, що відповідає двом сусіднім відміткам шкали. Чутливість приладу визначається відношенням сигналу на виході приладу до викликаної ним зміни вимірюваної величини.

Початкове і кінцеве значення шкали – це найменше і найбільше значення вимірюваної величини, що визначена на шкалі.

Діапазон показань – це область значень вимірюваної величини, для якої нормовані допустимі похибки приладу.

Межа вимірювань – це найбільше або найменше значення діапазону вимірювань.

Варіації показів – це різниця показів приладу, що відповідають даній точці діапазону вимірювань при двох напрямках повільних вимірювань показів приладу.

Стабільність засобу вимірювання – це якість засобу вимірювання, що відображає незмінність в часі його метрологічних характеристик.

Вимірювальна сила приладу – це сила, що створюється приладом при контакті з виробом і діє по лінії вимірювання. Вона, як правило, викли-

кається пружиною, яка забезпечує контакт чутливого елемента приладу, наприклад, вимірювального наконечника, з поверхнею вимірюваного об'єкта. При деформації пружини має місце зміна сили: різниця між найбільшим та найменшим значеннями – це максимальне коливання вимірювальної сили.

Клас точності засобу вимірювання – це узагальнена його характеристика, визначена границями припустимих і додаткових похибок, а також іншими властивостями засобів вимірювання, що впливають на їх точність і визначаються стандартами на окремі види засобів вимірювання. Клас точності хоч і характеризує сукупність метрологічних характеристик даного засобу вимірювання, однак не визначає однозначно точність вимірювань, оскільки остання залежить від методу вимірювання і умов їх виконання.

2.4.1 Забезпечення єдності вимірів

Єдність вимірів є однією з функцій державного управління, оскільки є обов'язковою передумовою ефективного господарювання, торгівлі, раціонального використання ресурсів, наукової та інших видів діяльності, а також безпечності продукції для життя і здоров'я людей, її сумісності, взаємозамінності, охорони навколишнього середовища.

Регулювання відносин в області забезпечення єдності вимірів здійснюється відповідно до національного законодавства держав-учасників Співдружності. Міжпарламентська Асамблея держав-учасників Співдружності, керуючись рішеннями Генеральної Асамблеї, прийняла Закон про забезпечення єдності вимірів як рекомендаційний документ в області забезпечення єдності вимірів в усіх державах-учасниках Співдружності. Якщо міжнародним договором (*згідно із Законом про забезпечення єдності вимірів, стаття 3*) встановлені інші правила, ніж ті, котрі утримуються в національному законодавстві в області забезпечення єдності вимірів, то застосовуються правила міжнародного договору.

Єдність вимірів є характеристикою якості вимірів, яка полягає в тому, що результати виражаються в законних одиницях, розміри яких рівні розмірам відтворених величин, а похибки результатів вимірів відомі із заданою імовірністю і не виходять за встановлені межі.

Єдність вимірів – це стан вимірювань, за якого їх результати виражено в прийнятих одиницях і похибки вимірювань відомі з заданою імовірністю.

Єдність вимірювань необхідна для того, щоб можна було порівнювати результати вимірювань, виконаних в різних місцях, в різний час, з використанням різних методів і засобів вимірювань.

Державне керування (Стаття 4 Закону про забезпечення єдності вимірів) діяльністю по забезпеченню єдності вимірів здійснює національний орган по метрології (НОМ). НОМ затверджує нормативні документи по забезпеченню єдності вимірів, що встановлюють метрологічні правила і норми, що підлягають обов'язковому застосуванню на території держави. Єдність вимірювань забезпечується системою стандартів державної системи вимірювань ДСТУ 2681, ДСТУ 2682, ДСТУ 3231, ДСТУ 3214 тощо.

Основні терміни і їх визначення. Основні визначення термінів наведені в Декреті КМ про забезпечення єдності вимірювань (Ст.1) та в ДСТУ 2681–94 «Державна система забезпечення єдності вимірювань. Метрологія. Терміни та визначення»:

- *державний еталон* – первинний або спеціальний еталон, офіційно затверджений як вихідний для країни;
- *засіб вимірювань* – технічний засіб, що використовується для вимірювань і має нормовані метрологічні властивості;
- *калібрування засобів вимірювань* – сукупність операцій, що виконуються з метою визначення дійсних значень метрологічних характеристик і придатності засобів вимірювань до застосування;
- *повідка засобів вимірювань* – визначення спеціально уповноваженим метрологічним органом похибок засобів вимірювань і встановлення їх придатності до застосування.

Залежно від рівня розвитку науково-технічного прогресу та рекомендацій Міжнародної організації законодавчої метрології визначення цих термінів може уточнюватися Державним комітетом України по стандартизації, метрології та сертифікації у нормативних документах на терміни і визначення.

Еталони як засіб вимірювання. Зберігання та відтворення одиниць вимірювань з метою передачі їх розмірів засобам вимірювальної техніки, які застосовуються на території України, забезпечується державними еталонами. Державні еталони є виключно державною власністю та затверджуються ДКТРСП України і перебувають у його віданні. Міжнародні еталони зберігаються у Міжнародному бюро з мір та ваг. Однією з основних вимог, які висуваються до еталонів, є точність. Як правило, створення, зберігання, застосування, відтворення еталонів регламентовано певним стандартом країни. Наприклад, ДСТУ 3231–95 «Метрологія. Еталони одиниць фізичних величин: основні положення, порядок розроблення, затвердження, реєстрації, зберігання та застосування». Розробляються стандарти і на повірочні схеми з використанням еталонів, зокрема для концентрації газів у газових середовищах (ДСТУ 3214–95). Питаннями розробки, зберігання, вдосконалення еталонів займаються науково-дослідні інститути ДКТРСП України. Еталони складають особливу групу засобів вимірювання.

Еталон – це засіб вимірювання, що забезпечує відтворення і зберігання одиниці вимірювань одного чи декількох значень, а також передачу розміру цієї одиниці іншим засобам вимірювальної техніки.

Еталони для посередніх вимірювань фізичної величини не застосовуються, а використовуються для передачі розміру одиниць іншим засобам вимірювань.

За точністю відтворення розмірів одиниць і за службовим призначенням еталони поділяються на дві групи: первинні і вторинні. *Первинним* називають еталон, який забезпечує відтворення розміру фізичної величини з найвищою в державі точністю. *Вторинним* називають еталон, що відтворює розмір одиниці фізичної величини по первинному та періодично звіряється з ним.

В свою чергу первинні еталони поділяються на спеціальні, державні, вихідні; вторинні еталони поділяються за метрологічним призначенням на: еталони-копії, еталони-свідки, еталони-порівняння, робочі еталони.

Для наочності видів еталонів дана схема (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Схема видів еталонів

Первинні еталони. Якщо еталон відтворює одиницю з найбільш високою в країні точністю, то він називається *первинним*. Первинні еталони основних одиниць відтворюють одиницю відповідно до її визначення.

Спеціальний еталон відтворює одиницю в особливих умовах, в яких пряма передача розміру одиниці від існуючих еталонів технічно неможлива з необхідною точністю (високий тиск, температура і т. ін.). Він замінює в цих умовах первинний еталон.

Державний еталон – офіційно затверджений первинний еталон, який забезпечує відтворення одиниці вимірювань та передачу її розміру іншим еталонам з найвищою у країні точністю; це первинний або спеціальний еталон, офіційно затверджений як вихідний для країни (в окремих випадках може бути використаний спеціальний еталон). Інакше державний

еталон – це офіційно затверджений первинний еталон у якості вихідного для держави.

Державний еталон одиниці величини – еталон одиниці величини, визнаний рішенням уповноваженого на те державного органу в якості вихідного на території своєї держави.

Вихідний еталон – еталон, який має найвищі метрологічні властивості серед еталонів, що є на підприємстві чи в організації.

Вторинні еталони створюються і затверджуються в тих випадках, коли це необхідно для організації повірочних робіт, для збереження і меншого зносу державного еталона.

Еталон-копія – це вторинний еталон, призначений для збереження одиниці й передачі її розміру робочим еталонам.

Еталон порівняння – це вторинний еталон, призначений для порівняння еталонів, які з тих чи інших причин не можуть бути безпосередньо порівняні один з одним.

Еталон-свідок – це вторинний еталон, призначений для перевірки збереження державного еталона, для заміни на випадок пошкодження або втрати. Еталон-свідок використовується лише тоді, коли державний еталон є невідтворним.

Робочий еталон – це вторинний еталон, призначений для збереження одиниці і передачі її розміру зразковим засобам вимірювання найбільш високої точності, Він призначений для перевірки чи калібрування засобів вимірювальної техніки.

Еталон передавання – це вторинний еталон, що призначається для взаємного порівняння еталонів, які за тих чи інших обставин не можуть бути звірені безпосередньо.

Груповий еталон – еталон, до складу якого входить група ЗВТ або група еталонів.

Усі засоби вимірювання, які використовуються не для передачі розміру одиниць, а для практичного вимірювання, називаються робочими засобами вимірювальної техніки. Робочі засоби вимірювальної техніки забороняється використовувати для перевірки.

Калібрування засобів вимірювальної техніки – це визначення в певних умовах або контроль метрологічних характеристик засобів вимірювальної техніки, на які не поширюється державний метрологічний нагляд. Засоби вимірювальної техніки, які підлягають державним випробуванням (згідно із статтею 18 Закону про метрологію та метрологічну діяльність) і на які не поширюється державний метрологічний нагляд, підлягають калібруванню під час випуску з виробництва. Необхідність проведення калібрування в експлуатації засобів вимірювальної техніки, на які не поширюється державний метрологічний нагляд, визначається їх користувачем.

Калібрування проводиться метрологічними службами юридичних осіб з використанням еталонів, супідрядних державним еталонам одиниць величин. Результати калібрування засобів вимірів засвідчуються каліброваним знаком, нанесеним на засоби вимірів, або свідченням (сертифікатом) про калібрування, а також записом в експлуатаційних документах.

Повірка засобів вимірювальної техніки. Повірку засобів вимірювальної техніки здійснюють з метою встановлення або підтвердження придатності засобів вимірювальної техніки до застосування. Під терміном «повірка» розуміють визначення метрологічним органом похибок засобів вимірювальної техніки і встановлення його придатності для вимірів.

Повірка засобів вимірювальної техніки – це встановлення придатності засобів вимірювальної техніки, на які поширюється державний метрологічний нагляд, до застосування на підставі результатів контролю їхніх метрологічних характеристик.

Державну повірку засобів вимірювальної техніки виконують органи державної метрологічної служби, а калібровку виконують метрологічні служби підприємств, організацій та міністерств. Державній повірці підлягають вихідні засоби вимірювальної техніки і робочі засоби, які застосовуються в охороні здоров'я; при виробництві медикаментів; при здійсненні заходів щодо охорони навколишнього середовища; при виконанні робіт, пов'язаних з обов'язковою сертифікацією продукції і т. д. Засоби вимірювальної техніки, що не підлягають державній повірці, калібруються відомчими метрологічними службами. Крім повірки, державні метрологічні організації проводять випробовування – встановлення придатності до випуску засобів вимірювальної техніки на конструкторських заводах. Повірку можуть здійснювати тільки ті органи, які акредитовані ДКТРСП України. Фахівці територіальних органів, які проводять державну повірку засобів вимірювання, повинні бути атестовані і володіти статусом повірника згідно з процедурою ДКТРСП.

Контрольні питання до розділу 2

1. Поясніть, що ми розуміємо під поняттям «систематичні помилки».
2. Розшифруйте поняття: методична, реактивна, інструментальна помилка.
3. Схарактеризуйте методи розпізнавання систематичної помилки.
4. Чи можна перевести систематичну помилку у випадкову?
5. Що розуміють під поняттям «стандартний зразок»?
6. Дайте визначення наступним термінам: правильність, відтворюваність, систематична похибка, випадкова похибка.
7. Що таке середній результат, медіана, абсолютне та відносне відхилення?
8. Що таке «промахи»? Як перевірити, чи є результат промахом?
9. Які закони розподілу випадкових чисел Ви знаєте?

10. Що таке генеральна сукупність випадкових величин та вибірка з неї? Як вони пов'язані?
11. Чи є сенс робити більше тринадцяти вимірювань вмісту визначуваної речовини?
12. Що таке довірчий інтервал?
13. Поясніть поняття « t -критерій».
14. Скільки визначень необхідно зробити при перевірці нової методики?
15. Що таке межа виявлення і межа визначення?
16. Дати визначення поняттю «метрологія».
17. Назвати предмет і об'єкт метрології.
18. Які завдання метрології?
19. Правові основи метрології.
20. Назвати основні характеристики вимірювань.
21. Назвати метрологічні характеристики вимірювальних приладів.
22. Назвати види еталонів.
23. Назвати види вимірювань.
24. Як поділяють вимірювання за класом точності?
25. Назвати склад і завдання державної метрологічної служби України.
26. Дати поняття еталона, повірки і калібрування.
27. Сутність і види похибок.
28. Дати поняття фізичної величини.
29. Які форми вираження мають відносні величини?
30. Як визначаються довірчі межі результату вимірювання?

РОЗДІЛ 3 _____

МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

3.1 Класифікація і характеристика основних методів спостереження

Методи дослідження поділяють на якісні і кількісні. Завданням якісного аналізу є виявлення певного хімічного елемента або сполуки чи встановлення складу досліджуваної речовини, кількісного – визначення кількісного вмісту речовини в досліджуваній пробі або встановлення кількісних співвідношень між складовими частинами речовини. Якісний аналіз зазвичай передує кількісним визначенням.

Для отримання аналітичної інформації використовуються різні властивості, характерні для даної системи. Властивості речовини, які не залежать від їх кількості, називають інтенсивними, залежні – екстенсивними. Наприклад, температура, тиск, частота лінії в спектрі – інтенсивні властивості; маса, обсяг, сила струму, інтенсивність спектральних ліній – екстенсивні властивості. Якісний аналіз заснований на інтенсивних властивостях речовини, кількісний – на екстенсивних. Прояв або зміна хімічних або фізичних властивостей речовини фіксується у вигляді аналітичного сигналу, який може бути визначений. Всі методи аналізу засновані на отриманні і вимірі аналітичного сигналу. Аналітичний сигнал проявляється в результаті деякого цілеспрямованого впливу на пробу в ході аналізу. Аналітичний сигнал за своєю природою специфічний, тобто відноситься тільки до цілком певного атома, молекули або інших часток. Однак на практиці аналітичні сигнали різних речовин часто бувають дуже близькі, і реєструючі прилади не в змозі їх розрізнити. Крім того, на аналітичний сигнал речовини, що визначається, можуть накладатися сигнали розчинника, реагентів, домішок.

На основі вимірюваних параметрів методи кількісного аналізу поділяють на хімічні, фізико-хімічні, фізичні та біологічні (рис. 3.1).

Кінцева мета хімічного аналізу полягає в отриманні достовірних і надійних результатів, які правильно відображають якісний і кількісний склад аналізованої проби. Вибираючи метод, необхідно чітко знати мету аналізу, оцінити гідності і обмеження доступних методів аналізу. Вибір методу і методики аналізу при цьому визначається не тільки метою аналізу, але також властивостями і особливостями зразка. Слід враховувати фізичні властивості аналізованого об'єкта: його агрегатний стан, летючість,

гігроскопічність, механічну міцність і т. д. Визначальними при виборі методу аналізу є хімічні властивості зразка, а також властивості компонента, що визначається, і супутніх домішок.

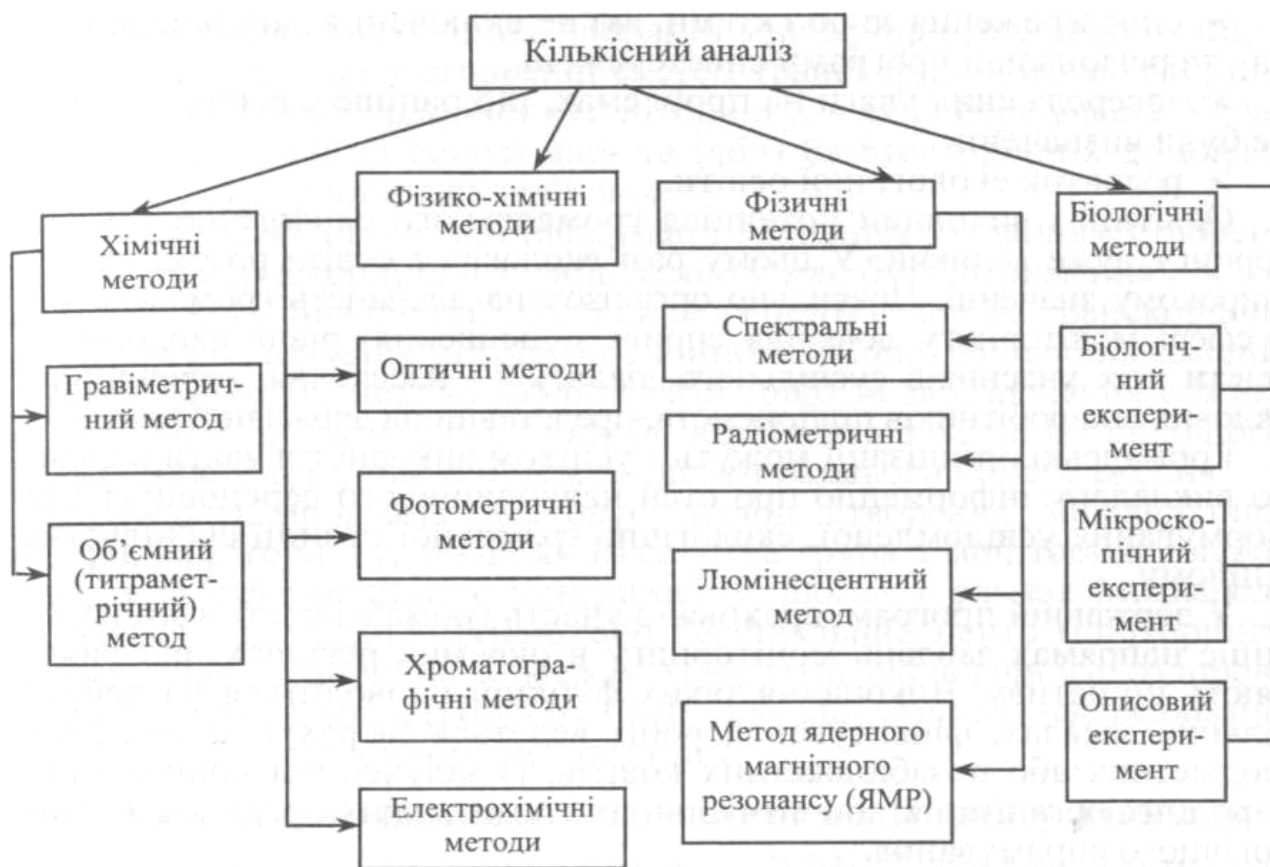


Рис. 3.1. Класифікація методів кількісного аналізу

Знаючи хімічні властивості компонентів аналізованого об'єкта і оцінивши можливі перешкоди, вибирають якомога більш виборчий метод, тобто метод, яким в даних умовах можна виявити або кількісно визначити цільові компоненти без перешкод з боку інших присутніх компонентів. Поряд з терміном «вибірковість» користуються терміном «селективність». Якщо метод або методика дозволяють виявити або визначити тільки один компонент, то їх називають специфічними.

Вибірковість методу, методики або окремої реакції, на яких базується виявлення або визначення компонента, обумовлює успіх рішення аналітичної задачі. Так, високу вибірковість характеризують такі методи, як атомно-абсорбційний або ферментативний метод.

Багато реакції, на яких засновані методики, також високо вибагливі, наприклад, утворення деяких комплексних сполук з органічними реагентами, ферментативні і електрохімічні реакції.

Методику хімічного аналізу можна зробити більш вибірковою, змінивши умови аналізу (рН середовища, концентрацію реагентів, розчинник

і т. д.), усунувши вплив компонентів, що заважають переведенням їх в іншу форму (маскування) або відділенням (осадження, екстракція, хроматографія) від основного компонента.

Однією з найважливіших характеристик методу аналізу є чутливість. Метод чутливий, якщо невеликі зміни концентрації аналізованого компонента викликають відносно великі зміни аналітичного сигналу.

Найпростішою чисельною характеристикою чутливості є коефіцієнт чутливості (S). Він визначається як похідна аналітичного сигналу концентрації компонента:

$$S = dy/dc. \quad (3.1)$$

Якщо градувальна функція лінійна ($y = kx+b$), то коефіцієнт чутливості – це тангенс кута нахилу градувальної прямої k. Чим вище коефіцієнт чутливості, тим менший вміст речовини відповідає одній і тій же величині аналітичного сигналу і тим вище за інших рівних умов чутливість методики в цілому.

Інша характеристика чутливості – межа виявлення – найменша маса речовини, що визначається даним методом. Межа виявлення може бути виражена у відсотках (масова частка), при цьому межа виявлення показує мінімальну масову частку компонента, що визначається в аналізованому зразку (вода, ґрунт, інші об'єкти), яка може бути встановлена даним методом.

Сучасні прилади оснащені персональними комп'ютерами, що дозволяє швидко проводити серійні аналізи різних об'єктів навколишнього середовища. Сучасні прилади оснащені персональними комп'ютерами, що дозволяє швидко проводити серійні аналізи різних об'єктів навколишнього середовища. Межі, що досягаються при виявленні важких металів у біологічних об'єктах, демонструють можливості застосовуваних методів. Від чутливості методу залежить кількість речовини, яку може бути взято на аналіз. При цьому необхідно враховувати очікуваний вміст виявленого (в якісному аналізі) або визначаємого (в кількісному аналізі) компонента.

Маса або об'єм зразка, взятого на аналіз, може змінюватися у певних межах, що вказується в конкретних методиках. Наприклад, при аналізі ґрунту на вміст важких металів навішування ґрунту для аналізу коливається від 1 г (визначення валового вмісту металів атомно-абсорбційним методом) до 10 г (визначення рухомих форм важких металів цим же методом).

При аналізі ґрунту на вміст важких металів колориметричним методом навішування для аналізу збільшують в 2 рази, оскільки чутливість цього методу менше, ніж атомно-абсорбційного.

Універсальність методів і методик – це можливість виявлення або визначення багатьох компонентів. Особливе значення має виявлення або визначення багатьох компонентів одночасно в одній пробі, тобто проведення аналізу багатокомпонентних систем. Висока вибірковість методу

і його універсальність не суперечать один одному. Багато універсальних методів аналізу відрізняються високою вибірковістю визначення окремих компонентів, наприклад, такі методи, як хроматографія, деякі види вольт-амперометрії, атомно-емісійна спектроскопія. Методами атомно-емісійної спектроскопії з застосуванням індуктивно зв'язаної плазми і квантометрів визначають в одній пробі (без поділу) 25–30 різних елементів.

Точність аналізу. Це збірна характеристика методу або методики, що включає їх правильність і відтворюваність. Висока точність передбачає правильність результатів, незначний розкид даних аналізу. Точність часто характеризують відносною похибкою визначення в процентах. Вимоги до точності зазвичай визначаються метою і завданнями аналізу, природою об'єкта. Необов'язково завжди прагнути до високої точності. Наприклад, при агрохімічних аналізах в польових умовах визначення компонентів можна проводити з похибкою 10–15 %. Для більш точного визначення як основного компонента, так і домішок похибка не повинна перевищувати 0,1–1 %. При аналізі напівпровідників похибка визначення основних компонентів повинна бути нижче 0,1 % і навіть 0,01 %, оскільки фізичні властивості цих сполук у значній мірі залежать від сталості їх стехіометричного складу.

Досить точні гравіметричні і титрометричні методи, похибка яких зазвичай становить відповідно 0,05–0,2 і 0,1–0,5 %. Із сучасних методів найбільш точний кулонометричний метод, який дозволяє проводити визначення компонентів з похибкою 0,001–0,01 %. Як правило, вимоги до точності хімічного аналізу диктують технологи, геологи, медики, фізики. Але хімік-аналітик завжди повинен мати власне розуміння необхідності досягнення тієї чи іншої точності при проведенні аналізу. Невиправдано висока точність визначення призводить до збільшення тривалості і вартості аналізу. Так, при підвищенні точності визначення компонентів з 2 до 0,2 % час аналізу збільшується більш ніж у 20 разів. Завищення вимог до точності часто призводить до необхідності застосування складної і дорогої апаратури. Таким чином, необхідно точно вибрати метод аналізу, особливо при проведенні масових (серійних) аналізів.

Експресність методу. Вимога до експресності (швидкості) проведення аналізу часто висувається як одна з основних при виборі методу і методики. Необхідність вибору експресного методу іноді диктується завданням аналізу. Наприклад, при конвертерному способі виробництва сталі, що триває 15–30 хвилин, неодноразово визначають вміст елементів, тобто кожен аналіз повинен займати лише кілька хвилин. При проведенні хірургічних операцій іноді виникає потреба протягом декількох хвилин визначити в крові або тканинах хворого концентрацію біологічно активної сполуки (сечовини, глюкози, лікарського препарату і т. п.). Відомі методи, які дозволяють проводити аналіз дуже швидко. Наприклад, методом атомно-емісійної спектро-

скопії з застосуванням квантометрів можливе визначення 15–20 елементів за кілька секунд; в методі іонометрії застосовуються іоноселективні, в тому числі ферментні, електроди, час відгуку яких на утримання компонента становить 0,5–1 хв. Відзначимо, що в більшості методик вимірювання сигналу, пов'язаного з утриманням компонента, як правило, це досить швидка стадія. Основний час при проведенні аналізу витрачається на підготовку проби. Тому за інших рівних умов для зменшення часу виконання аналізу слід вибирати найбільш виборчі і такі, що не потребують спеціальної пробопідготовки, методики.

Вартість аналізу. При виборі методу (методики) аналізу нерідко важливе значення, особливо при проведенні серійних і масових аналізів, має вартість аналізу, що включає вартість використовуваної апаратури, реактивів, робочого часу аналітика, а іноді і самої аналізованої проби. Найбільш економічні титрометричні, гравіметричні, потенціометричні методи.

Дорога апаратура використовується в спектрофотометричному, люмінесцентному, атомно-абсорбційному методах. Найбільш висока вартість обладнання в мас-спектрометрії, радіоспектроскопії, атомно-емісійній спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою. Оцінюючи витрати на аналіз, враховують також вартість і доступність реактивів; час, що витрачається на виявлення або визначення одного компонента; масу аналізованої проби, особливо коли дорогим є сам матеріал аналізованого об'єкта (сплави і злитки платинових металів, золота і т. п.). За інших рівних умов для вирішення поставленого завдання слід вибирати найбільш економічні метод і методику проведення аналізу.

Автоматизація аналізу. При проведенні масових аналізів слід вибирати метод, що допускає автоматизацію аналізу: це полегшує працю аналітика, замінює багато ручних, трудомістких операцій автоматичними; знижує похибки окремих операцій; збільшує швидкість проведення аналізу; знижує його вартість; крім того, стає можливим аналіз на відстані (поза лабораторією).

У сучасних методах аналізу тенденція до автоматизації зростає. Хоча автоматизація аналізу часто вимагає великих витрат, її застосування обумовлене автоматизованим процесом виробництва і зростаючими вимогами до контролю якості продукції.

Інші вимоги до методів аналізу. Окрім наведених вище факторів, які беруть до уваги при виборі методу і методики, завдання аналізу можуть пред'являти до методу і інші специфічні вимоги. Наприклад, проведення аналізу без руйнування зразка (недеструктивний аналіз) необхідно при дослідженні творів мистецтва і археологічних об'єктів, судової експертизи. Для вирішення таких завдань аналіз проводять рентгенофлюоресцентним або ядерно-фізичним методами.

При аналізі вкраплень, мікрофази металевих злитків, геологічних і археологічних зразків, шаровому аналізі плівок, виявленні складу плям, штрихів у рукописах, в об'єктах судової експертизи потрібно проводити локальний аналіз. При цьому вводять нову характеристику – просторову роздільну здатність, тобто здатність розрізняти близько розташовані ділянки зразка. Просторова роздільна здатність визначається діаметром і глибиною області, яка руйнується при аналізі. Найбільш висока просторова роздільна здатність, що досягається сучасними методами локального аналізу, – 1 мкм по поверхні і до 1 нм по глибині. Локальний аналіз виконують рентгено-спектральними методами, атомно-емісійними спектральними методами з лазерним збудженням, а також мас-спектрометричними.

Одне з найважливіших завдань сучасної аналітичної хімії – проведення аналізу на відстані (дистанційний аналіз). Така проблема виникає при аналізі космічних об'єктів, дослідженні дна Світового океану, при аналізі радіоактивних та інших шкідливих для здоров'я людини речовин. Проблему аналізу на відстані часто вирішують із застосуванням ядерно-фізичних, мас-спектрометричних та інших методів. Таким чином, велика кількість факторів, які необхідно оцінювати і враховувати при виборі методу аналізу і оптимальної методики виявлення або визначення змісту компонентів, робить цей етап аналізу досить складним. Розв'язання задач спрощується із застосуванням комп'ютерного моделювання.

3.1.1 Хімічні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища

Хімічні методи засновані на застосуванні різних типів хімічних реакцій, в тому числі кислотно-основних, комплексоутворення, осадження. До хімічних методів відносять гравіметричний і титрометричний методи аналізу. Для реєстрації аналітичного сигналу в гравіметрії слугують аналітичні ваги, в титрометрії – вимірювальний посуд (бюретки, мірні піпетки). Іноді аналітичний сигнал фіксують візуально (виділення газу, зміна забарвлення індикатора).

Кількісне визначення речовини хімічними методами складається з трьох етапів.

Перший етап – відмірювання певної кількості речовини для аналізу. Для цього речовину зважують або вимірюють об'єм її розчину.

Другий етап – проведення хімічної реакції, у результаті якої компонент, що його визначають, перетворюється на сполуку з певними хімічними та фізичними властивостями.

Третій етап – вимірювання показника якоїсь фізичної властивості, за значенням якого роблять висновок про кількість визначуваного компонента.

Гравіметричний (ваговий) метод. Гравіметричний аналіз – кількісний метод аналізу, який ґрунтується і призначається для вимірювання маси компонента, який виділяється у вигляді відомого складу сполуки або хімічно чистого компонента. Помилка визначення 0,1–0,005 %. У гравіметричному аналізі важливо з'ясувати точну масу того компонента, який аналізується. Гравіметричні методи засновані на законах еквівалента, постійності складу речовини, збереження маси.

Гравіметричний аналіз полягає у виділенні речовини в чистому вигляді і її зважуванні. Найчастіше таке виділення проводять осадженням. Рідше компонент, що визначається, виділяють у вигляді летючої сполуки (методи відгонки). У ряді випадків гравіметрія – кращий спосіб вирішення аналітичної задачі, наприклад, при аналізі зразків з вмістом компонента, що визначається, більше 0,1 %, особливо якщо потрібно проаналізувати обмежене число проб. Гравіметрія – це абсолютний метод. З допомогою кількісного гравіметричного аналізу можна вирішити багато завдань. Наприклад, атомні, молекулярні і еквівалентні маси речовин. Він також визначає маси речовин, які входять до складу аналізованої речовини, знаходить склад і ставлення хімічно схожих або однакових речовин, але різних за фізико-хімічними ознаками.

У гравіметричного аналізу обчислення аналізованих компонентів і складу точної маси дуже важливо. Гравіметричний аналіз – один з найбільш універсальних методів. Він застосовується для визначення майже будь-якого елемента. Здебільшого у гравіметричних методиках використовується пряме визначення, коли з аналізованої суміші виділяється потрібний компонент, який зважується у вигляді індивідуального з'єднання. Частина елементів періодичної системи (наприклад, з'єднання лужних металів та деякі інші) нерідко аналізується за непрямыми методиками. У цьому випадку спочатку виділяють два певні компоненти, переводять їх в гравіметричну форму і зважують. Потім одне із з'єднань або обидва переводять в іншу гравіметричну форму і знову зважують. Вміст кожного компонента визначають шляхом нескладних розрахунків. Найбільш істотною перевагою гравіметричного методу є висока точність аналізу. Для розрахунку результатів гравіметричного аналізу потрібно знання лише молярних мас і стехіометричних співвідношень.

Істотним недоліком гравіметричного методу є тривалість визначень. Найчастіше гравіметричний метод застосовують для визначення основних компонентів проби, коли на виконання аналізу відводиться кілька годин або десятків годин, для аналізу еталонів, що використовуються в інших методах, складу різних композицій і т. д. Аналітичним сигналом в гравіметрії є маса. Гравіметричні методи аналізу в залежності від процесів, що використовують при визначенні, поділяють на три групи:

1. Методи виділення;
2. Методи відгонки;
3. Методи осадження.

Методи виділення. У методах виділення компонент, який визначають, виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

Методи відгонки. У методах відгонки визначуваний компонент кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки. Визначувану частину відганяють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, яка супроводжується виділенням летких продуктів.

Методи осадження. У методах осадження визначуваний компонент кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу. Осад промивають, висушують (або прожарюють) і зважують на аналітичних вагах. По масі осаду та його формулі розраховують вміст певного елемента в % по масі.

Зважування. Проведення аналізу речовини, яка підлягає досконалому аналізу, називається середньою формою невеликої маси вимірювання, вона вимірюється аналітичними вагами.

Розчинення. В даному випадку вибирають відповідний розчинник. У багатьох випадках в якості розчинника виступає вода, оскільки багато речовин добре розчиняються у воді. Ті речовини, які не розчиняються у воді, наприклад, сіль азоту, сірка та інші, замінюються іншими кислотами і розчиняються.

З'єднання з ознаками кислот, наприклад алюміній, вапно, миш'як і їх оксиди, можуть розчинятися в лугах. Багато елементів пов'язані з органічними і комплексно органічними сполуками, кислоти і луги не розчиняються у воді, проте легко розчиняються в органічних розчинах.

Об'ємний (титрометричний) метод. Методи аналізу, які засновані на вимірі кількості (обсягу або маси) реагенту точно відомої концентрації, яку витрачено на реакцію з обумовленою речовиною, називають титрометричними. На відміну від гравіметричного аналізу реактиви беруть в кількості, еквівалентній речовині, яку визначають. Хімічні титрометричні методи дають похибку визначення 0,30–0,05 % при масі речовини, що визначається, 0,1–0,5 М.

Титрометричний аналіз – метод визначення кількості речовини шляхом точного вимірювання об'єму розчинів речовин, що вступають між собою в реакцію.

Титр – кількість г речовини, що міститься в 1 мл розчину або еквівалентну речовині, що визначається. Наприклад, якщо титр H_2SO_4 дорівнює 0,0049 г/мл, це означає, що кожен мл розчину містить 0,0049 г сірчаної кислоти.

Розчин, титр якого відомий, називається титрованим.

Титрування – процес додавання до досліджуваного розчину або його аліквотної частини еквівалентної кількості розчину, що титрується.

При цьому використовуються стандартні розчини – розчини з точною концентрацією речовини (NaOH, HCl). За швидкістю виконання об'ємний аналіз має значну перевагу перед ваговим аналізом. Зіставлення об'ємного аналізу із гравіметричним показує, що замість тривалих і кропітких операцій: осадження (з подальшим дозріванням осаду), фільтрування, промивання, прожарювання пустого тигля й тигля з осадом тощо за об'ємного аналізу проводять лише одну операцію – титрування. Точність об'ємних визначень зазвичай дещо менша, ніж точність гравіметричних, оскільки зважування на аналітичних вагах дещо точніше, аніж точне вимірювання об'ємів бюреткою.

Одна з найбільш суттєвих відмінностей об'ємного аналізу від гравіметричного полягає в тому, що під час титрування використовують не надлишок, а точно відповідну рівнянню реакції хімічно еквівалентну визначуваній речовині кількість реактиву. Необхідною умовою для використання об'ємного методу аналізу є можливість так чи інакше фіксувати точку еквівалентності.

Другою необхідною умовою для використання реакції в об'ємному методі аналізу є кількісний перебіг, який характеризується відповідним значенням константи рівноваги реакції. Ця константа має бути достатньо великою, інакше титрування стає неможливим.

Під час титрування можна використовувати тільки ті реакції, які відбуваються з достатньою швидкістю.

Крім того, необхідно, щоб титрований розчин реактиву, який додається, витрачався виключно на реакцію з визначуваною речовиною. Інакше кажучи, під час титрування не повинні відбуватися побічні реакції, які б унеможливили точне обчислення результатів аналізу. Зазначені вимоги до реакцій обмежують царину застосування об'ємного аналізу.

За своїм характером реакції, які використовують в об'ємному аналізі, належать до різних типів. З огляду на це об'ємні визначення можна поділити на такі основні методи: метод нейтралізації, методи окислення-відновлення, методи осадження й комплексоутворення.

Метод нейтралізації. Сюди належать об'ємні визначення, що ґрунтуються на взаємодії кислот і лугів, тобто на реакції нейтралізації. За допомогою методу нейтралізації визначають кількість кислот або лугів у певному розчині, а також розв'язують інші задачі, які так чи інакше приводять до нейтралізації (визначення деяких солей, які мають сильно-лужну реакцію внаслідок гідролізу і тому титруються кислотами, визначення амонійних солей, визначення азоту в органічних сполуках). Як індикатори цього методу використовують речовини, забарвлення яких змінюється залежно від зміни значення рН (лакмус, метилоранж, фенолфталеїн).

Методи окислення-відновлення (оксидиметрія). Найчастіше використовуються такі з них:

❖ перманганатометрія – використовує реакції окислення за допомогою перманганату калію KMnO_4 . Титрування перманганатом проводять без індикатора;

❖ йодометрія – в основі лежать реакції окислення вільним йодом. Як індикатор використовують розчин крохмалю;

❖ хроматометрія – використовуються реакції окислення біхроматом калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Як індикатори зазвичай використовують дифеніламін. Можна також застосовувати дифеніламінсульфонову кислоту у вигляді натрієвої чи барієвої солі або фенілантраніловоу кислоту;

❖ броматометрія – використовує реакції окислення за допомогою бромату калію KBrO_3 . Індикатори – метилоранж і метиловий червоний.

Методи осадження й комплексоутворення. Сюди належать об'ємні визначення, які ґрунтуються на осадженні певного іона у вигляді важкорозчинної сполуки або зв'язуванні його в малорозчинний комплекс. Для цього необхідне виконання певних умов, а саме: осад має бути практично нерозчинним; випадання його має відбуватись досить швидко; результати титрування не повинні спотворюватися явищами адсорбції (співосадження); має бути можливість фіксувати точку еквівалентності під час титрування. Ці вимоги значно обмежують коло реакцій, які практично застосовуються в об'ємному аналізі. У методах осадження як індикатори використовують розчин хромату калію K_2Cr_4 (метод Мора) або залізно-амонійних галунів $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (метод Фольгарда). У методах комплексоутворення індикатором може бути еріохром чорний Т.

3.1.2 Фізико-хімічні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища

Фізико-хімічні методи. Фізико-хімічні методи ґрунтуються на залежності фізичної властивості від хімічного складу аналізованого середовища.

Фізичні й фізико-хімічні методи об'єднує спільна назва інструментальні методи аналізу. Методика проведення фізико-хімічних аналізів переважно однакова і зводиться до такого:

❖ залежно від аналізованої системи обирається необхідний метод аналізу;

❖ готується ряд стандартних розчинів (серій);

❖ вимірюються фізичні властивості розчинів на відповідному приладі;

❖ за отриманими даними будується градувальний графік у координатах склад – властивість;

❖ вимірюється фізична властивість аналізованого зразка й за графіком визначається його склад.

Суть фізико-хімічних методів аналізу полягає у вивченні співвідношень між складом і властивостями хімічних систем. Зміна фізичних властивостей системи (заломлення світла, електропровідність, поглинання світла тощо), яка відбувається внаслідок хімічних або електрохімічних реакцій, залежить від концентрації визначуваного компонента. Розрізняють прямі і опосередковані методи аналізу. За прямих методів вимірювана властивість залежить від концентрації визначуваного компонента безпосередньо. В опосередкованих методах зміна властивостей системи використовується для визначення моменту завершення реакції між визначуваною речовиною і реагентом (знаходження кінцевої точки титрування). Інколи фізико-хімічні методи аналізу називають інструментальними, бо для вимірювання сигналів використовується апаратура. Фізико-хімічні методи аналізу мають значно більшу специфічність і чутливість порівняно з хімічними. Що менша кількість речовини вступає в реакцію з певним реактивом, то більш специфічною є реакція.

Залежно від використовуваного фізичного явища фізико-хімічні методи аналізу поділяються на оптичні, фотометричні, електрохімічні, хроматографічні. Чутливість фізико-хімічних методів визначається двома факторами: інтенсивністю вимірюваної фізичної властивості і чутливістю детекторів сигналу в приладі.

Електрохімічні методи. Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на взаємозв'язку електрохімічних властивостей системи з її складом. Електрохімічні методи базуються на взаємодії речовини з електричним струмом і навпаки.

Електрогравіметрія. Елемент, який визначають, виділяють електролізом, найчастіше осадженням на катоді, потім електрод зважують. Тільки дуже небагато металів осаджуються на аноді. До них належать, наприклад, марганець і свинець, які у процесі електролізу окислюються до MnO_2 і PbO_2 . Оскільки отримувані на катоді осадки найчастіше досить добре відповідають вимогам, які ставляться і до осаджуваної, і до вагової форм, то електроліз дає можливість дуже точно визначати вміст деяких металів у розчинах їхніх солей. Водночас використання відповідної апаратури й перевірених методик дає змогу виконувати визначення порівняно швидко. Тому метод застосовують переважно для визначення деяких основних компонентів сплавів, кольорових металів. Однак є метали, які не дають при електролізі достатньо щільних осадів на електроді. З іншого боку, коли в розчині наявний не один, а кілька катіонів, може відбуватися або їх одночасне розрядження і осадження на катоді, або розрядження замість визначуваного яких-небудь сторонніх іонів (наприклад, іонів H^+).

Для проведення електровагового аналізу використовуються платинові електроди. Платина найкраще відповідає вимогам, які ставляться до матеріалу електродів в електроваговому аналізі. Ці вимоги такі:

❖ електроди не повинні розчинятися ні під впливом струму, ні в результаті хімічної взаємодії з речовинами, наявними в розчині, зокрема з кислотами;

❖ осад, який утворюється при електролізі, має щільно приставати до електрода;

❖ електрод не повинен змінюватися, зберігаючись на повітрі.

Якщо електрод не відповідає цим вимогам, то точне визначення маси металу, що виділився при електролізі, унеможлиблюється.

Унаслідок високої вартості платини доводиться шукати можливості заміни платинових електродів електродами з менш цінних металів або сплавів. Однак анод виготовляють із платини, оскільки, по-перше, у процесі електролізу аноди з інших металів можуть розчинятися, а по-друге, – розміри анода можуть бути невеликими. Катод інколи виготовляють з якого-небудь дешевшого матеріалу, наприклад міді.

Електрод, на якому відбувається осадження визначуваних металів, повинен мати якнайбільшу поверхню і якнайменшу вагу, а також не повинен перешкоджати перемішуванню рідини. Усім цим вимогам найкраще відповідають сітчані електроди, які найчастіше використовують на практиці. Анодом здебільшого слугує шматок платинового дроту, зігнутий спіралью.

Потенціометричний аналіз. Це метод визначення концентрації іонів, який ґрунтується на вимірюванні електрохімічного потенціалу електрода, зануреного в досліджуваній розчин.

Для потенціометричного аналізу використовують гальванічні елементи, які складаються з індикаторного електрода й електрода порівняння. Потенціал першого залежить від концентрації визначуваного іона в розчині, а потенціал другого нечутливий до концентрації цього іона. Тому електро-рушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента залежить тільки від концентрації визначуваного іона в розчині. Потенціал між електродами вимірюють спеціальними приладами – потенціометрами або рН-метрами. У потенціометричному аналізі розрізняють метод прямої потенціометрії і метод потенціометричного титрування.

Пряма потенціометрія – вимірювання точного значення електродного потенціалу. Попередньо, користуючись розчинами з відомою концентрацією, калібрують електрод, тобто дослідним шляхом визначають залежність його потенціалу від концентрації визначуваного іона.

Пряму потенціометрію широко використовують, визначаючи концентрацію водневих іонів або значення рН розчинів. Поява іон-селективних мембран, тобто перетинок, які пропускають іони тільки одного виду, привела до розробки методів потенціометричного визначення інших іонів.

Перевагою прямої потенціометрії є те, що в процесі аналізу концентрація аналізованого розчину не змінюється, є можливість працювати

з малими об'ємами розведених розчинів, процеси легко піддаються автоматизації.

Метод використовують для визначення рН природних і стічних вод за допомогою скляного електрода; іон-селективні електроди дають можливість встановити вміст нітратів у рослинах та продуктах, концентрацію катіонів натрію, калію, кальцію, магнію, міді, аніонів, галогенідів, ціанідів тощо.

Для електрохімічних вимірювань використовують стандартні та індикаторні електроди. Потенціал стандартних електродів сталий, потенціал індикаторних – залежить від концентрації речовин і вимірюється відносно стандартних. Загальні вимоги до індикаторних електродів такі: електроди мають бути зворотними, тобто їхній потенціал має змінюватися зі зміною активності (концентрації) іонів металів у розчині відповідно до рівняння Нернста; електроди мають бути хімічно стійкими до речовин, котрі містяться в розчині. Індикаторні електроди для потенціометричного титрування мають задовольняти ще й таку умову: потенціал електрода має встановлюватися швидко, інакше титрування потребуватиме багато часу.

Кондуктометричний аналіз. Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електропровідності рідкої фази, яка перебуває в рівновазі з відповідною твердою сполукою. Це один із найточніших способів визначення розчинності важкорозчинних сполук. Кондуктометрія має низку переваг, оскільки дозволяє визначити вміст речовини в розчині простим вимірюванням електропровідності розчину. Для цього потрібно мати тільки попередньо побудовану калібрувальну криву залежності електропровідності від концентрації. Крім того, у процесі вимірювання електропровідності аналізований розчин майже не змінюється, завдяки чому можна проводити повторні вимірювання і, зберігши його, в будь-який час перевірити отримані результати. Метод прямої кондуктометрії використовують для визначення концентрації розчинених солей у питних водах і водах для теплообмінного обладнання.

Кондуктометричне титрування ґрунтується на титруванні, кінець якого визначають за перегином кривої залежності електропровідності від кількості доданого титрованого робочого розчину. Зміна електропровідності за кондуктометричного титрування пов'язана із заміною в розчині, у процесі перебігу реакції, одних іонів на інші з іншою іонною провідністю. Кондуктометричне титрування, на відміну від звичайного, не потребує використання індикаторів і може використовуватись у забарвлених, а також у дуже розведених розчинах. Цей вид титрування відрізняється від звичайного також тим, що дає не одну тільки точку, а повну криву всього процесу титрування. На її основі можна скласти уявлення як про перебіг реакції, так і про деякі властивості отриманих речовин. Наприклад, різкий мінімум кондуктометричного титрування свідчить про стійкість або малу

розчинність продуктів реакції. Розмитість області переходу від однієї ділянки кривої до іншої вказує (залежно від природи основної реакції) або на гідроліз утвореної солі, або на підвищену розчинність осаду, або на недостатню стійкість нової сполуки. За дотримання певних умов кондуктометрично можна визначати дві різні сполуки, наявні одночасно в тому самому розчині.

Кондуктометричний метод контролю цікавий тим, що зміна стану контрольованої системи проявляється у вигляді електричних імпульсів, а це дає можливість автоматизувати дослідження. Електропровідність розчину залежить від усіх наявних у ньому компонентів і є інтегральною властивістю системи. Поєднання вимірювання електропровідності з визначенням якого-небудь іншого інтегрального показника (наприклад, густини) або специфічної (наприклад, значення рН) властивості розчину дозволяє здійснювати досконалу схему автоматичного контролю, що широко використовується в комплексному моніторингу довкілля.

Одним із методів кондуктометрії є високочастотне титрування. Застосування струму високої частоти дає змогу користуватися системою без занурених у розчин електродів. За високочастотної кондуктометрії вимірювальна комірка, яка виготовлена зі скла або пластмаси й містить досліджуваний розчин, розміщується між двома металевими пластинами, котрі щільно прилягають до стінок комірки (комірка конденсаторного типу), або всередині індукційної котушки (комірка індукційного типу). За високочастотної кондуктометрії вимірюється не електропровідність розчину, а сукупність багатьох властивостей розчину й комірки, у тому числі й діелектрична стала. Тому інтерпретація отриманих результатів тут складніша порівняно зі звичайною кондуктометриєю. Цей метод успішно застосовують для аналізу і під час проведення наукових досліджень.

Полярографічний метод. Метод ґрунтується на вимірюванні зміни сили струму, який проходить крізь розчин, зі зміною напруги. Полярографічний метод аналізу ввів у науку у 1922 р. чеський учений Я. Гейровський. За цього методу аналізу досліджуваний розчин піддають електролізу з крапельним ртутним катодом за безперервно зростаючої напруги. Електроліз проводиться в полярографі, який автоматично записує вольт-амперну криву, або полярограму. Ця крива дає змогу не тільки якісно, а й кількісно визначати наявні в розчині катіони. Якщо в розчині міститься сіль тільки одного катіона, то крива має S-подібний вигляд. Крива показує, що поки прикладена напруга не сягнула деякого значення, сила струму залишається близькою до нуля (залишковий струм). Але тільки-но напруга перевищить це значення, сила струму дуже швидко зростає зі збільшенням напруги і крива круто піднімається вгору. Однак дуже швидко зростання сили струму знову припиняється, і крива переходить у пряму, паралельну до осі абсцис (граничний або дифузійний струм). Отже, вольт-амперна крива має

східчастий характер і називається «полярографічною хвилею».

Якісний полярографічний аналіз ґрунтується на визначенні потенціалів напівхвиль (потенціалів точок перегину на полярографічних хвилях, де сила струму становить половину значення граничного струму) і зіставленні їх з уже відомими значеннями потенціалів напівхвиль різних речовин. Кількісний полярографічний аналіз ґрунтується на вимірюванні висоти хвиль, які відповідають граничним дифузійним струмам відновлення, оскільки висота полярографічної хвилі прямо пропорційна концентрації іона розчину, що відновлюється на катоді.

Переваги полярографічного методу аналізу такі: висока чутливість методу, тобто придатність для визначення в тих чи інших об'єктах дуже малих кількостей домішок, які неможливо визначити звичайними хімічними методами; можливість у тому самому розчині якісно й кількісно визначати кілька різних елементів, не застосовуючи їх хімічного розділення; можливість проводити в тому самому розчині ряд повторних визначень, оскільки концентрація розчину після кожного електролізу майже не змінюється, адже струми, які виникають при полярографії, дуже слабкі. Крім того, визначення проводиться дуже швидко (2–3 визначення за 10–15 хв). Цим методом у природних водах і ґрунтах визначають вміст цинку, кадмію, свинцю, міді; токсичні елементи в продуктах, стічних водах; користуються ним і для визначення концентрації вітамінів, ферментів, гормонів в організмі людини для діагностики захворювань.

Амперометричне титрування. Існування простої залежності між концентрацією речовини і полярографічним струмом було використано під час розроблення чутливого і зручного методу аналізу – амперометричного титрування. Роль індикатора тут виконує величина граничного дифузійного струму. Зміна концентрації визначуваної речовини (яка в процесі титрування переходить у форму, не здатну відновлюватися полярографічно) негайно впливає на значення граничного струму. Вимірюючи силу струму (за сталого потенціалу крапельного електрода в області граничного струму) після кожного додавання титрувального розчину і будуючи залежність граничного струму від об'єму доданого розчину, дістають криві амперометричного титрування. Ознакою завершення титрування є зменшення граничного струму до нуля або, навпаки, початок зростання сили струму від нульового значення. Точка еквівалентності відповідає точці перетину двох кривих.

Амперометричним методом зручно визначати багато аніонів, наприклад сульфати, карбонати, оксалати, фосфати, молібдати, для яких не існує достатньо хороших і швидких методів визначення.

Амперометричне титрування дає змогу швидко визначити багато катіонів, навіть якщо вони не дають полярографічної хвилі. Робочими розчинами слугують розчини неорганічних і органічних осаджувачів або

комплексоутворювачів.

Кулонометричний метод. Метод ґрунтується на вимірюванні кількості електричного струму, що витрачається на реакцію з визначуваним компонентом. На відміну від електровагового методу, кулонометрично можна визначати також ті речовини, які не осаджуються на електроді, а залишаються в розчині або потрапляють у довкілля. Вимірювання навіть дуже малих кількостей електрики можна проводити з невеликою похибкою, тому кулонометрія – дуже чутливий і точний метод аналізу.

Подібно до електровагового аналізу, кулонометрія проводиться або за заданого потенціалу, або за заданого струму. Другий варіант варто використовувати тоді, коли на електроді в широкому діапазоні потенціалів виключена можливість перебігу будь-яких реакцій, крім основної. Цей варіант забезпечує максимальну точність і чутливість аналізу. Кількість електрики, яка пройшла при кулонометрії з заданим потенціалом, вимірюють за допомогою кулонометру, а при кулонометрії з заданою силою струму – визначають множенням сили струму на час аналізу.

Відмінність кулонометричного методу від електровагового полягає також у тому, що необхідно точно встановити момент, коли окислення або відновлення досліджуваної речовини майже повністю завершено. Момент кількісного завершення електрохімічної реакції встановлюють різними способами.

Якщо в кулонометричному методі аналізу струм витрачається безпосередньо на окислення або відновлення визначуваних речовин, то такий метод називають прямою кулонометрією. Однак на практиці такі прямі методи використовуються порівняно рідко.

Значно поширеніший метод кулонометричного титрування. Метод тільки формально називається титруванням, оскільки тут не застосовують бюреток і титрованих робочих розчинів. Суть методу полягає в тому, що паралельно з електрохімічною реакцією, яка відбувається під впливом електричного струму, у розчині відбувається також хімічна реакція між визначуваною речовиною і продуктом електрохімічної реакції. Електроліз ведуть за наявності великого надлишку сторонніх іонів, здатних до більш легкого електрохімічного окислення–відновлення, ніж визначувані іони. Таким способом знешкоджують небажані побічні реакції, основна з яких – розклад води. Про кількість речовини роблять висновок за кількістю витраченого електричного струму.

Методом кулонометричного титрування можна визначати такі окисники, як хром, марганець, ванадій, уран, церій і деякі інші елементи. Добираючи відповідні індикаторні системи для встановлення кінця електролізу, можна також визначати два або більше окисники чи відновники в суміші, якщо їхні потенціали відновлення різні. Кулонометричний метод допускає автоматизацію процесу титрування й керування ним на відстані,

що відіграє важливу роль під час визначення різних радіоактивних елементів.

Хроматографічні методи. Хроматографічний аналіз – метод розподілу, якісного виявлення та кількісного визначення компонентів рідких і газоподібних сумішей, що ґрунтується на різному їхньому розподілі між рухомою і нерухомою фазами. Хроматографія є найбільш універсальним методом розділення речовин. Її використовують для розділення сумішей будь-яких розчинних або летких сполук. Вибір певного методу хроматографії залежить від природи і кількості зразка, мети розділення, досвідченості експериментатора.

Залежно від фізико–хімічної природи взаємодії речовин, котрі розділяються, між рухомою і нерухомою фазами, розрізняють такі найважливіші види хроматографії:

- ❖ іонообмінна – ґрунтується на процесі стехіометричного обміну іонів;
- ❖ адсорбційна – в основі лежать явища молекулярної адсорбції;
- ❖ розподільча (і її різновид – екстракційна) – ґрунтується на різниці в коефіцієнтах розподілу розділюваних речовин між двома рідкими фазами, що не змішуються;

- ❖ осадочна – використовує для розділення речовин різну розчинність осадів, які утворюються при взаємодії іонів розчину, котрий хроматографується з осаджувачем, нанесеним на високодисперсну речовину – інертний носій;

- ❖ гель-хроматографія – використовується для розділення молекул, що відрізняються розміром. Ґрунтується на молекулярно–ситових ефектах під час руху речовин, котрі розділяються через желеподібну або жорстку пористу нерухому фазу, яка має складну структуру. Що менший розмір молекул і доступніші для них пори нерухомої фази, то більша швидкість їхнього руху;

- ❖ лігандна (ліганднеобмінна) – ґрунтується на розділенні молекул, здатних утворювати комплекси з поглинутими катіонами металу у фазі іоніту.

Перелічені види хроматографії належать до рідинної хроматографії (рухома фаза – рідина). Крім цього, існує газова хроматографія, в якій рухомою фазою є газова, а нерухома фаза може бути твердою або рідкою.

За геометрією хроматографічної системи розрізняють колонну і площинну хроматографії. До останньої належить паперова хроматографія, у якій роль нерухомої фази виконує вода, сорбована волокнами целюлози. До площинної також зараховують і тонкошарову хроматографію, в якій можуть бути реалізовані два види хроматографії, але нерухома фаза складається з тонкого шару (закріпленого або не закріпленого) на пластині з інертного матеріалу.

Іонообмінну хроматографію використовують для розділення елементів із подібними хімічними властивостями. Зокрема її використовують для

виділення та ідентифікації трансуранових елементів, збагачення ізотопів. Такі унікальні можливості іонообмінної хроматографії досягаються особливими прийомами проведення хроматографічного процесу. Залежно від способу за допомогою якого проводиться хроматографічне розділення, розрізняють фронтальну, витісняючу та елюентну іонообмінні хроматографії. Крім того, при розділенні близьких за хімічною природою іонів використовують метод так званої іонообмінної хроматографії з використанням комплексоутворення.

В іонообмінній хроматографії елюентами зазвичай слугують буферні розчини, які розрізняються значенням рН, іонною силою, а також здатністю до утворення комплексів.

Цим методом визначають загальну твердість води, вміст катіонів важких металів у воді, ґрунті, донному мулі. Методом іонообмінної хроматографії визначають понад 70 аніонів неорганічних і органічних кислот, катіони лужних і лужноземельних металів у воді, продуктах, лікувальних препаратах тощо.

Рідинна хроматографія – найуживаніший метод аналізу складних органічних проб. У сучасній рідинній колоночній хроматографії розчин, що витікає з колонки, пропускають через відповідний детектор, а потім за допомогою автоматичного колектора або вручну збирають у вигляді окремих фракцій. Результати виявлення речовин в елюаті зображують у вигляді хроматограми. В установках рідинної хроматографії (як і в газових) використовують різноманітні детектори: ультрафіолетовий, електрохімічний, детектор з діодною матрицею, флуориметричний. Застосування електрохімічного детектора дає змогу визначати сполуки при їх вмісті 10–12 г в 1 мл проби. Найбільшу чутливість під час визначення сполук з малими ГДК (біогенні аміни, поліароматичні вуглеводні, гормони, токсини) має флуориметричний детектор.

Рідинна хроматографія рекомендована не тільки для аналізу, а й для препаративного виділення речовин, особливо якщо ці речовини недостатньо термостійкі, розкладаються на світлі або легко окислюються.

Методом газорідинної хроматографії визначають склад стічних вод нафтопереробних та хіміко-фармацевтичних підприємств, заводів органічного синтезу. У газорідинній хроматографії носіями нерухомої фази є датомові землі та інші тонкоподрібнені тугоплавкі матеріали, які часто «дезактивують», тобто промивають кислотою або лугом чи силанізують, щоб виключити можливість адсорбції на їхній поверхні розділюваних речовин. Носії покривають шаром нерухомої фази – рідиною, яка кипить за високої температури (зазвичай – синтетичний полімер) і приготованим у такий спосіб сорбентом заповнюють скляні або металеві трубки (насадні колонки), які залежно від їхньої довжини і розмірів термостату можуть бути вигнуті

або мати форму спіралі. Робочу температуру колонки можна підтримувати сталою (ізотермічний режим) або поступово збільшувати (програмування температури), щоб скоротити час виходу малорухомих речовин.

Газова хроматографія – найбільш поширений і ефективний метод хроматографії. Цим методом можна якісно й кількісно визначати компоненти органічних і неорганічних сполук, газоподібних, рідких і твердих речовин, тиск пари яких перевищує 0,133–133 Па і які переганяються без розкладу в області температур до 400–500 °С. Основною перевагою газової хроматографії є висока чутливість і роздільна здатність, швидкість, точність і вищий рівень автоматизації аналізу. Розшифрувати результати хроматографічного аналізу досить просто.

Проводячи газову хроматографію, у нагрітій до певної температури потік газу-носія вводять аналізовану пробу. Речовини, що містяться в пробі, випаровуються і разом з потоком газу потрапляють у термостатовану колонку з нерухомою фазою (адсорбентом).

У колонці багаторазово відбуваються процеси адсорбції і десорбції на твердому носії або розчинення і виділення в рідкій плівці суміші газоподібних речовин. Розділення складної суміші тут визначається коефіцієнтами адсорбції або розподілу аналізованих речовин між фазами. На виході з колонки суміш розділяється на індивідуальні речовини, які потрапляють з потоком газу на детектор.

За допомогою детектора кількісно визначають концентрацію аналізованих компонентів у газі-носії після розділення їх у хроматографічній колонці.

Кількісною характеристикою газової та рідинної адсорбційної хроматографії є висота або площа хроматографічного піка, які пропорційні до вмісту компонента в досліджуваній суміші.

Найефективнішого поєднання можливостей техніки розділення та ідентифікації речовин досягнуто об'єднанням в одну систему газового хроматографа і мас-спектрометра. Таку систему називають хромато-мас-спектрометром, а відповідний метод аналізу – хромато-мас-спектрометрією.

Паперова хроматографія. Це один із видів рідинної розподільчої хроматографії. Однією рідкою нерухомою фазою зазвичай є вода, Другою – насичений водою органічний розчинник, який не змішується або частково змішується з водою. При неперервному проходженні розчинника через хроматографічний папір відбувається перенесення розділюваних речовин від точки їх нанесення на папір до точки, розташованої на деякій відстані від неї в напрямі руху розчинника. Оскільки коефіцієнти розподілу речовин між двома фазами різні, розділювані речовини під дією рухомої фази просуваються на різну відстань.

Тонкошарова хроматографія. Тонкошарова хроматографія відрізня-

ється від паперової високою чутливістю (у 10 разів), швидкістю й чіткістю розділення. За цього виду хроматографії розділення речовин здійснюється на пластинках, покритих тонким шаром адсорбенту. Останній є нерухомою фазою, а розчинники – рухомою. У тонкошаровій хроматографії використовують пластинки із закріпленим, незакріпленим, модифікованим і готовим шаром адсорбенту. З аналітичною метою застосовують пластинки з товщиною шару 0,15–0,25 мм. При використанні пластинок із незакріпленим шаром сорбенту процес хроматографування відбувається швидше, але шар неміцний. Ефективність тонкошарової хроматографії зростає при використанні пластинок із готовим закріпленим шаром промислового виробництва. Розділення речовин на пластинках можна проводити методом висхідної, низхідної або кругової хроматографії. Використовують одно-, дво- або багаторазове розділення речовин.

Методом тонкошарової хроматографії розділяють амінокислоти й барвники рослин, визначають активність ґрунтової фауни за продукцією амінокислот.

Фотометричні методи. Фотометричний аналіз ґрунтується на переведенні визначуваного елемента в забарвлену сполуку й вимірюванні оптичної густини отриманого розчину. Хімічна стадія визначає можливість методу, час, який затрачається на аналіз, специфічність, а також чутливість і точність методу. Інтенсивність поглинання можна вимірювати довільним способом, незалежно від характеру забарвленої сполуки. Точність методу й частково чутливість та специфічність залежать від способу вимірювання. Залежно від способу вимірювання розрізняють кілька методів фотометричного аналізу. Візуальне порівняння інтенсивності забарвлення з відомим стандартом називають колориметричним аналізом. Якщо для вимірювання світлопоглинання використовують фотоелемент зі світлофільтром, то прилад називають фотометром або електрофотокolorиметром (ФЕК), а метод аналізу – фотометричним. Найточніші результати, особливо аналізуючи складні суміші, отримують на спектрофотометрах, коли світло поглинання можна вимірювати у вузькому діапазоні спектра.

Спектрофотометрія – метод аналізу, що базується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини. Аналіз здійснюють за поглинанням речовинами монохроматичного випромінювання у видимій, УФ- і ІЧ-ділянках спектра.

Вплив концентрації рН і сторонніх іонів на фотометричні визначення. Фотометричне визначення складається з двох етапів: переведення визначуваного компонента в сполуку, яка поглинає світло, і вимірювання оптичної густини розчину. Повнота переведення визначуваного компонента в сполуку, що поглинає світло, залежить від концентрації реагуючих компонентів, оскільки у фотометричних методах аналізу часто використо-

вують порівняно малостійкі комплексні сполуки.

Значення рН фотометричного визначення значною мірою залежить від стійкості сполуки, що поглинає світло, а також від властивостей реактиву і визначуваного катіона. У разі використання реактивів, які містять аніони сильних кислот, зниження рН розчину мало впливає на утворення сполуки, яка поглинає світло. З підвищенням рН розчину, навпаки, може відбуватися гідроліз з утворенням основних солей або навіть гідроксиду визначуваного катіона.

Сторонні іони утворюють із використовуваним реактивом комплекс, який поглинає світло; зв'язують реактив з утворенням комплексу, який поглинає світло в іншій області спектра; мають власне забарвлення або поглинають світло в області, близькій до поглинання комплексом визначуваного іона, а також зв'язують визначуваний іон у малодисоційовану сполуку. Для знешкодження шкідливого впливу сторонніх іонів використовують хімічні та фізичні методи, а інколи попередньо відокремлюють визначуваний компонент.

Фотометричні методи високочутливі, розроблені для визначення майже всіх хімічних елементів, окрім інертних газів. З їх допомогою визначають як макро-, так і мікрокількості (до 10^{-8} %) аналізованого компонента.

Методи фотометрії широко застосовують в аналізі природних об'єктів: повітря, поверхневих вод, ґрунту, донного мулу, рослин, а також стічних вод, газоподібних викидів, відходів промисловості. Фотометричні методи використовують для автоматичного, а також дистанційного контролю.

З огляду на те, що у спектрофотометрії використовується не поліхроматичне, а монохроматичне світло, тобто вузький інтервал довжин хвиль – 1...2 нм, вона має такі переваги порівняно з фотоколориметрією: аналіз, який проводиться у вузькій області оптимального світлопоглинання, значно збільшує чутливість і точність кількісного визначення; використовується як для аналізу однієї речовини, так і для аналізу систем, які містять кілька компонентів, що поглинають світло і хімічно не взаємодіють один з одним; дозволяє аналізувати як забарвлені, так і безбарвні розчини; дає можливість охопити ширший діапазон довжин хвиль, завдяки чому вимірювання проводять із більшою точністю; дає змогу широко досліджувати якісний склад і хімічну будову різних сполук.

Фотоколориметрія. Фотоколориметричний метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло крізь забарвлений розчин, за допомогою спеціальних оптичних приладів із фотоелементом – фотоколориметрів. Поглинання світла в розчинах характеризується двома параметрами – інтенсивністю поглинання світлого потоку й довжиною хвилі поглинутого світла. Інтенсивність поглинання визначається специфічними властивостями речовини, її концентрацією і товщиною шару.

У фотоколориметрії використовують поліхроматичне світло з інтерва-

лом довжин хвиль 20–100 нм, який виділяють за допомогою відповідного світлофільтра. Останній вибирають таким, у якого спектральна область максимального пропускання променів (мінімум поглинання) збігається з областю максимального поглинання розчину визначуваної речовини.

У фотокolorиметрі фотоелемент перетворює світлову енергію, яка пройшла крізь розчин, та електричний струм (фотострум), силу якого вимірюють гальванометром. Сила струму прямо пропорційна інтенсивності світла, що падає на фотоелемент. Користуючись попередньо побудованим калібрувальним графіком, визначають концентрацію забарвленої сполуки в розчині.

Фотоневфелометрія, фототурбидиметрія. Нефелометричний і турбидиметричний методи аналізу ґрунтуються на тому, що визначуваний компонент переводять у важкорозчинну сполуку, яка міститься в розчині у вигляді зависі, і вимірюють інтенсивність розсіяного світла або послаблення світлового потоку цією суспензією. Якщо вміст речовини знаходять за інтенсивністю розсіяного світла, то такий метод називають нефелометричним. Метод визначення вмісту речовини за послабленням світлового потоку суспензією називається турбидиметричним. У разі нефелометричного й турбидиметричного аналізу змінюється інтенсивність світлового потоку, але його спектральна характеристика залишається майже незмінною.

За допомогою нефелометричного й турбидиметричного методів аналізу можна провести аналіз за малих концентрацій компонентів, які утворюють важкорозчинні сполуки (сульфати, галогеніди тощо). Для цього можна користуватися водними і неводними розчинами.

Спектральний аналіз. Спектральний аналіз – це метод аналізу, який ґрунтується на вивченні складу та будови речовини за її спектром, який випромінюється збудженими атомами й молекулами. Спектр – упорядковане за довжинами хвиль випромінювання. Оптичний спектр охоплює ультрафіолетову, видиму та інфрачервону області. Атоми й молекули можуть збуджуватися полум'ям пальника, електричною дугою або іскрою. Атоми аналізованої речовини випромінюють світло під дією високої температури, яка досягає 2000–3000 °С у полум'ї, 3000–7000 °С в електричній дузі і кілька десятків тисяч градусів в іскрі. Випромінювання, отримане таким способом, розкладається у спектр призмою або дифракційною ґраткою спектрального приладу і реєструється фотографічною пластинкою або фотоелектричним пристроєм. Якщо для збудження атомів і молекул використовують електричну дугу або іскру, то такий спектральний метод називається емісійним, якщо полум'я пальника, – полум'яною фотометрією.

Особливий інтерес становить полум'яна фотометрія, яка ґрунтується на безпосередньому вимірюванні випромінювання введеного в полум'я розчину. Методом полум'яної фотометрії кількісно визначають понад

70 хімічних елементів, зокрема й катіони лужних і важких металів у природних водах. Завдяки нижчій температурі полум'я в ньому збуджуються спектри лише невеликої кількості елементів; тому кількість ліній у спектрі (а точніше – набір частот) порівняно невелика. Тож можна не використовувати щілини, призми і ґратки для розкладання світлового потоку, а обмежитися тільки світлофільтрами. Це дає змогу збільшити чутливість, оскільки на приймач світла (зазвичай фотоелемент) потрапляє значна частина світлового потоку з полум'я; водночас на щілину спектрографа потрапляє лише незначна частина збудженого в плазмі світлового випромінювання досліджуваної речовини.

Емісійний спектральний аналіз. Відомі три типи емісійних спектрів: лінійні, смугасті і неперервні. Лінійні спектри випромінюються атомами та іонами розжарених газів і парів. Смугасті спектри виникають при випромінюванні світла розжареними парами молекул. Неперервні спектри випромінюються розжареними рідкими і твердими тілами.

Найважливішими особливостями спектрального аналізу є висока чутливість визначення деяких елементів: швидкість, об'єктивність, універсальність. Недоліками спектрального аналізу є вплив структури і хімічної неоднорідності аналізованих матеріалів на результати визначення; відсутність стабільних джерел збудження спектрів, а також важкість еталонування.

Для визначення складу аналізованої проби за характерними лініями використовують спектральний аналіз. Для повного аналізу іноді достатньо помістити між електродами невелику наважку (0,1–1 мг), збудити її електричною дугою або іскрою і сфотографувати спектр. Спектр елемента може бути дуже складний, але для встановлення наявності цього елемента в пробі достатньо виявити кілька ліній. Важливою перевагою якісного спектрального аналізу є можливість за спектром тієї самої невеликої проби речовини встановити наявність, а досить часто й приблизний вміст великої кількості елементів. Абсолютна чутливість спектрального визначення деяких матеріалів становить 10^{-6} – 10^{-8} г. Для якісного спектрального аналізу використовують найчутливіші лінії з малими потенціалами іонізації, так звані останні лінії. Це ті лінії, які в разі зменшення вмісту визначуваного елемента в пробі зникають останніми.

Для розшифрування спектрів використовують таблиці спектральних ліній і атласи. Атласи бувають двох типів. Атласи першого типу містять комплекти планшетів з фотографіями дугових і іскрових спектрів заліза, на яких вказані довжини хвиль усіх його спектральних ліній. В атласах другого типу є зображення спектра заліза поряд зі шкалою довжин хвиль, а також вказано положення найхарактерніших ліній елементів періодичної системи, довжини їхніх хвиль та інтенсивність.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз ґрунтується на визначенні

концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання. Атомно-абсорбційний аналізатор МГА–915 – спектрометр із земанівською корекцією – застосовують для елементного аналізу природних, питних і стічних вод, ґрунтів, біологічних проб повітря. Переносний аналізатор ртуті РА–915 дає змогу проводити неперервний моніторинг вмісту цього токсичного металу в повітрі робочого приміщення, в атмосферному повітрі з автомобіля, судна, гелікоптера, методом холодної пари – у водах, методом піролізу – у харчових продуктах, нафті, крові, волоссі. Портативний рентген-флуоресцентний спектрометр «Спектроскан–8» дає можливість визначати вміст 73 хімічних елементів. В екології його використовують для контролю виробничих викидів, визначення концентрації металів у повітрі, воді, ґрунті, у пошуку руд, для контролю збагачення.

Мас-спектрометрія базується на розділенні газоподібних іонів у магнітному полі залежно від відношення величини маси іона до його заряду, яке впливає на інтенсивність сигналу. Метод застосовують переважно для визначення відносних ізотопних мас і структури органічних речовин. Мас-спектрометрією виявляють у ґрунті надзвичайно небезпечну забруднювальну речовину – тетрахлордibenзодіоксин у концентрації 10 мг/кг.

Люмінесцентний аналіз ґрунтується на здатності речовин випромінювати світло під дією різних збудників. При поглинанні світла молекула переходить у збуджений стан. Частина енергії перерозподіляється за коливальними рівнями молекули, частина – виділяється у вигляді світла. Тож енергія квантів світла, які виділяються при люмінесценції, буде меншою, ніж енергія квантів збуджувального світла, тобто довжина хвилі люмінесцентного світла буде завжди більшою, ніж довжина хвилі збуджувального світла (за винятком невеликих ділянок спектра, де стрічки збудження і люмінесценції перекриваються). На основі цього положення виведено правило Стокса: спектр люмінесценції завжди зміщений у бік довгих хвиль порівняно зі спектром поглинання.

Залежно від способу збудження люмінесценцію поділяють на фотолюмінесценцію (збудження за допомогою ультрафіолетового випромінювання або видимого світла); катодолюмінесценцію (збереження за допомогою катодних променів); хемілюмінесценцію (збереження за рахунок енергії хімічної реакції), яка дуже поширена в живій природі: світяться окремі види молюсків, ракоподібних, глибоководних риб, червів у результаті взаємодії кисню з люциферином. Ця реакція каталізується ферментом люциферазою, а явище називають біолюмінесценцією.

Деякі мінерали, наприклад флюорит CaF_2 , світяться при дії на них ультрафіолетового випромінювання, що використовується для безконтактного пошуку корисних копалин, зокрема нафти, виявлення плям наф-

ти і нафтопродуктів на поверхні ґрунту чи водної гладі Світового океану.

Сортовий аналіз використовують для визначення якості зерна (свіже і зіпсоване зерно по-різному світяться в ультрафіолетових променях), різних видів палива, виявлення забруднень, сурогатів, підробок.

Тривалий час у більшості екологічних, технологічних, біохімічних лабораторій домінували фотометричні методи. Однак зниження ГДК і необхідність визначення забруднювальних і токсичних речовин у надзвичайно малих концентраціях зумовили широке впровадження люмінесценції, яка має високу селективність, дає змогу працювати з малими об'ємами, що зумовлює її переваги перед фотометричними методами. У фотометричному аналізі вимірюється слабке поглинання на фоні інтенсивного (хоч і постійного) світлового потоку. Це істотно зменшує надійність точного вимірювання слабого поглинання. У люмінесцентному аналізі в принципі можна зменшити фон майже до нуля. Отже, можливість знешкодження фону при вимірюванні люмінесценції підвищує чутливість методу.

Люмінесцентним методом аналізують природні і стічні води, повітря, ґрунт, продукти, визначають нафтопродукти – до 0,005 мг/л, феноли – 0,0005 мг/л, кадмій – 0,0005 мг/л, мідь – 0,05 мг/л, у питній воді – свинець до концентрації 0,005 мг/л, бензапірен – 0,00002 мг/л.

Кількісний хемілюмінесцентний аналіз ґрунтується на вимірюванні інтенсивності або кількості виділеного в хімічній реакції світла фотографічним методом та за допомогою хемілюмінесцентних фотометрів. Хемілюмінесцентним методом визначають наявність мастил, каучуків, бітумів, вітамінів. Цей метод дає можливість визначати метали в надзвичайно малих кількостях (до $10^8\%$).

Радіометричний аналіз. Ґрунтується на виявленні й вимірюванні як природної, так і штучної радіації. Для кількісного визначення радіоактивності використовують поняття абсолютної активності радіоактивних речовин, яку вимірюють у кюрі, та питомої активності – радіоактивності одиниці маси даної речовини, тобто міри відносного вмісту радіонуклідів у досліджуваному зразку, яку виражають кількістю розпадів за хвилину (чи секунду) і вимірюють у бекерелях.

Використовуючи природну радіоактивність, кількісно визначають понад 20 хімічних елементів, зокрема уран, торій, радій, актиній. Калій можна визначити у воді в концентрації 0,05 моль/л. Природна радіоактивність лежить в основі пошуку уранових руд за допомогою авіації та супутників.

Радіонукліди використовують для виявлення пошкоджень у газопроводах, місць витікання води з магістральних колекторів стічних каналізаційних вод.

Активаційний аналіз базується на опроміненні нерадіоактивних елементів нейтронами, протонами та іншими високоенергетичними

частинками, у результаті чого вони набувають радіоактивності.

На практиці використовують відносний метод аналізу, коли за однакових умов опромінюють досліджуваний зразок і еталон з відомим вмістом визначуваного елемента. Часто зразок після опромінення розчиняють, здійснюють концентрування методами осадження, співосадження, екстракції, хроматографії і визначають активність продуктів розділення.

Метод ізотопного розбавлення полягає у введенні ізотопу визначуваного елемента в аналізований розчин, що набуває активності, потім цей елемент переводять в осад (екстрагують, хроматографують) і визначають активність розчину після його видалення. За різницею визначають активність осаду екстракту й обчислюють вміст компонента в зразку.

Рентгеноспектральний аналіз ґрунтується на послабленні інтенсивності рентгенівського випромінювання під час проходження крізь пробу. У рентген-флуоресцентному аналізі на пробу діє первинне рентгенівське випромінювання, під впливом якого виникає вторинне рентгенівське випромінювання проби, характер якого залежить від якісного та кількісного складу аналізованої речовини.

Метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) відображає взаємодію магнітного моменту ядра молекули речовини із зовнішнім магнітним полем. Метод дає змогу працювати в широкому діапазоні концентрацій, зокрема визначати вміст різних форм алюмінію та інших металів у природних водах.

3.1.3 Фізичні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища

Фізичні методи. Фізичними методами визначається властивість, що безпосередньо залежить від природи атомів та їхньої концентрації в системі, наприклад інтенсивність радіоактивного випромінювання.

При застосуванні фізичних методів аналізу якісне виявлення або кількісне визначення складових частин речовини проводять спостереженням або вимірюванням певних показників її фізичних властивостей. У фізичних методах хімічних реакцій немає або ж вони мають другорядне значення. Спільним для фізичних і фізико-хімічних методів аналізу є використання більш-менш складної апаратури для вимірювання оптичних, електричних або інших властивостей речовини. Залежно від досліджуваного фізичного явища і вимірюваної фізичної властивості ці методи аналізу поділяються на: спектральний, радіометричний, рентгеноспектральний, люмінесцентний аналіз, метод ядерного магнітного резонансу.

Оптичні методи. В основі оптичних методів аналізу лежить зв'язок між оптичними властивостями системи та її складом. До оптичних методів аналізу належать рефрактометрія, інтерферометрія та поляриметрія.

Рефрактометрія. Рефрактометричний метод ґрунтується на визначенні концентрації речовин за показником заломлення. Показник заломлення – відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення. Показник заломлення є важливою константою, яка характеризує хімічну природу речовини, ступінь її чистоти й концентрацію розчину. Чисті хімічні речовини мають певний показник заломлення, який змінюють супутні домішки.

Рефрактометричний метод використовується для аналізу розчинів (водних, спиртових, ефірних тощо) з концентрацією понад 1 %. Перевагою цього методу є швидкість і простота вимірювань, достатня точність (0,01 %), мала витрата досліджуваної речовини.

Інтерферометрія відзначається високою чутливістю, точністю, простою, експресністю, потребує незначної кількості досліджуваної речовини. Інтерферометрія використовується для порівняльної характеристики ступеня чистоти речовин і кількісного аналізу рідин, а також аналізу розчинів різних хімічних сполук.

Поляриметрія. Поляриметричний метод аналізу ґрунтується на визначенні обертання площини лінійно поляризованого світла оптично активними речовинами. Його використовують для вивчення хімічної будови і просторової конфігурації органічних сполук, дослідження механізмів деяких реакцій, аналізу вуглеводів, ферментів. Оптичному обертанню піддається тільки поляризоване світло, яке вирізняється тим, що коливання світлових хвиль у ньому відбувається тільки в одній площині (в неполяризованому – в усіх). Площина, в якій відбуваються коливання хвиль поляризованого світла, називається площиною поляризації.

Якщо крізь шар оптично активної речовини або її розчин пропускати поляризований промінь світла, то площина поляризації променя, що виходить, повертається на деякий кут, який називається кутом обертання площини поляризації, або кутом α . Величина кута обертання залежить від природи оптично активної речовини, її концентрації, товщини шару речовини, через який проходить світло, температури й довжини хвилі світла. Поляриметричний метод дає змогу визначати від 1 до 100 г/дм³ оптично активних речовин.

Способи оцінки вмісту визначуваного компонента за градуювальним графіком

У більшості фізико-хімічних і фізичних методів аналізу вміст компонента знаходять на основі градуювальної залежності, наприклад, при фотоколориметричних, спектрофотометричних, полярографічних та інших визначеннях. При цьому у системі координат (xOy), де x – вміст компонента, y – аналітичний сигнал, будують графік з використанням стандарт-

них зразків з різним і точно відомим вмістом визначуваного компонента (рис. 3.2). Після вимірювання величини аналітичного сигналу у пробі, яку аналізують, знаходять вміст визначуваного компонента.

Градувальний графік має, як правило, лінійний характер у досить широкому діапазоні вмісту визначуваного компонента. При побудові градувального графіка може спостерігатися значне розсіювання

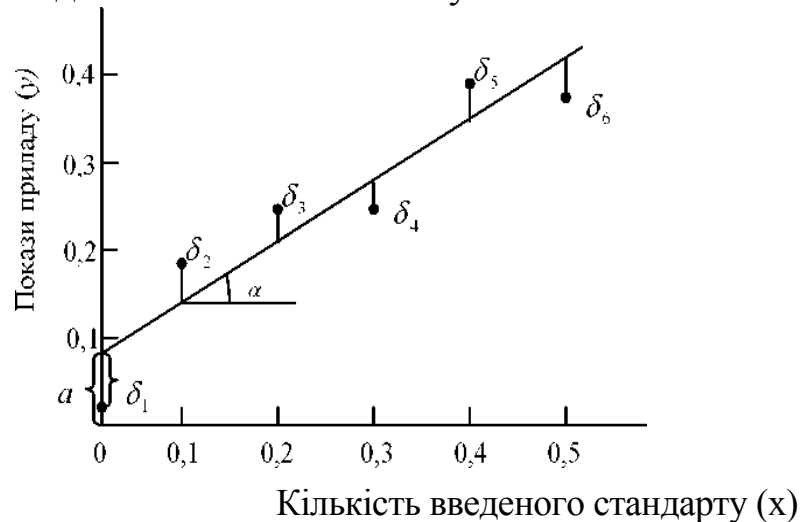


Рис 3.2. Типовий градувальний графік

результатів вимірювань, особливо при роботі з малими концентраціями речовин, що утруднює визначення правильного ходу градувального графіка. Якщо з теоретичних міркувань відомо, що величина y лінійно залежить від величини x , то для правильного проведення апроксимуючої прямої (найкраще можливої прямої), рівняння якої виражається залежністю:

$$Y = a + bx, \quad (3.2)$$

необхідно, щоб різниця між виміряними величинами y_i і обчисленими значеннями Y_i за рівнянням (3.2) була якомога меншою. Ця різниця ($y_i - Y_i$) на рис. 3.2 позначена δ_i . Найкращу можливу пряму можна знайти як графічним способом, так і аналітичним методом – методом найменших квадратів.

Графічний спосіб

При графічній побудові найкращої прямої точки, які є результатами вимірювань, наносять на координатну площину. Масштаб по осях треба вибрати таким чином, щоб графік займав приблизно квадратний простір, тобто відстань між крайніми точками по осі абсцис і осі ординат була б приблизно однаковою. У випадку лінійної залежності пряма буде мати кут нахилу приблизно 45° . Масштаб треба вибрати так, щоб з ним було зручно працювати. В ідеальному випадку кожній клітинці міліметрового паперу повинна відповідати одиниця (або десята, або сота) вимірюваної величини. Наприклад, якщо на осях відкладається вміст речовини (мкг): 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 тощо, то бажано, щоб інтервал в 10 мкг ділився на 10 частин і в кожній частині містилося би ціле число клітинок. У цій множині точок за допомогою прозорої лінійки проводять пряму так, щоб окремі точки по можливості рівномірно розподілялися вище і нижче цієї прямої. Сталій параметр a в рівнянні (3.2) знаходять як відрізок на осі ординат при $x = 0$, а величина параметра b визначається як тангенс кута нахилу прямої

($b = tg \alpha$) до додатного напрямку осі Ox . Відрізок a на осі Oy відповідає значенню «холостого» досліду, а коефіцієнт b характеризує чутливість ¹⁴ (S) даного способу аналізу (аналітичної методики), який також називається інструментальним коефіцієнтом чутливості ($S = tga$). Описана побудова градувального графіка носить суб'єктивний характер і якщо він не найкращим чином буде проходити через експериментальні точки, то це може привести до великих похибок кінцевого результату. Вміст визначуваного компонента (x) знаходять за одержаним градувальним графіком або за рівнянням (3.2) $Y = a + bx$, параметри a і b якого вже будуть відомі.

3.1.4 Біологічні методи вимірювання параметрів навколишнього середовища

Біологічні методи. Основу біологічних та біохімічних методів дослідження становлять реакції рослин, тварин і мікроорганізмів на дію певного чинника. Зміни можуть відбуватися на різному рівні.

Методичним засобом для проведення спостережень є біоіндикація. Біоіндикація – це залежна від часу оцінка природних, антропогенних або тих, що зазнають антропогенного впливу, факторів середовища на основі зміни кількісних характеристик біологічних об'єктів та систем. Біоіндикація відрізняється від хімічних і фізичних методів оцінки антропогенних факторів, які дають кількісні і якісні характеристики фактора, але дозволяють лише побічно судити про його біологічну дію, тоді як біоіндикація надає інформацію про безпосередній вплив фактора на біоту і його біологічні наслідки.

Біоіндикацію стану природних середовищ і джерел їх забруднення проводять з використанням усіх рівнів організації тваринних і рослинних організмів: молекулярного, клітинного, тканинного, організменного, популяційного, біоценотичного і екосистемного.

Для здійснення спостережень підбирають організми-монітори або індикаторні біологічні системи. Серед біоіндикаторів розрізняють чутливі і акумулятивні організми. Чутливі при дії шкідливих речовин відразу одержують пошкодження, які виявляються, тоді як акумулятивні накопичують шкідливі речовини без наявних пошкоджень. Вони дозволяють визначити і оцінити рівень біоакумуляції біотою токсичних речовин.

Біоіндикація, як правило, розрахована на проведення довготривалих спостережень. Збір, аналіз і узагальнення результатів спостережень дозволяють не тільки оцінити існуючий стан природних середовищ, але й, аналізуючи характер його змін, прогнозувати напрямок і наслідки змін, що викликані біологічно небезпечним впливом.

Експресні методи біоіндикації, які ґрунтуються на аналізі порушень біохімічних, фізіологічних, етологічних та інших реакцій організмів, що

знаходяться в природних умовах мешкання під впливом несприятливих факторів, використовуються для ранньої діагностики високих рівнів забруднення природних середовищ.

Крім спостережень у природних умовах за дією на біоту різних забруднень антропогенного походження і його наслідками, використовуються також експериментальні засоби реєстрації відгуків біологічної складової біосфери.

Експерименти проводяться:

– з метою дослідження можливих ситуацій, які можуть створитися в природних умовах;

– для встановлення дії окремих забруднюючих речовин або комплексних забруднень води, повітря, ґрунту на живі організми, що використовуються як тест-об'єкти, у контролюємих лабораторних умовах.

У першому випадку використовуються ізольовані лабораторні та природні мікроекосистеми. У ізольованій мікроекосистемі в процесі свого розвитку імітуються природні зміни основних фізико-хімічних і біологічних параметрів при постійності інших. Результати, одержані у ході експериментів на лабораторних мікрокосмах, можна з тим чи іншим ступенем точності переносити на природні екосистеми.

Якщо ізольована мікроекосистема знаходиться в природних умовах під впливом тих же факторів зовнішнього середовища, що і уся екосистема, то внесення до неї різних забруднень дозволяє з високим ступенем імовірності передбачати долю усієї екосистеми. Розміри ізольованих екосистем залежать від поставленої задачі, технічних і фінансових можливостей.

Експериментальним засобом, який здійснюється за спеціально підібраними умовами, є біотестування, що ґрунтується на реєстрації реакцій організмів (тест-об'єктів) на безпосередню дію речовин, які забруднюють біосферу. Біотестування дозволяє встановити таку властивість природних середовищ, як токсичність, що є екологічно значимою характеристикою, від якої залежить існування екосистем.

Найбільш широко використовуваним експериментальним методом у водній токсикології є біотестування, яке являє собою процедуру встановлення токсичності хімічних речовин або поверхневих, підземних чи стічних вод для гідробіонтів за кількісними змінами їхніх життєво важливих функцій або за виявленням летальної дії. Залежно від мети і завдання біотестування у якості тест-об'єктів можуть бути використані найпростіші, водорості різних систематичних груп, гіллястовусі ракоподібні, молюски чи риби. Шляхом біотестування встановлюють і гранично допустимі концентрації (ГДК) забруднюючих речовин для нормування якості води з метою запобігання забрудненню водойм. У такому випадку найкраще підходить біотестування шляхом постановки стандартного іхтіотоксикологічного

експерименту, де у якості тест-об'єктів використовуються певні види риб. Такий експеримент проходить у три етапи, кожен із яких має своє завдання і специфічні методи досліджень.

На першому етапі, у гострому досліді, встановлюють гостротоксичні або летальні концентрації токсичних речовин. Оцінку токсичності середовища здійснюють за фактом загибелі піддослідних риб методом «рибної проби».

На другому етапі, у підгострому досліді, виявляють шляхи надходження токсикантів в організм риб і вивчають механізм розвитку отруєння з використанням біолого-фізіологічного методу (який у якості індикаторів токсичності середовища використовує рівень виживання, інтенсивність живлення і росту риб, швидкість дозрівання, розмноження і виживання молоді, плодючість і якість потомства); фізіологічного методу (який у якості індикаторів токсичності середовища використовує низку фізіологічних показників: час виживання, тривалість опору, характер руху, реакцію на подразнення, інтенсивність і ритм дихання та серцебиття, активність ферментативних систем і т. д.); фізіолого-біохімічного методу (який встановлює напрям та інтенсивність перебігу метаболічних процесів, спрямованість обміну речовин та окремих його складових за токсичного забруднення, виявляє вплив токсикантів на біохімічний склад крові і т. д.) та методу умовних рефлексів (який виявляє зміни у складних формах поведінки риб), а також встановлюють порогові концентрації токсичних забрудників. Із значної кількості тест-функцій, тобто функціональних показників, які реагують на токсичний вплив і можуть бути виміряні кількісно, обирають найсуттєвіші для якнайшвидшого встановлення ушкоджуючого впливу токсичних речовин на організм риб.

На третьому етапі, у хронічному досліді, встановлюють ГДК токсичних речовин для рибо-господарських водойм з використанням найчутливіших тест-функцій. Асортимент тест-функцій, які використовують для оцінки токсичності різних речовин і застосовують для контролю якості водного середовища, пов'язаний з рівнями біологічної організації водних екосистем. У зв'язку з цим для кожного рівня біологічної організації виділяють специфічні й інтегральні тест-функції. Специфічні параметри характеризують окремі етапи інтоксикації, інтегральні – дають сумарну відповідь про стан біологічної системи. Чим більш високому рівню біологічної інтегральності відповідає досліджувана тест-функція, тим вище її екологічна значущість, тим більш чітко вона відбиває можливий перебіг процесів у реальних умовах.

Проте для виявлення екологічних наслідків токсичного забруднення водойм недостатньо проведення біотестування на токсичність тільки в лабораторних умовах, оскільки процеси, що в них протікають, відрізняються надзвичайною складністю і різноспрямованістю, пов'язаними з багатокон-

понентністю біоти і міжпопуляційними зв'язками. Тому безпосередньо на водоймах застосовують екотестування за допомогою мікро- і макрокосмів. Мікро- і макрокосми – це штучні ємкості, які встановлюються у місцях спостережень і обмежують певний об'єм води. У таких обмежених об'ємах води досліджують вплив антропогенних факторів на її гідрохімічний склад та динаміку чисельності і біомаси гідробіонтів, застосовуючи звичайні гідробіологічні методи відбору проб для аналізу, зокрема для кількісного обліку бактеріо-, фіто- і зоопланктону. Це дає змогу виявити більш або менш чутливі до дії токсикантів види, прослідкувати за перебудовою структури планктонних угруповань.

Для встановлення причин масової загибелі гідробіонтів у природних водоймах використовують комплексний метод визначення характеру дії отрут промислових стічних вод на життя водойми в цілому. У комплексний метод дослідження входять: визначення хімічного складу стоків, гідрохімічного і гідрологічного режимів водойми, впливу зміни хімізму води на кількість і якість планктону, бентосу, вищої водної рослинності й іхтіофауни, виживання різних гідробіонтів залежно від розведення стічних вод, встановлення змін мікробіологічних процесів.

Для діагностики отруєння риб застосовують клінічні методи досліджень, які покликані встановити симптоми і симптомокомплекси токсичної дії забрудників водного середовища. Клінічні дослідження проводять за такою загальною схемою:

- 1) оцінка масштабів загибелі риб у водному об'єкті;
- 2) оцінка екологічної ситуації на водоймі, виявлення можливих джерел забруднення;
- 3) спостереження за станом агонізуючої риби;
- 4) патолого-морфологічне обстеження снулої і загиблої риби;
- 5) патолого-анатомічний розтин загиблої риби і детальне обстеження внутрішніх органів та тканин;
- б) моделювання токсичних процесів у лабораторних умовах шляхом проведення слідчого експерименту.

Дуже часто за симптомокомплексом отруєння можна скласти лише попереднє уявлення про групу речовин, які викликали загибель риб. Ідентифікація картини отруєння за експериментальних умов з картою загибелі риб у природних водоймах може бути вирішальним доказом у визначенні суб'єкта господарської діяльності, стічні води якого викликали масове отруєння. Експериментальні дослідження такого роду мають особливе значення, якщо до рибогосподарської водойми скидаються стічні води декількох підприємств. Їх результати використовуються у екологічній експертизі нанесення збитків водоймам суб'єктами господарювання і є підставою для розрахунків розмірів відшкодування таких збитків.

У системі природничих наук водна токсикологія має розгалужену

мережу міжпредметних зв'язків. Вона тісно пов'язана з неорганічною, органічною, фізикоїдною і аналітичною хімією, використовуючи їхні методи досліджень для виявлення, виділення і визначення отрут різного походження у водному середовищі, та гідрохімією, пояснюючи вплив забрудників на склад природних вод; гідробіологією, водною мікробіологією, іхтіологією, досліджуючи дію токсичних речовин на різні групи гідробіонтів та участь останніх у формуванні природної токсичності вод за рахунок біосинтезу і виділення у водне середовище токсинів біогенного походження, фізіологією і біохімією гідробіонтів, використовуючи їхні методи для біотестування токсичності вод; екологією та гідробіоценологією, використовуючи їхні закони і методи для прогнозування можливих наслідків токсичного забруднення водойм для перебігу внутрішньо- і навколоводоємних процесів, для визначення екологічного статусу водойм за токсикологічними показниками і розробки методів та засобів зниження екологічних ризиків на водоймах за інтенсивного водокористування і водоспоживання у різних галузях господарської діяльності людини.

Нині основними напрямками досліджень у водній токсикології є:

- боротьба із забрудненням водойм: основна проблема – встановлення гранично допустимих концентрацій скидання стічних вод у водойми, запобігання токсичному забрудненню водойм, наукове обґрунтування рекомендацій, що визначають межі очищення стоків;
- розпізнавання токсичності водного середовища і діагностика отруєння риб: центральне завдання полягає у розробці комплексних методів діагностики отруєння риб й інших корисних гідробіонтів;
- з'ясування механізму дії токсичних речовин і метаболізму токсикантів в організмі гідробіонтів: основна задача – встановлення закономірностей перебігу процесів отруєння на молекулярному, клітинному, тканинному, організменному і популяційному рівнях;
- боротьба з непромисловими (або шкідливими) гідробіонтами: основне завдання – обґрунтоване використання хімічних засобів для боротьби з несприятливими біологічними процесами у водоймах: цвітінням води, заростанням водойм, обростанням гідротехнічних споруд, для винищення збудників хвороб, непромислових видів риб.

Біотестування проводять у дискретному та безперервному режимах. У першому випадку використовуються ручні та інструментальні методи. Безперервний режим біотестування забезпечується автоматизованими пристроями, які приймають, обробляють, перетворюють і надають інформацію про дію забруднень на тест-об'єкти у вигляді фізичних сигналів або в будь-якому іншому закодованому вигляді.

Біотестування дозволяє оперативно проводити оцінку токсичності джерел забруднення природного середовища і визначати рівень токсич-

ності в самому середовищі.

Таким чином, основними прийомами здійснення біомоніторингу оточуючого природного середовища є:

- біоіндикація, яка включає сапробіологічний аналіз, моделювання екосистем у лабораторних і природних умовах та методи визначення ступеня біоаккумуляції забруднюючих речовин у біоті;
- біотестування токсичного ефекту на тест-організмах.

Як біоіндикатори використовують тварин, рослини, бактерії, віруси.

Біоіндикатори — живі організми, за наявності, станом і поведінкою яких можна робити висновки про ступінь зміни довкілля, у тому числі про наявність забруднювальних речовин. Живі індикатори мають істотні переваги, вони підсумовують усі без винятку біологічно важливі дані про забруднення, вказують швидкість змін, що відбуваються, шляхи і місця накопичень в екосистемах різних токсикантів, дозволяють судити про ступінь шкідливості певних речовин для живої природи й людини. Для біоіндикації використовуються нижчі і вищі рослини, мікроорганізми, різноманітні види тварин (наприклад, гризуни). Особливо чутливими індикаторами забруднення повітря є лишайники і мохи, ураховуючи особливості їхньої біології та фізіології. Так, найменше забруднення повітря діоксидом сірки, яке не впливає на більшість вищих рослин, викликає масову загибель лишайників. Тому в деяких західноєвропейських країнах на околицях великих промислових міст майже повністю зникло багато видів лишайників. У Скандинавських країнах як індикатор забруднення атмосфери важкими металами використовують сфагнові мохи. Встановлено значну здатність у мохів і лишайників до накопичення радіонуклідів, що досягається переважно за рахунок сорбційної поверхні на одиницю маси та їхньої водоутримувальної здатності. У Німеччині розроблено методику використання бактерій, що світяться, з метою індикації забруднювальних речовин у промислових стоках.

Антропогенні зміни в атмосфері значно впливають на вищі рослини, часто призводячи до зміни забарвлення листя, некрозу, опадання листя, зміни форми росту і розгалуження. Так, при забрудненні атмосфери діоксидом сірки типовими ознаками пошкодження є: у сосни звичайної — побуріння кінчиків голок хвої, у ясена американського — обширне міжжилкове знебарвлення листків.

З декоративних рослин найбільш достовірними індикаторами на фтористий водень є гладіолус, тюльпан, нарцис, конвалія. Хорошими індикаторами на озон слугують найбільш чутливі сорти тютюну, томати, цитрусові. Названі біоіндикатори можна використовувати, контролюючи стан довкілля і проводячи природоохоронні заходи, зокрема в лісовому господарстві, з урахуванням впливу антропогенних забруднень атмосфер-

ного повітря (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Основні рослини-індикатори забруднення довкілля

Компонента забруднення	Найважливіші деревні породи	Сільськогосподарські і декоративні рослини
Діоксид сірки	Ялина (європейська, сербська), ялиця європейська, сосна звичайна, ясен американський	Пшениця, ячмінь, люцерна, горох, конюшина, бавовник, фіалка
Фтористий водень	Ялина європейська, ялиця європейська, сосна звичайна, горіх волоський	Виноград, абрикос, петрушка, гладіолус, тюльпан, нарцис, рододендрон
Аміак	Граб звичайний, липа серцевидна	Селера, махорка
Хлористий водень	Ялина європейська, ялиця кавказька, вільха клейка, ліщина звичайна	Квасоля звичайна, шпинат, редька, смородина
Озон	Сосна Веймутова	Тютюн, картопля, соя, томати, цитрусові
Важкі метали	Тсуга канадська, в'яз гладкий, глід звичайний	Орхідеї

Одним із перспективних об'єктів біоіндикації є лишайники. Вони поширені по всій земній кулі і можуть слугувати об'єктом моніторингу на всіх рівнях.

Лишайники високочутливі до забруднення середовища існування. На них вибірково діють насамперед речовини, які збільшують кислотність середовища (CO_2 , HF, HCl , NO_x). Для лишайників порівняно нешкідливі важкі метали, а також радіоактивні ізотопи.

Для виявлення забруднень повітряного середовища і ґрунту видом-індикатором може також слугувати сосна. У корі, деревині і хвої можуть накопичуватися забруднювальні речовини, які впливають на ріст і життєдіяльність дерева.

Для визначення забруднення різних водоймищ як рослини-індикатори використовують різні рослини родини ряскових. Ряскові плавають на поверхні води або ледь занурені у воду і мають високу чутливість до забруднення водного середовища. Саме поверхневий шар води є найбільш забрудненим унаслідок викидів промислових і сільськогосподарських підприємств, змивання добрив і отрутохімікатів із полів.

З метою контролю стану поверхневих природних вод використовують також численні методи біотестування: зміну статичного стану п'явки медичної на динамічний; виживання та плодючість дафній; біоломінесценцію окремих видів бактерій тощо.

Живі організми часто є тест-об'єктами під час вивчення дії токсичних речовин (визначення ГДК і летальних доз), фармакологічного ефекту лікарських препаратів тощо. Біологічні методи використовують в аналізі біологічно активних речовин. Зокрема антибіотики аналізують за їхньою здатністю зупиняти ріст мікроорганізмів; серцеві глікозиди – припиняти роботу ізольованого серця жаби; накопичення фенольних сполук у листках рослин – сигнал про стресову ситуацію.

Активність цих біохімічних каталізаторів залежить від багатьох чинників, оскільки вони мають білкову природу: рН-середовища, наявності окремих катіонів металів, що можуть збільшувати чи зменшувати їхню активність, окисно-відновного потенціалу тощо.

Розроблено електроди, що фіксують зміну активності ферментів за зміною концентрації субстрату чи метаболітів. Зокрема при інтоксикації коропа виявлено підвищення синтезу кетонних тіл (3-оксибутирату, ацетону) з метою адаптивного енергозабезпечення в умовах інтоксикації периферичних тканин і насамперед мозку. Універсальною реакцією на інтоксикацію є розвиток стрес-катаболічного синдрому, який зумовлює утворення і накопичення в клітинах аміаку (його критичний рівень у мозку риб становить 0,6 мкмоль/г тканини).

Вивчення ферментних реакцій має величезне значення для дослідження функцій і визначення концентрацій мікроелементів та інших біологічно активних сполук, їхня активність може бути тестом під час вивчення забруднення довкілля окремими речовинами, зокрема важкими металами, що діють як ферментні отрути; кислотними оксидами тощо.

Спостереження містять у собі оцінку забруднення за біологічними показниками. Насамперед проводиться оцінка змін рослинного і ґрунтового покривів.

Стан наземної рослинності якісно характеризує забруднення повітряного басейну і ґрунтового покриву в районі розташування промислових підприємств. За підвищених рівнів забруднення відзначаються пригнічення рослинного покриву, знищення окремих видів рослин, суховерхість хвойних дерев, що нерідко супроводжується деградацією ґрунтового покриву.

Оцінка пригнічення рослинності, що виконується на підставі методичних підходів, здійснюється у вигляді карти-схеми району з показом зон різного ступеня пригнічення (ураження) рослинності.

Результати візуальної оцінки ступеня зрушеності ґрунтового покриву, уточнені на підставі досліджень якості ґрунтів за агрохімічними і біологічними показниками, зокрема ферментативної активності, тобто прискорення хімічних реакцій під дією ферментів (каталізаторів життєдіяльності), активності і поширення ґрунтових організмів, виконаних фахівцем-ґрунтознавцем, а також досліджень фітотоксичності ґрунтів, позначаються

на картах-схемах з виокремленням зон різного ступеня деградації ґрунтів (сильної, середньої і слабкої).

Далі здійснюється гідробіологічна оцінка забруднення водних об'єктів. Вона має провадитися в межах найважливіших методологічних підходів: біоіндикації і біотестування.

Для оцінки забруднення водних об'єктів за станом фітопланктонного угруповання використовують методи, що базуються на двох основних принципах: індикаторному значенні видів і видовому різноманіттю угруповання.

Відповідно до класифікатора якості вод суші за гідробіологічними показниками води підрозділяються на 6 класів (дуже чисті, чисті, помірно забруднені, забруднені, брудні і дуже брудні). Клас вод визначається за сукупністю даних про стан зообентосу, фітопланктону, зоопланктону і бактеріопланктону. При цьому дозволяється використовувати більш чутливий і інформативний метод дослідження рівня забруднення водних об'єктів за станом угруповання фітопланктону, що дозволяє, вивчаючи угруповання флори, визначати не тільки видовий склад фітопланктону, а й фізіологічний стан організмів, що входять до складу угруповання (біоіндикація).

За результатами біотестування водних об'єктів на основі дослідження токсичності вод проводиться оцінка забруднення водних об'єктів за шкалою, що має три ступені градації: надзвичайно забруднені, помірно забруднені і слабо забруднені водні об'єкти.

3.1.5 Основні методики біотестування для визначення токсичності води

Для біотестування проби води відбирають у посуд об'ємом 1 дм³ (для визначення гострої токсичності) або 2 дм³ (для визначення хронічної токсичності). Проби зберігають у темряві не більше 24 год після відбору, а за температури (4±2) °С – не більше 72 год. Проби не підлягають консервуванню хімічними речовинами та заморожуванню.

Перед біотестуванням охолоджені проби води нагрівають до температури (20±2) °С для проведення експериментів на дафніях або до температури (25±2) °С для проведення експериментів на церіодафніях.

Для контролю та приготування розбавлень дослідної води використовують питну воду, яку попередньо дехлорують шляхом устоювання не менше семи діб і аерують за допомогою мікрокомпресора до досягнення концентрації розчиненого кисню не менше 6 мг/дм³. Для визначення рівня токсичності води готують не менше п'яти розбавлень.

Методика біотестування для визначення гострої токсичності води на ракоподібних *Daphnia magna* Straus. Методика ґрунтується на встановленні різниці між кількістю загиблих дафній у воді, що аналізується (дослід), та у воді, яка не містить токсичних речовин (контроль).

Критерієм гострої токсичності є загибель 50 і більше відсотків дафній у досліді порівняно з контролем за 96 год біотестування.

Для біотестування використовують дафній віком до 24 годин. За дотримання вимог до виконання методики біотестування значення похибок визначень токсичності (середні квадратичні відхилення випадкових складових похибок $\sigma(\Delta^\circ)$; границі інтервалів $\pm\Delta(\pm\delta)$, у яких знаходяться похибки визначень) не повинні перевищувати унормованих значень, які наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Метрологічні характеристики методики біотестування

ЛК ₅₀₋₉₆ K ₂ Cr ₂ O ₇ , мг/дм ³	$\sigma(\Delta^\circ)$		$\pm\Delta(\pm\delta)$	
	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%
1,1	0,37	34	0,73	67

Для отримання вірогідних результатів біотестування здійснюють контроль якості визначень токсичності за такими процедурами:

– контроль похибки одиночного визначення гострої токсичності шляхом визначення середньої летальної концентрації водного розчину еталонної речовини – калію дихромовокислого (K₂Cr₂O₇) за 96 год біотестування (ЛК₅₀₋₉₆). Унормований інтервал значень ЛК₅₀₋₉₆ K₂Cr₂O₇ дорівнює 0,37–1,83 мг/дм³;

– контроль відтворюваності результатів визначень гострої токсичності за різницею результатів двох повторних визначень ЛК₅₀₋₉₆, яка не повинна перевищувати 1,02 мг/дм³ K₂Cr₂O₇;

– перевірка придатності тест-об'єктів для біотестування шляхом визначення їх чутливості до K₂Cr₂O₇ за встановлений час. Культура дафній придатна для біотестування, якщо ЛК₅₀ K₂Cr₂O₇ за 24 год біотестування знаходиться у діапазоні 0,9–2,5 мг/дм³.

Вживаність дафній у контролі повинна складати не менше 90 %.

Експонування дослідних і контрольних посудин проводять у термолюміностах за температури (20±2) °С, освітленості 400–600 люкс, тривалості світлого періоду (16±1) годин, темряви – (8±1) годин.

Для визначення гострої токсичності пробу дослідної води та її розбавлення наливають по 100 см³ у скляний посуд (дослід). Інший посуд заповнюють таким самим об'ємом контрольної води. У досліді та контролі проводять по три паралельні визначення. У кожному з дослідних і контрольних посудин вміщують по 10 екземплярів дафній. Їх переносять із посудин для культивування трубкою діаметром від 5 до 7 мм.

Тривалість біотестування становить 96 год. Під час біотестування дафній не годують. Наприкінці біотестування візуально підраховують кількість живих дафній. Живими вважають дафній, які вільно рухаються

у товщі води або спливають зі дна посудини після легкого струшування.

Результати враховують, якщо під час біотестування кількість загиблих дафній у контролі не перевищувала 10 %.

За результатами підрахунку кількості живих дафній у контролі, дослідній воді та у кожному її розбавленні визначають середні арифметичні, які використовують для розрахунку кількості загиблих дафній у досліді відносно контролю за формулою

$$A = \frac{\bar{X}_k - \bar{X}_d}{\bar{X}_k} 100, \quad (3.1)$$

де A – кількість загиблих дафній у досліді відносно контролю, %;

\bar{X}_k – середнє арифметичне кількості живих дафній у контролі, екземпляри;

\bar{X}_d – середнє арифметичне кількості живих дафній у дослідній воді та у кожному її розбавленні, екземпляри.

Проба вода виявляє гостру токсичність, якщо A становить 50 і більше відсотків дафній. Для кількісної оцінки токсичності дослідної води методом лінійної регресії (графічним способом на логарифмічній шкалі з використанням пробітних величин) визначають середнє летальне розбавлення дослідної води LP_{50} .

Для визначення середнього летального розбавлення дослідної води відсоток загиблих дафній у кожному її розбавленні виражають в умовних одиницях – пробітах, а розбавлення – в десяткових логарифмах.

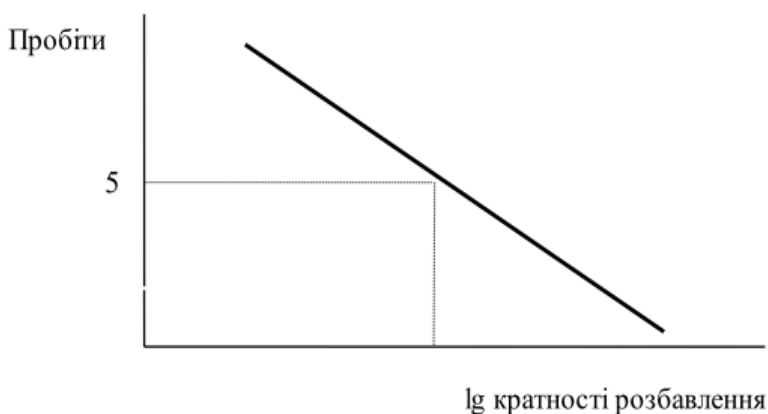


Рис. 3.1. Побудова графіка для розрахунку середнього летального розбавлення проби води

На осі абсцис відкладають десяткові логарифми кратності розбавлень, а на осі ординат – кількість загиблих дафній у пробітах. Через одержані точки проводять пряму. Потім з точки на осі ординат, що відповідає 5 пробітам, проводять лінію, паралельну до осі абсцис, до перетину з лінією графіка. З точки перетину опускають перпендикуляр

на вісь абсцис. Точка перетину перпендикуляра та осі абсцис відповідає десятковому логарифму LP_{50} . За логарифмом знаходять LP_{50} у безрозмірній величині.

Якщо проба води не виявляла гострої токсичності, тобто в нерозбавленій пробі кількість загиблих дафній становила менше 50 %, значення

ЛР₅₀₋₄₈ приймають рівним 0,50.

Методика біотестування для визначення гострої летальної токсичності води на ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg. Методика визначення гострої летальної токсичності ґрунтується на встановленні різниці між кількістю загиблих церіодафній у воді, що аналізується (дослід), та у воді, яка не містить токсичних речовин (контроль).

Критерієм гострої летальної токсичності є загибель 50 і більше відсотків церіодафній у досліді порівняно з контролем за 48 год біотестування.

Для біотестування використовують церіодафній віком до 24 год. За дотримання вимог до виконання методики біотестування значення похибок визначень токсичності (середні квадратичні відхилення випадкових складових похибок $\sigma(\Delta^0)$; границі інтервалів $\pm\Delta(\pm\delta)$, у яких знаходяться похибки визначень) не повинні перевищувати унормованих значень, що наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Метрологічні характеристики методики біотестування

ЛК ₅₀₋₄₈ K ₂ Cr ₂ O ₇ , мг/дм ³	$\sigma(\Delta^0)$		$\pm\Delta(\pm\delta)$	
	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%
1,08	0,33	31	0,65	61

Для отримання вірогідних результатів біотестування здійснюють контроль якості визначень гострої летальної токсичності за такими процедурами:

– контроль похибки одиночного визначення гострої летальної токсичності шляхом визначення середньої летальної концентрації водного розчину еталонної речовини – калію двохромовоокислого (K₂Cr₂O₇) за 48 год біотестування (ЛК₅₀₋₄₈). Унормований інтервал значень ЛК₅₀₋₄₈ K₂Cr₂O₇ дорівнює 0,43–1,73 мг/дм³;

– контроль відтворюваності результатів визначень гострої летальної токсичності за різницею результатів двох повторних визначень ЛК₅₀₋₄₈, яка не повинна перевищувати 0,91 мг/дм³ K₂Cr₂O₇;

– перевірку придатності тест-об'єктів до біотестування проводять шляхом визначення їх чутливості до K₂Cr₂O₇ за встановлений час. Культура придатна для біотестування, якщо ЛК₅₀ K₂Cr₂O₇ за 24 год біотестування знаходиться у діапазоні 0,9–3,3 мг/дм³.

Вживаність церіодафній у контролі повинна складати не менше 90 %.

Експонування дослідних і контрольних посудин проводять у термолюміностах за температури (25±2) °С, освітленості 400–600 люкс, тривалості світлого періоду (16±1) годин, темряви – (8±1) годин.

Для визначення гострої летальної токсичності пробу дослідної води та її розбавлення наливають по 15 см³ у десять пробірок (дослід). Інші десять пробірок заповнюють таким самим об'ємом контрольної води. У кожену з дослідних і контрольних пробірок вміщують по 1 екземпляру церіодафній. Їх переносять з посудин для культивування трубкою діаметром від 5 до 7 мм з витягнутим кінцем. Тривалість біотестування становить 48 год. Під час біотестування церіодафній не годують. Наприкінці біотестування візуально підраховують кількість живих церіодафній. Живими вважають таких, які вільно рухаються у товщі води або спливають зі дна пробірки після легкого струшування.

Результати враховують, якщо під час біотестування кількість загиблих церіодафній у контролі не перевищувала 10 %.

За результатами підрахунку кількості живих церіодафній у контролі та досліді визначають середні арифметичні, які використовують для розрахунку кількості загиблих церіодафній у досліді відносно контролю за формулою

$$A = \frac{\overline{Xk} - \overline{Xd}}{\overline{Xk}} 100, \quad (3.2)$$

де A – кількість загиблих церіодафній у досліді відносно контролю, %;
 \overline{Xk} – середнє арифметичне кількості живих церіодафній у контролі, екземпляри;

\overline{Xd} – середнє арифметичне кількості живих церіодафній у досліді, екземпляри.

Вода виявляє гостру летальну токсичність, якщо A становить 50 і більше відсотків церіодафній. У цьому випадку для кількісної оцінки токсичності проби води встановлюють кратність середнього летального розбавлення за 48 год біотестування (ЛР₅₀₋₄₈).

Для розрахунку середнього летального розбавлення проби води відсоток загиблих церіодафній у досліді відносно контролю виражають в умовних одиницях – пробітах, а розбавлення проби води – в десяткових логарифмах.

Обчислення середнього летального розбавлення проби води виконують графічним способом (рис. 3.1). На осі абсцис відкладають десяткові логарифми кратності розбавлень, а на осі ординат – кількість загиблих церіодафній у пробітах. Через одержані точки проводять пряму. Потім з точки на осі ординат, що відповідає 5 пробітам, проводять лінію, паралельну осі абсцис, до перетину з лінією графіка. З точки перетину опускають перпендикуляр на вісь абсцис. Точка перетину перпендикуляра та осі абсцис відповідає десятковому логарифму ЛР₅₀. За логарифмом знаходять ЛР₅₀ у безрозмірній величині (кратності розбавлення).

Якщо проба води не виявляла гострої летальної токсичності, тобто

в нерозбавленій пробі кількість загиблих церіодафній становила менше 50 %, значення LP_{50-48} приймають рівним 0,50.

Визначення рівня гострої летальної токсичності води

Рівень гострої летальної токсичності окремої проби води (PT_r) визначають за формулою

$$PT_r = k \cdot LP_{50-48}, \quad (3.3)$$

де k – коефіцієнт, урахування якого забезпечує виживаність тест-об'єктів на рівні близько 100 %, його значення дорівнює 2;

LP_{50-48} – експериментально встановлена кратність середнього летального розбавлення окремої проби води.

PT_r виражають в умовних одиницях гострої летальної токсичності (OT_r). OT_r визначають через кратність розбавлення води, за якою забезпечується виживаність близько 100 % тест-об'єкта.

Якість води оцінюють за рівнем її гострої летальної токсичності відповідно до класифікаційної шкали (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Класифікація води за рівнями гострої летальної токсичності

Клас токсичності води	Ступінь токсичності	Рівень гострої летальної токсичності, OT_r
I	нетоксична	1,0
II	слаботоксична	1,1–3,0
III	середньотоксична	3,1–5,0
IV	високотоксична	5,1–10,0
V	надзвичайно токсична	більше 10,0

Методика біотестування для визначення хронічної токсичності води на ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg. Методика визначення хронічної токсичності ґрунтується на встановленні різниці між виживаністю або плодючістю церіодафній у воді, що аналізується (дослід), та у воді, в якій церіодафнії утримуються (контроль).

Критерієм хронічної токсичності є статистично значиме зменшення виживаності і (або) плодючості церіодафній у досліді порівняно з контролем упродовж біотестування. Тривалість біотестування становить (7 ± 1) діб до появи в 60 % вихідних церіодафній трьох пометів.

Для біотестування використовують церіодафній віком до 24 год. Культивування церіодафній за лабораторних умов та їх підготовку до біотестування наведено у додатку Б.1.

За дотримання вимог до виконання методики біотестування значення похибок визначень токсичності (середні квадратичні відхилення випадкових складових похибок $\sigma(\Delta^\circ)$; границі інтервалів $\pm\Delta(\pm\delta)$, у яких знаходяться

похибки визначень) не повинні перевищувати унормованих значень, які наведено у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Метрологічні характеристики методики біотестування

ЕК $K_2Cr_2O_7$, мг/дм ³	σ (Δ°)		$\pm\Delta(\pm\delta)$	
	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%
0,38	0,12	32	0,23	63

Для отримання вірогідних результатів біотестування здійснюють контроль якості визначень хронічної токсичності за такими процедурами:

– контроль похибки одиночного визначення хронічної токсичності шляхом визначення ефективної концентрації водного розчину еталонної речовини – калію двохромовоокислого ($K_2Cr_2O_7$) за (7 ± 1) діб біотестування (ЕК_{7діб}). Унормований інтервал значень ЕК $K_2Cr_2O_7$ становить 0,15–0,61 мг/дм³;

– контроль відтворюваності результатів визначень хронічної токсичності за різницею результатів двох повторних визначень ЕК_{7діб}, яка не повинна перевищувати 0,33 мг/дм³ $K_2Cr_2O_7$;

– перевірку придатності тест-об'єктів до біотестування проводять шляхом визначення їх чутливості до $K_2Cr_2O_7$ за встановлений час. Культура придатна для біотестування, якщо ЛК₅₀ $K_2Cr_2O_7$ за 24 год біотестування знаходиться у діапазоні 0,9–3,3 мг/дм³.

Виживаність церіодафній у контролі повинна складати не менше 90 %.

Експонування дослідних і контрольних посудин проводять у термолюміностах за температури (25 ± 2) °С, освітленості 400–600 люкс, тривалості світлого періоду (16 ± 1) годин, темряви – (8 ± 1) годин.

Для визначення хронічної токсичності пробу дослідної води та її розбавлення наливають по 15 см³ у десять пробірок (дослід). Інші десять пробірок заповнюють таким самим об'ємом контрольної води. У кожену з дослідних і контрольних пробірок вміщують по 1 екземпляру церіодафній. Їх переносять з посудин для культивування трубкою діаметром від 5 до 7 мм з витягнутим кінцем. Тривалість біотестування становить (7 ± 1) діб. Щодоби у кожній пробірці з церіодафніями проводять заміну контрольної та дослідної води на свіжоприготовану та вносять корм. Для цього вміст пробірки переливають у допоміжний посуд (наприклад, чашку Петрі, бюкс або інший плоский скляний посуд відповідного розміру). Пробірку, що звільнилась, заповнюють свіжоприготованою водою. Вихідну церіодафнію пересаджують у підготовану пробірку і вносять корм (суспензію дріжджів). Молодь, що з'явилась, підраховують і видаляють. Біотестування закінчують, після того як у контролі 60 % вихідних самок дадуть по три послідовні помети.

Результати враховують, якщо під час біотестування кількість загиблих церіодафній у контролі не перевищувала 10 %.

Після закінчення біотестування підраховують кількість вихідних самок, що вижили, і кількість молоді, що народилася, у розрахунку на одну самку у кожній повторності контролю та досліді.

Статистичну значимість різниці між дослідом і контролем за показниками виживаності та плодючості встановлюють за двовибірковим критерієм Ст'юдента ($t_{\text{теор}}$), який використовують для перевірки гіпотези щодо рівності середніх двох незалежних вибірок. Для цього розраховують величину ($t_{\text{факт}}$) і порівнюють її з табличним значенням критерію для відповідних рівня ймовірності та числа ступенів свободи ν .

Значення ($t_{\text{факт}}$) знаходять за формулою

$$St_{\text{факт}} = \frac{\overline{X}_k - \overline{X}_d}{\sqrt{S_k^2 + S_d^2}}, \quad (3.3)$$

де \overline{X}_k , \overline{X}_d – середні арифметичні показників виживаності або плодючості у контролі та досліді;

S_k , S_d – похибки середніх арифметичних у контролі та досліді.

Значення $t_{\text{табл}}$ за вірогідної ймовірності 0,95 і числа ступенів свободи $\nu = n + n - 2$ наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Значення критерію Ст'юдента

Число ступенів свободи	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$t_{\text{теор}}$	2,20	2,18	2,16	2,14	2,13	2,12	2,11	2,10	2,09	2,09

Якщо $t_{\text{факт}} \geq t_{\text{табл}}$, то різниця між контролем та дослідом є статистично значимою. На цій підставі роблять висновок про те, що хронічна токсичність виявляється.

Якщо $t_{\text{факт}} < t_{\text{табл}}$, то різниця між контролем та дослідом не є статистично значимою. На цій підставі роблять висновок про те, що хронічна токсичність не виявляється.

Для кількісної оцінки хронічної токсичності води встановлюють мінімальну кратність розбавлення води, за якої хронічна токсична дія не виявляється.

Визначення рівня хронічної токсичності води

Для визначення рівня хронічної токсичності поверхневої води обчислюють середнє арифметичне рівнів хронічної токсичності окремих

проб поверхневої води.

Рівень хронічної токсичності (PT_x) виражають в умовних одиницях хронічної токсичності (OT_x). OT_x визначають через мінімальну кратність розбавлення, за якою хронічна токсичність води не виявляється.

Якість води оцінюють за рівнем її хронічної токсичності та ступенем забрудненості відповідно до класифікаційної шкали (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Класифікація якості води за рівнями хронічної токсичності

Клас якості води	Ступінь забрудненості	Рівень хронічної токсичності, OT_x
I	чиста	1,0
II	слабозабруднена	1,1–2,0
III	помірно забруднена	2,1–4,0
IV	брудна	4,1–8,0
V	дуже брудна	більше 8,0

Методика біотестування для визначення гострої токсичності води на водоростях *Scenedesmus quadricauda* (Turp) Breb. Проби води для визначення гострої токсичності на водоростях відбирають у кількості 1 дм³. Проби зберігають у темряві не більше 24 год після відбору, а за температури (4±2) °С – не більше 72 год. Проби не підлягають консервуванню хімічними речовинами та заморожуванню.

Перед біотестуванням охолоджені проби води нагрівають до температури (22±4) °С.

Розбавлення проби води готують додаванням певного об'єму води у дистильовану воду з додаванням живильного середовища Успенського № 1. Для визначення середнього ефективного розбавлення проби води готують не менше п'яти розбавлень.

Методика визначення гострої токсичності води на водоростях ґрунтується на встановленні різниці між інтенсивністю росту водоростей у воді, що аналізується (дослід), та воді, яка не містить токсичних речовин (контроль).

Критерієм токсичності є пригнічення росту водоростей на 50 і більше відсотків у досліді порівняно з контролем за 96 год біотестування.

Як тест-об'єкт використовують лабораторну культуру зелених протококових водоростей, культивування яких за лабораторних умов наведено у додатку В.1.

Для біотестування використовують 3–5–добову культуру водоростей, що знаходиться в експоненціальній фазі росту.

За дотримання вимог до виконання методики біотестування зна-

чення похибок визначень токсичності (середнє квадратичне відхилення випадкової складової похибки $\sigma(\Delta^\circ)$; границі інтервалу $\pm\Delta(\pm\delta)$, у якому знаходиться похибка визначення) не повинні перевищувати унормованих значень, які наведено у табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Метрологічні характеристики методики біотестування

$E_{K_{50-96}} K_2Cr_2O_7$, мг/дм ³	$\sigma(\Delta^\circ)$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³	$\pm\delta$, %
1,32	0,23	0,45	34

Для отримання вірогідних результатів біотестування здійснюють контроль якості визначень токсичності за такими процедурами:

– контроль похибки одиночного визначення токсичності шляхом визначення ефективної концентрації водного розчину еталонної речовини – калію дихромовокислого ($K_2Cr_2O_7$) за 96 год біотестування ($E_{K_{50-96}}$). Унормований інтервал значень $E_{K_{50-96}} K_2Cr_2O_7$ дорівнює 0,87–1,77 мг/дм³;

– контроль відтворюваності результатів визначень токсичності за різницею результатів двох повторних визначень $E_{K_{50-96}}$, яка не повинна перевищувати 0,64 мг/дм³ $K_2Cr_2O_7$;

– перевірку придатності тест-об'єктів до біотестування проводять шляхом визначення їх чутливості до $K_2Cr_2O_7$ за встановлений час. Культура водоростей придатна для біотестування, якщо $E_{K_{50}} K_2Cr_2O_7$ за 48 год біотестування знаходиться у діапазоні 1,3–2,5 мг/дм³.

Пробу води та її розбавлення наливають по 98 см³ у плоскодонні колби місткістю 250 см³ (дослід). Інші колби заповнюють таким самим об'ємом дистильованої води (контроль). Повторність у досліді і контролі трикратна. У кожену колбу додають по 0,1 см³ вихідних розчинів живильних речовин у порядку розташування їх у таблиці В.1 (додаток В) і 1,3 см³ суспензії водоростей чисельністю 0,63–1,25 млн кл./см³, що знаходяться в експоненціальній фазі росту. Чисельність водоростей у досліді та контролі на початку біотестування повинна становити 10–20 тис. кл./см³. Колби закривають ватяно-марлевими пробками і поміщають у люміностант.

Експонування дослідних і контрольних посудин здійснюють за постійного освітлення інтенсивністю 2000–5000 лк від ламп денного світла, температури $(22\pm 4)^\circ C$.

Один-два рази на добу струшують вміст кожної колби, щоб підтримувати клітини водоростей у суспензії.

Підрахунок кількості клітин водоростей у досліді та контролі проводять за допомогою камер Горяєва або Фукса–Розенталя. Для підрахунку кількості клітин у камері Горяєва вміст кожної колби ретельно переми-

шують і відбирають по 4 краплі, у кожній краплі підраховують чисельність клітин у 25 великих квадратах камери. Кількість клітин у 1 мл розраховують за формулою:

$$X = m \cdot 10^4, \quad (3.4)$$

де X – кількість клітин у 1 мл;
 m – кількість клітин у 25 великих квадратах.

Підрахунок чисельності клітин можна також проводити в камері Фукса–Розенталя об'ємом 3,2 мл. За високої чисельності клітин підраховують кількість клітин в 16 квадратах по діагоналі, за низької – підрахунок кількості клітин проводять по всьому полю камери. Кількість клітин у 1 мл розраховують за формулою:

$$M = \frac{m \cdot 10^3}{n \cdot V}, \quad (3.5)$$

де M – кількість клітин у 1 мл;
 m – загальна кількість підрахованих клітин;
 n – кількість підрахованих маленьких квадратів камери;
 V – об'єм тієї частини камери, яка має площу маленького квадрата.
 Кількість клітин виражають у тисячах або мільйонах на 1 мл.

Результати враховують, якщо чисельність водоростей у контролі збільшилася за 96 год біотестування не менше ніж у 3 рази.

Для визначення наявності (або відсутності) гострої токсичності води розраховують відсоток пригнічення росту водоростей. Його визначають за зниженням чисельності клітин у культурі.

Відсоток зниження чисельності водоростей визначають за формулою:

$$I = \frac{N_k - N_d}{N_k} \cdot 100, \quad (3.6)$$

де I – відсоток зниження чисельності;
 N_k – середня чисельність водоростей у контролі;
 N_d – середня чисельність водоростей у досліді.

Вода виявляє гостру токсичність, якщо величина I становить 50 і більше відсотків. У цьому випадку встановлюють середнє ефективне розбавлення води за 96 год біотестування, яке позначають EP_{50-96} .

Для розрахунку середнього ефективного розбавлення води відсоток зниження чисельності водоростей у досліді відносно контролю виражають в умовних одиницях – пробітах, а розбавлення – у десяткових логарифмах.

Для цього у прямокутній системі координат на осі абсцис відкладають десяткові логарифми розбавлень, а на осі ординат – відсоток зниження чисельності водоростей у пробітах. Через одержані точки проводять пряму. Потім з точки на осі ординат, що відповідає 5 пробітам, проводять лінію, паралельну до осі абсцис, до перетину з лінією графіка. З точки перетину

опускають перпендикуляр на вісь абсцис. Точці перетину перпендикуляра та осі абсцис відповідає десятковий логарифм EP_{50} . За антилогарифмом знаходять EP_{50} . EP_{50} визначається у відсотках або у безрозмірних величинах.

Контрольні питання до розділу 3

1. На вимірі яких властивостей засновані фізико-хімічні методи аналізу?
2. У чому полягають переваги фізико-хімічних методів аналізу?
3. Наведіть область застосування фізико-хімічних методів аналізу.
4. Яка залежність лежить в основі використання фізико-хімічних методів в кількісному аналізі?
5. Наведіть класифікацію фізико-хімічних методів аналізу по вимірюваному параметру. Які групи методів використовуються найбільш часто?
6. У чому полягає сутність атомно-абсорбційного методу аналізу?
7. Яка роль полум'я при атомно-абсорбційних визначеннях?
8. Опишіть принципову схему атомно-абсорбційного аналізу.
9. Яка математична залежність використовується в методі атомно-абсорбційного аналізу?
10. Наведіть принципову схему полум'яного атомно-абсорбційного спектрометра.
11. Опишіть завдання, які вирішуються методами атомно-абсорбційного аналізу.
12. Які переваги та обмеження методів атомно-абсорбційного аналізу?
13. У чому полягає сутність методу емісійної фотометрії полум'я? Які основні прийоми роботи використовуються в цьому методі?
14. Які переваги і недоліки має метод емісійної фотометрії?
15. Опишіть завдання, які вирішуються методами фотометрії полум'я.
16. У чому полягають джерела помилок методу емісійної фотометрії полум'я?
17. Поясніть принцип виникнення полум'яно-емісійного спектра.
18. Від яких факторів залежить величина аналітичного сигналу в емісійній фотометрії полум'я, в якому вигляді його отримують?
19. Які хімічні елементи можна визначати методом емісійної фотометрії полум'я?
20. Якими перевагами володіє метод емісійної фотометрії полум'я в порівнянні з хімічними методами?
21. Який з методів краще при проведенні повного якісного аналізу: метод атомно-абсорбційної або емісійної спектроскопії?
22. На чому заснований кількісний спектральний аналіз? Які прилади використовуються для проведення аналізу?
23. Яка природа люмінесцентного випромінювання?
24. Яким чином класифікують методи люмінесцентного аналізу?
25. На чому заснований якісний люмінесцентний аналіз?
26. Від чого залежить інтенсивність люмінесценції? Як вона пов'язана з концентрацією?
27. Які переваги і недоліки люмінесцентного аналізу?

28. Які методи використовують для визначення концентрації речовини в люмінесцентному методі аналізу?
29. На чому заснований кількісний люмінесцентний метод аналізу?
30. Які речовини можна аналізувати за допомогою люмінесцентного методу аналізу?
31. Які можливості використання люмінесцентного методу для контролю якості харчових продуктів?
32. Наведіть класифікацію електрохімічних методів аналізу по способу виконання, за кількістю речовини, що бере участь в електродному процесі, по вимірюваним електрохімічним параметрам.
33. У чому полягає сутність вольтамперметричних методів аналізу?
34. На чому ґрунтуються хімічні методи аналізу?
35. Які фізико-хімічні методи аналізу Вам відомі?
36. Які фізичні явища лежать в основі фізико-хімічних методів аналізу?
37. Які переваги і недоліки фізичних методів?
38. Назвіть найбільш важливі характеристики спектроскопічних методів.
39. Що називається абсолютним і відносним показником заломлення? Від чого він залежить?
40. Як визначити показник заломлення на рефрактометрі?
41. Яка будова рефрактометра і принцип його дії? Опишіть оптичну схему рефрактометра.
42. Назвіть переваги та недоліки рефрактометричного методу.
43. Що таке поляризація світла, її види та характеристики?
44. Які джерела світла утворюють поляризоване випромінювання та чому випромінювання нагрітих тіл не є поляризованим?
45. Дайте визначення УФ-спектроскопії. З чим пов'язано формування широких смуг, а не чітких ліній у молекулярних абсорбційних спектрах в УФ-ділянці?
46. Класифікація спектрів.
47. Спектральний сигнал та його основні характеристики.
48. Опишіть взаємодію електромагнітного випромінювання зі сполукою.
49. Метрологічні характеристики спектрофотометричного методу.
50. Загальне уявлення про люмінесценцію: визначення, класифікація в залежності від способу збудження, від природи люмінесцентних речовин та ін.
51. Дайте визначення поняттям: флуоресценція, фосфоресценція, загальмована флуоресценція.
52. Наведіть класифікацію хроматографічних методів за агрегатним станом фаз, апаратурним оформленням процесу, механізмом розподілу та способом отримання хроматограм.
53. Яка роль рухомої та нерухомої фаз?
54. Дайте визначення поняттю «паперова хроматографія». Назвіть позитивні та негативні риси паперової хроматографії.
55. Як отримують одно- та двовимірну хроматограми?
56. Опишіть метод тонкошарової хроматографії (ТШХ).
57. Наведіть приклади рухомих та нерухомих фаз в ТШХ.

58. Коротко схарактеризуйте види ТШХ (висхідна, спадна радіальна, двовимірна та ін.).
59. Що можна розділити методом іонообмінної хроматографії?
60. Як проходить розділення речовин при використанні газової хроматографії?
61. Назвіть сфери застосування газової хроматографії.
62. Дайте визначення рідинної хроматографії.
63. Який вид рідинної хроматографії найбільш ефективний для поділу оптичних ізомерів?
64. Чим відрізняються між собою газова та рідинна хроматографія?
65. До яких методів відноситься мас-спектрометрія?
66. На чому засновані якісний та кількісний мас-спектральний аналіз сумішей?
67. Яка чутливість мас-спектрометрії?
68. Назвіть способи іонізації, за якими класифікують мас-спектрометри.
69. З якими іншими методами можна поєднати мас-спектрометрію?
70. Що таке хромато-мас-спектрометрія?
71. Який найбільш зручний газ-носіє для методу і які функції газу-носія?
72. У яких галузях використовується хромато-мас-спектрометрія?
73. У чому полягає явище ядерного магнітного резонансу?
74. Дайте визначення поняття «хімічний зсув». Які фактори впливають на величину хімічного зсуву? Чим характеризують положення сигналу в спектрах ЯМР?
75. Дайте визначення термінів: токсичність, біотестування, тест-об'єкт, тест-реакція, показник токсичності, гостра токсичність, хронічна токсичність, критерій токсичності.
76. Розкрийте поняття «водна екосистема» та поясніть її зв'язок з водо-збірною площею.
77. Наведіть приклади специфічних хімічних речовин токсичної дії.
78. Які основні види взаємодії хімічних речовин враховуються при використанні методу біотестування?
79. Яку роль відіграють донні відкладення у процесах, що відбуваються у водних об'єктах?
80. Сформулюйте нормативні вимоги за токсикологічним показником до якості поверхневих вод та зворотних вод на скиді у водні об'єкти.
81. Обґрунтуйте необхідність дотримання нормативу токсичності поверхневих вод, сформулюйте його сутність.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

Тема № 1. 1. Метод вимірювань – це

А. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки та принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

В. сукупність процедур і правил виконання вимірювань, підготовки, оброблення та отримання результатів з потрібною точністю.

С. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання.

Д. точне відтворення і зберігання встановлених одиниць фізичних величин та передавання їх розмірів іншим засобам вимірювань.

Е. фізичне явище або їх сукупність, які покладені в основу вимірювань.

Ф. значення фізичної величини, знайдене шляхом вимірювання.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 1. 2. Методика виконання вимірювань –

А. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки та принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

В. сукупність процедур і правил виконання вимірювань, підготовки, оброблення та отримання результатів з потрібною точністю згідно з обраним методом.

С. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання.

Д. точне відтворення і зберігання встановлених одиниць фізичних величин та передавання їх розмірів іншим засобам вимірювань.

Е. фізичне явище або їх сукупність, які покладені в основу вимірювань.

Ф. значення фізичної величини, знайдене шляхом вимірювання.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 1. 3. Процедура вимірювань –

А. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки та принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

В. сукупність процедур і правил виконання вимірювань, підготовки, оброблення та отримання результатів з потрібною точністю згідно з обраним методом.

С. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання згідно з обраним методом.

Д. точне відтворення і зберігання встановлених одиниць фізичних величин та передавання їх розмірів іншим засобам вимірювань.

Е. фізичне явище або їх сукупність, які покладені в основу вимірювань.

Ф. значення фізичної величини, знайдене шляхом вимірювання.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 3. 4. Єдність вимірів –

А. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки та принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

В. сукупність процедур і правил виконання вимірювань, підготовки, оброблення та отримання результатів з потрібною точністю згідно з обраним методом.

С. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання згідно з обраним методом.

Д. точне відтворення і зберігання встановлених одиниць фізичних величин та передавання їх розмірів іншим засобам вимірювань.

Е. фізичне явище або їх сукупність, які покладені в основу вимірювань.

Ф. значення фізичної величини, знайдене шляхом вимірювання.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 1. 5. Принцип вимірювання –

А. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки та принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

В. сукупність процедур і правил виконання вимірювань, підготовки, оброблення та отримання результатів з потрібною точністю згідно з обраним методом.

С. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання згідно з обраним методом.

Д. точне відтворення і зберігання встановлених одиниць фізичних величин та передавання їх розмірів іншим засобам вимірювань.

Е. фізичне явище або їх сукупність, які покладені в основу вимірювань.

Ф. значення фізичної величини, знайдене шляхом вимірювання.

Відповідь: E

Балів: 1

Тема № 1. 6. Результат вимірювання –

А. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки та принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

В. сукупність процедур і правил виконання вимірювань, підготовки, оброблення та отримання результатів з потрібною точністю згідно з обраним методом.

С. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання згідно з обраним методом.

Д. точне відтворення і зберігання встановлених одиниць фізичних величин та передавання їх розмірів іншим засобам вимірювань.

Е. фізичне явище або їх сукупність, які покладені в основу вимірювань.

Ф. значення фізичної величини, знайдене шляхом вимірювання.

Відповідь: F

Балів: 1

Тема № 2. 7. Невизначеність вимірювань полягає у

А. оцінюванні діапазону, в якому перебуває істинне значення вимірюваної величини.

В. точності вимірювань.

С. правильності вимірювань.

Д. збіжності вимірювань.

Е. опосередкованому вимірюванні значення певної величини.

Г. одночасному вимірюванні кількох одноіменних величин.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 2. 8. Характеристики якості результату вимірювання охоплюють:

А. діапазон, в якому перебуває істинне значення вимірюваної величини.

В. точність вимірювань.

С. правильність вимірювань.

Д. збіжність вимірювань.

Е. значення певної величини.

Г. вимірювання кількох однойменних величин.

Відповідь: В, С, Д

Балів: 2

Тема № 3. 9. Точність вимірювань:

А. діапазон, в якому перебуває істинне значення вимірюваної величини.

В. характеристика якості вимірювання, що відображає наближеність результатів вимірювання до істинного значення вимірюваної фізичної величини.

С. характеристика якості вимірювань, що відображає наближеність до нуля середнього значення похибок їх результатів.

Д. наближеність повторних результатів вимірювань однієї величини, виконаних у різних умовах (час, місце, методики).

Е. значення певної величини.

Г. вимірювання кількох однойменних величин.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 3. 10. Правильність вимірювань:

А. діапазон, в якому перебуває істинне значення вимірюваної величини.

В. характеристика якості вимірювання, що відображає наближеність результатів вимірювання до істинного значення вимірюваної фізичної величини.

С. характеристика якості вимірювань, що відображає наближеність до нуля середнього значення похибок їх результатів.

Д. наближеність повторних результатів вимірювань однієї величини, виконаних у різних умовах (час, місце, методики).

Е. значення певної величини.

Г. вимірювання кількох однойменних величин.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема №3. 11. Збіжність вимірювань:

А. діапазон, в якому перебуває істинне значення вимірюваної величини.

В. характеристика якості вимірювання, що відображає наближеність результатів вимірювання до істинного значення вимірюваної фізичної величини.

С. характеристика якості вимірювань, що відображає наближеність до нуля середнього значення похибок їх результатів.

D. наближеність повторних результатів вимірювань однієї величини, виконаних у різних умовах (час, місце, методики).

E. значення певної величини.

F. вимірювання кількох однойменних величин.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 1. 12. Процес вимірювання можна поділити на три основні етапи:

A. підготовка і планування.

B. виконання.

C. оброблення і аналізування отриманих даних.

D. модель досліджуваного об'єкта.

E. мету вимірювання, яка зумовлює потрібну точність вимірювань.

F. вимірювані параметри моделі.

Відповідь: A, B, C

Балів: 2

Тема № 2. 13. На етапі підготовки та планування вимірювань необхідно визначити:

A. модель досліджуваного об'єкта.

B. вимірювані параметри моделі.

C. мету вимірювання, яка зумовлює потрібну точність вимірювань.

D. допустимі похибки вимірювань.

E. умови вимірювань.

F. залежності між величинами, значення яких необхідно визначити за безпосередньо вимірюваними величинами.

G. методики вимірювань окремих величин.

Відповідь: A, B, C, D, E, F

Балів: 3

Тема № 2. 14. На етапі виконання вимірів слід обрати:

A. вимірювані параметри моделі.

B. мету вимірювання, яка зумовлює потрібну точність вимірювань.

C. допустимі похибки вимірювань.

D. методики вимірювань окремих величин.

E. засоби вимірювальної техніки, їх метрологічні характеристики.

F. способи корекції похибок вимірювань.

Відповідь: D, E, F

Балів: 2

Тема № 2. 15. На етапі оброблення і аналізування отриманих даних потрібно визначити:

A. мету вимірювання, яка зумовлює потрібну точність вимірювань.

B. допустимі похибки вимірювань.

C. методики вимірювань окремих величин.

D. засоби вимірювальної техніки, їх метрологічні характеристики.

E. форму подання результатів вимірювань.

Г. економічну ефективність вимірювань.

Д. необхідні затрати для виконання поставленого завдання.

Е. необхідні алгоритми та засоби опрацювання експериментальних даних і визначення їх достовірності.

Відповідь: Е, Г, Д, Е

Балів: 2

Тема № 3. 16. Технічний засіб, який застосовується при вимірюваннях і має нормовані метрологічні характеристики, –

А. засіб вимірювальної техніки.

Б. міра.

В. компатор.

Г. діапазон вимірювань.

Д. клас точності засобу вимірювальної техніки.

Е. відлік.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 3. 17. Вимірювальний пристрій, що реалізує порівняння однорідних величин, –

А. прилад прямої дії.

Б. міра.

В. Компато.р.

Г. первинний вимірювальний перетворювач.

Д. пристрій математичного опрацювання вимірювальної інформації.

Е. відлік.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 3. 18. Частина інтервалу показів, для якої пронормовані похибки засобу вимірювань, –

А. діапазон вимірювань.

Б. компатор.

В. показ засобу вимірювань.

Г. клас точності засобу вимірювальної техніки.

Д. відлік.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 3. 19. Значення вимірюваної величини, виміряне за допомогою відлікового пристрою і виражене в одиницях цієї величини, –

А. діапазон вимірювань.

Б. компатор.

В. показ засобу вимірювань.

Г. клас точності засобу вимірювальної техніки.

Д. відлік.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 3. 20. Неіменоване число, пораховане за допомогою відлікового пристрою або одержане лічбою послідовних відміток чи сигналів, –

- A. діапазон вимірювань.
- B. компатор.
- C. показ засобу вимірювань.
- D. клас точності засобу вимірювальної техніки.
- E. відлік.

Відповідь: E

Балів: 1

Тема № 3. 21. Відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної величини, –

- A. похибка вимірювання.
- B. правильність вимірювань.
- C. точність вимірювань.
- D. збіжність вимірювань.
- E. достовірність вимірювань.

Відповідь: A

Балів: 1

Тема № 2. 22. Похибки виникають внаслідок причин, зумовлених:

- A. правильністю вимірювань.
- B. впливом навколишнього середовища.
- C. властивостями вимірюваного об'єкта.
- D. недостатньою кваліфікацією експериментатора, що здійснює вимірювання.
- E. динамічними (змінними) умовами вимірювань.
- F. недосконалістю засобів, використаних при вимірюваннях.
- G. недосконалістю обчислювального алгоритму і виконуваних обчислень при опрацюванні первинних результатів для отримання результату виміру величини.

Відповідь: B, C, D, E, F, G

Балів: 3

Тема № 2. 23. Залежно від характеру виявлення, можливості ліквідації та причин виникнення розрізняють такі похибки:

- A. систематична похибка вимірювань.
- B. випадкова похибка вимірювань.
- C. груба похибка (промах).
- D. абсолютна похибка вимірювань.
- E. відносна похибка вимірювань.

Відповідь: A, B, C

Балів: 2

Тема № 2. 24. Систематична похибка вимірювань:

- A. залишається постійною або змінюється за певною закономірністю при вимірюваннях однакової величини.
- B. змінюється випадково при повторних вимірюваннях однакової величини.

С. похибка, яка істотно перевищує очікувану за певних умов.

Д. відношення абсолютної похибки вимірювань до істинного (дійсного) значення вимірюваної величини і виражається у відсотках або частках вимірюваної величини.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 2. 25. Випадкова похибка вимірювань:

А. залишається постійною або змінюється за певною закономірністю при вимірюваннях однакової величини.

В. змінюється випадково при повторних вимірюваннях однакової величини.

С. похибка, яка істотно перевищує очікувану за певних умов.

Д. відношення абсолютної похибки вимірювань до істинного (дійсного) значення вимірюваної величини і виражається у відсотках або частках вимірюваної величини.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 2. 26. Груба похибка (промах):

А. залишається постійною або змінюється за певною закономірністю при вимірюваннях однакової величини.

В. змінюється випадково при повторних вимірюваннях однакової величини.

С. похибка, яка істотно перевищує очікувану за певних умов.

Д. відношення абсолютної похибки вимірювань до істинного (дійсного) значення вимірюваної величини і виражається у відсотках або частках вимірюваної величини.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 2. 27. За характером зміни систематичні похибки поділяють на:

А. періодичні.

В. прогресивні.

С. постійні.

Д. стандартні.

Е. відносні.

Ф. абсолютні.

Відповідь: А, В, С

Балів: 1

Тема № 2. 28. Похибки, що довго зберігають своє значення, наприклад протягом усього періоду вимірювань, –

А. прогресивні.

В. постійні.

С. стандартні.

Д. відносні.

Е. абсолютні.

Ф. періодичні.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 2. 29. Похибки, що безперервно зростають або зменшуються, –

А. постійні.

В. стандартні.

С. відносні.

Д. прогресивні.

Е. абсолютні.

Ф. періодичні.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 2. 30. Похибки, значення яких є періодичною функцією часу або іншою функцією, –

А. постійні.

В. стандартні.

С. відносні.

Д. прогресивні.

Е. абсолютні.

Ф. періодичні.

Відповідь: F

Балів: 1

Тема № 3. 31. Характеристика якості вимірювань, яка полягає в тому, що результати виражаються в законодавчо встановлених одиницях, розміри яких дорівнюють розмірам відтворених величин, а похибки результатів відомі із заданою імовірністю і не виходять за встановлені межі, –

А. єдність вимірювань.

В. еталон.

С. точність.

Д. похибка.

Е. каліброва.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 3. 32. Сукупна повірка, за якої порівнюється кілька мір або поділок шкали між собою у різних поєднаннях, –

А. єдність вимірювань.

В. еталон.

С. точність.

Д. похибка.

Е. каліброва.

Відповідь: E

Балів: 1

Тема № 3. 33. Сукупність дій, що виконуються для визначення і оцінки похибки засобів вимірювання з метою встановлення відповідності характеристик точності регламентованим значенням та придатності засобу вимірювання для використання, –

- А. єдність вимірювань.
- В. повірка.
- С. точність.
- Д. похибка.
- Е. калібровка.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 1. 34. Розрізняють такі види повірки:

- А. періодична.
- В. первинна.
- С. позачергова.
- Д. експертна.
- Е. інспекційна.
- Ф. екологічна.
- Г. калібровочна.

Відповідь: А, В, С, D, Е

Балів: 2

Тема № 1. 35. Первинній повірці підлягають ЗВТ –

- А. при випуску їх з виробництва (ремонт).
- В. через міжповірочний інтервал – певний проміжок часу, щоб забезпечити придатність ЗВТ до застосування упродовж цього періоду.
- С. у період міжповірочного інтервалу за необхідності.
- Д. при метрологічній ревізії, яку виконують здійснюючі державний нагляд органи.
- Е. у разі виникнення спірних питань стосовно метрологічних характеристик та придатності засобів вимірювальної техніки.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 1. 36. Періодичну повірку проводять....

- А. через міжповірочний інтервал – певний проміжок часу, щоб забезпечити придатність ЗВТ до застосування упродовж цього періоду.
- В. прилади і обладнання, які експлуатуються.
- С. при метрологічній ревізії, яку виконують здійснюючі державний нагляд органи.
- Д. у разі виникнення спірних питань стосовно метрологічних характеристик та придатності засобів вимірювальної техніки.
- Е. при випуску їх з виробництва (ремонт).

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 1. 37. Позачергова повірка здійснюється....

А. через міжповірочний інтервал – певний проміжок часу, щоб забезпечити придатність ЗВТ до застосування упродовж цього періоду.

В. у період міжповірочного інтервалу за необхідності.

С. при метрологічній ревізії, яку виконують здійснюючі державний нагляд органи.

Д. у разі виникнення спірних питань стосовно метрологічних характеристик та придатності засобів вимірювальної техніки.

Е. при випуску їх з виробництва (ремонті).

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 1. 38. Експертна повірка виконується.....

А. через міжповірочний інтервал – певний проміжок часу, щоб забезпечити придатність ЗВТ до застосування упродовж цього періоду.

В. у період міжповірочного інтервалу за необхідності.

С. при метрологічній ревізії, яку виконують здійснюючі державний нагляд органи.

Д. у разі виникнення спірних питань стосовно метрологічних характеристик та придатності засобів вимірювальної техніки.

Е. при випуску їх з виробництва (ремонті).

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 1. 39. Інспекційна повірка проводиться.....

А. через міжповірочний інтервал – певний проміжок часу, щоб забезпечити придатність ЗВТ до застосування упродовж цього періоду.

В. у період міжповірочного інтервалу за необхідності.

С. при метрологічній ревізії, яку виконують здійснюючі державний нагляд органи.

Д. у разі виникнення спірних питань стосовно метрологічних характеристик та придатності засобів вимірювальної техніки.

Е. при випуску їх з виробництва (ремонті).

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 1. 40. Метою повірки є встановлення.....

А. придатності і точності характеристик ЗВТ регламентованим значенням.

В. похибки вимірювань.

С. правильності виконання вимірювань.

Д. міжповірочного інтервалу.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 2. 41. Методикою виконання вимірювання називають.....

А. сукупність процедур і правил, виконання яких дає змогу одержати результати з потрібною точністю.

В. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання відповідно до обраного методу.

С. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки на основі принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

Д. сукупність явищ, на яких воно засноване.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 2. 42. Процедурою вимірювань називають.....

А. сукупність процедур і правил, виконання яких дає змогу одержати результати з потрібною точністю.

В. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання відповідно до обраного методу.

С. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки на основі принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

Д. сукупність явищ, на яких воно засноване.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 2. 43. Методом вимірювань вважають.....

А. сукупність процедур і правил, виконання яких дає змогу одержати результати з потрібною точністю.

В. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання відповідно до обраного методу.

С. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки на основі принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

Д. сукупність явищ, на яких воно засноване.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 2. 44. Принципом вимірювання є.....

А. сукупність процедур і правил, виконання яких дає змогу одержати результати з потрібною точністю.

В. послідовність вимірювальних операцій, що забезпечує вимірювання відповідно до обраного методу.

С. сукупність способів використання засобів вимірювальної техніки на основі принципу вимірювань для створення вимірювальної інформації.

Д. сукупність явищ, на яких воно засновано.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 5. 45. Фізичні методики ґрунтуються на.....

А. відгуку організмів на зміни в навколишньому середовищі.

В. кількісному вимірюванні аналітичних сигналів, які виникають унаслідок хімічної реакції визначуваних компонентів з неорганічними та органічними реагентами або окисно–відновних процесів на електродах.

С. на вимірюванні сигналів, які виникають внаслідок збудження електронів в атомах чи молекулах, а також ядерних перетворень.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 5. 46. Хімічні та фізико–хімічні методики ґрунтуються на.....

А. відгуку організмів на зміни в навколишньому середовищі.

В. кількісному вимірюванні аналітичних сигналів, які виникають унаслідок хімічної реакції визначуваних компонентів з неорганічними та органічними реагентами або окисно-відновних процесів на електродах.

С. на вимірюванні сигналів, які виникають внаслідок збудження електронів в атомах чи молекулах, а також ядерних перетворень.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 6. 47. Біологічні методики ґрунтуються на.....

А. відгуку організмів на зміни в навколишньому середовищі.

В. кількісному вимірюванні аналітичних сигналів, які виникають унаслідок хімічної реакції визначуваних компонентів з неорганічними та органічними реагентами або окисно-відновних процесів на електродах.

С. на вимірюванні сигналів, які виникають внаслідок збудження електронів в атомах чи молекулах, а також ядерних перетворень.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 48. Біологічні методи (методики) –

А. біотестування.

В. біоіндикація.

С. гравіметрія.

Д. титриметрія.

Е. полярографія.

Ф. молекулярна спектроскопія.

Г. радіометрія.

Н. інфрачервона спектроскопія.

І. атомно-абсорбційна і емісійна спектроскопія.

Відповідь: А, В

Балів: 1

Тема № 5. 49. Хімічні методи (методики) –

А. біотестування.

В. біоіндикація.

С. гравіметрія.

Д. титриметрія.

Е. полярографія.

Ф. молекулярна спектроскопія.

Г. радіометрія.

Н. інфрачервона спектроскопія.

І. атомно–абсорбційна і емісійна спектроскопія.

Відповідь: С, Д

Балів: 1

Тема № 5. 50. Фізичні методи (методики) –

- А. біотестування.
- В. біоіндикація.
- С. гравіметрія.
- Д. титриметрія.
- Е. полярографія.
- Ф. молекулярна спектроскопія.
- Г. радіометрія.
- Н. інфрачервона спектроскопія.
- І. атомно-абсорбційна і емісійна спектроскопія.

Відповідь: Н, І

Балів: 1

Тема № 5. 51. Фізико-хімічні методи (методики) –

- А. біотестування.
- В. біоіндикація.
- С. гравіметрія.
- Д. титриметрія.
- Е. полярографія.
- Ф. молекулярна спектроскопія.
- Г. радіометрія.
- Н. інфрачервона спектроскопія.
- І. атомно-абсорбційна і емісійна спектроскопія.

Відповідь: Е, Ф, Г

Балів: 2

Тема № 5. 52. Фотометричні методики ґрунтуються на.....

- А. поглинанні світла речовиною чи продуктом реакції в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній частинах електромагнітного спектра.
- В. визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання.
- С. визначенні складу та будови речовини за її спектром – упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітним випромінюванням.
- Д. на розподілі рухомої і нерухомої фаз.
- Е. здатності продуктів хімічних реакцій світитися, коли один з компонентів реакції перебуває у збудженому стані.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 5. 53. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз ґрунтується на.....

- А. поглинанні світла речовиною чи продуктом реакції в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній частинах електромагнітного спектра.
- В. визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання.
- С. визначенні складу та будови речовини за її спектром – упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітним випромінюванням.

Д. на розподілі рухомої і нерухомої фаз.

Е. здатності продуктів хімічних реакцій світитися, коли один з компонентів реакції перебуває у збудженому стані.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 5. 54. Спектральний аналіз (фізичний спосіб) передбачає.....

А. поглинання світла речовиною чи продуктом реакції в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній частинах електромагнітного спектра.

В. визначення концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання.

С. визначення складу та будови речовини за її спектром – упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітним випромінюванням.

Д. розподіл рухомої і нерухомої фаз.

Е. здатність продуктів хімічних реакцій світитися, коли один з компонентів реакції перебуває у збудженому стані.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 5. 55. Хроматографічні методи ґрунтуються на.....

А. поглинанні світла речовиною чи продуктом реакції в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній частинах електромагнітного спектра.

В. визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання.

С. визначенні складу та будови речовини за її спектром – упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітним випромінюванням.

Д. на розподілі рухомої і нерухомої фаз.

Е. здатності продуктів хімічних реакцій світитися, коли один з компонентів реакції перебуває у збудженому стані.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 5. 56. Хемілюмінесцентний аналіз оснований на.....

А. поглинанні світла речовиною чи продуктом реакції в ультрафіолетовій (УФ), видимій та інфрачервоній частинах електромагнітного спектра.

В. визначенні концентрації речовини за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання.

С. визначенні складу та будови речовини за її спектром – упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітним випромінюванням.

Д. розподілі рухомої і нерухомої фаз.

Е. здатності продуктів хімічних реакцій світитися, коли один з компонентів реакції перебуває у збудженому стані.

Відповідь: E

Балів: 1

Тема № 4. 57. За метою проведення аналіз підрозділяється на.....

А. неорганічний і органічний.

- В. якісний і кількісний.
- С. елементний і функціональний.
- Д. хімічний і біологічний.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 5. 58. Основне значення в титриметричному аналізі має

- А. збуджених атомів.
- В. розподіл речовини між двома фазами.
- С. інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину.
- Д. маса продукту реакції.
- Е. приготування робочих розчинів і точне вимірювання їх об'ємів.

Відповідь: Е

Балів: 1

Тема № 4. 59. Використовуючи стандартні зразки, ви заздалегідь знаєте.....

- А. наскільки однакова систематична похибка.
- В. точність методики.
- С. кваліфікацію персоналу лабораторії.
- Д. правильний результат.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 5. 60. Молекулярна адсорбція заснована на тому, що поверхня різних адсорбентів має певну кількість.....

- А. коливальної енергії молекули.
- В. однаково заряджених іонів.
- С. вільної потенційної енергії.
- Д. збуджених атомів.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 5. 61. Гравіметричним аналізом називають....

А. метод кількісного визначення, який оснований на точному вимірюванні маси визначуваного компонента, виділеного в елементарному стані або у вигляді сполуки сталого складу.

В. метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні точного об'єму розчину реактиву з відомою концентрацією, який взаємодіє з аналізованою речовиною.

С. метод аналізу, оснований на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання речовини, яку досліджують.

Д. метод аналізу, оснований на порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину і стандартного розчину певної концентрації.

Е. динамічний сорбційний спосіб розділення сумішей, оснований на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких рухома, а інша – нерухома, і ов'язаний з багатократним повторенням сорбційних і десорбційних актів.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 5. 62. Титриметрія – це хімічний метод аналізу, який.....

А. оснований на точному вимірюванні маси визначуваного компонента, виділеного в елементарному стані або у вигляді сполуки сталого складу.

В. ґрунтується на вимірюванні точного об'єму розчину реактиву з відомою концентрацією, який взаємодіє з аналізованою речовиною.

С. оснований на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання речовини, яку досліджують.

Д. оснований на порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину і стандартного розчину певної концентрації.

Е. оснований на розподілі речовини між двома фазами, одна з яких рухома, а інша – нерухома, і пов'язаний з багатократним повторенням сорбційних і десорбційних актів.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 5. 63. Спектрофотометричний аналіз оснований на.....

А. точному вимірюванні маси визначуваного компонента, виділеного в елементарному стані або у вигляді сполуки сталого складу.

В. вимірюванні точного об'єму розчину реактиву з відомою концентрацією, який взаємодіє з аналізованою речовиною.

С. визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання речовини, яку досліджують.

Д. порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину і стандартного розчину певної концентрації.

Е. розподілі речовини між двома фазами, одна з яких рухома, а інша – нерухома, і пов'язаний з багатократним повторенням сорбційних і десорбційних актів.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 5. 64. Фотоколориметричний аналіз оснований на.....

А. точному вимірюванні маси визначуваного компонента, виділеного в елементарному стані або у вигляді сполуки сталого складу.

В. вимірюванні точного об'єму розчину реактиву з відомою концентрацією, який взаємодіє з аналізованою речовиною.

С. визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання речовини, яку досліджують.

Д. порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину і стандартного розчину певної концентрації.

Е. розподілі речовини між двома фазами, одна з яких рухома, а інша – нерухома, і пов'язаний з багатократним повторенням сорбційних і десорбційних актів.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 5. 65. У гравіметричному аналізі вимірюють.....

А. масу продукту реакції.

В. концентрацію і кількість розчину введеного реактиву-осаджувача.

С. об'єм розчину реактиву відомої концентрації.

Д. об'єм приготованих робочих розчинів і точне вимірювання їх об'ємів.

Е. інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 5. 66. За механізмом взаємодії сорбенту і сорбату можна виділити декілька видів хроматографії:

А. розподільна хроматографія.

В. йонообмінна хроматографія.

С. адсорбційна хроматографія.

Д. афінна хроматографія.

Е. колонкова хроматографія.

Ф. площинна хроматографія.

Відповідь: А, В, С, D

Балів: 3

Тема № 5. 67. За технікою виконання аналізу розрізняють.....

А. йонообмінну хроматографію.

В. адсорбційну хроматографію.

С. афінну хроматографію.

Д. колонкову хроматографію.

Е. площинну хроматографію.

Ф. розподільну хроматографію.

Відповідь: D, E

Балів: 3

Тема № 5. 68. Вид хроматографії, що засновано на відмінності в розчинності речовин, що розділяються, в нерухомій фазі або на відмінності в розчинності речовин в рухомій і нерухомій рідких фазах –

А. йонообмінна хроматографія.

В. адсорбційна хроматографія.

С. афінна хроматографія.

Д. колонкова хроматографія.

Е. площинна хроматографія.

Ф. розподільна хроматографія.

Відповідь: F

Балів: 1

Тема № 5. 69. Вид хроматографії, що засновано на різній здатності речовин до йонного обміну, –

- A. адсорбційна хроматографія.
- B. афінна хроматографія.
- C. йонообмінна хроматографія.
- D. колонкова хроматографія.
- E. площинна хроматографія.
- F. розподільна хроматографія.

Відповідь: C

Балів: 1

Тема № 5. 70. Вид хроматографії, що засновано на відмінності в адсорбуванні речовин твердим сорбентом, –

- A. афінна хроматографія.
- B. йонообмінна хроматографія.
- C. колонкова хроматографія.
- D. площинна хроматографія
- E. розподільна хроматографія.
- F. адсорбційна хроматографія

Відповідь: F

Балів: 1

Тема № 5. 71. Вид хроматографії, що засновано на специфічних взаємодіях, характерних для деяких біологічних та біохімічних процесів, –

- A. афінна хроматографія.
- B. йонообмінна хроматографія.
- C. колонкова хроматографія.
- D. площинна хроматографія
- E. розподільна хроматографія.
- F. адсорбційна хроматографія

Відповідь: A

Балів: 1

Тема № 5. 72. За метою хроматографування виділяють:

- A. афінну хроматографію.
- B. йонообмінну хроматографію.
- C. колонкову хроматографію.
- D. площинну хроматографію.
- E. розподільну хроматографію.
- F. адсорбційну хроматографію.
- G. аналітичну хроматографію.
- H. препаративну хроматографію.
- I. промислову хроматографію.

Відповідь: G, H, I

Балів: 2

Тема № 5. 73. За метою хроматографування та задля отримання речовин у чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродошок виділяють –

- А. афінну хроматографію.
- В. йонообмінну хроматографію.
- С. колонкову хроматографію.
- Д. площинну хроматографію.
- Е. розподільну хроматографію.
- Ф. адсорбційну хроматографію.
- Г. аналітичну хроматографію.
- Н. препаративну хроматографію.
- І. промислову хроматографію.

Відповідь: Н

Балів: 1

Тема № 5. 74. За метою хроматографування та для автоматичного управління процесом виділяють.....

- А. афінну хроматографію.
- В. йонообмінну хроматографію.
- С. колонкову хроматографію.
- Д. площинну хроматографію.
- Е. розподільну хроматографію.
- Ф. адсорбційну хроматографію.
- Г. аналітичну хроматографію.
- Н. препаративну хроматографію.
- І. промислову хроматографію.

Відповідь: І

Балів: 1

Тема № 5. 75. За метою хроматографування та для якісного та кількісного аналізу виділяють.....

- А. афінну хроматографію.
- В. йонообмінну хроматографію.
- С. колонкову хроматографію.
- Д. площинну хроматографію.
- Е. розподільну хроматографію.
- Ф. адсорбційну хроматографію.
- Г. аналітичну хроматографію.
- Н. препаративну хроматографію.
- І. промислову хроматографію.

Відповідь: Г

Балів: 1

Тема № 5. 76. Оптичні методи аналізу в залежності від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням поділяють на:

- А. абсорбційні.
- В. емісійні.

- С. кондуктометрію.
 - Д. титрування.
 - Е. розподільну хроматографію.
- Відповідь: А, В
Балів: 1

Тема № 5. 77. Оптичні методи, пов'язані із взаємодією світлового випромінювання з суспензіями, поділяють на:

- А. абсорбцію.
 - В. емісію.
 - С. кондуктометрію.
 - Д. нефелометрію.
 - Е. турбідиметрію.
 - Ф. рефрактометрію.
 - Г. інтерферометрію.
- Відповідь: Д, Е
Балів: 1

Тема № 5. 78. Оптичні методи, основані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, ділять на:

- А. абсорбцію.
 - В. емісію.
 - С. кондуктометрію.
 - Д. нефелометрію.
 - Е. турбідиметрію.
 - Ф. рефрактометрію.
 - Г. інтерферометрію.
- Відповідь: Ф, Г
Балів: 1

Тема № 5. 79. Оптичні методи, основані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, ділять на:

- А. абсорбцію.
 - В. емісію.
 - С. кондуктометрію.
 - Д. нефелометрію.
 - Е. турбідиметрію.
 - Ф. рефрактометрію.
 - Г. інтерферометрію.
 - Н. поляриметрію.
- Відповідь: Ф, Г, Н
Балів: 1

Тема № 5. 80. Оптичний метод, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається незабарвленою суспензією:

- А. абсорбція.
- В. емісія.

- С. кондуктометрия.
- Д. нефелометрія.
- Е. турбідиметрія.
- Ф. рефрактометрия.
- Г. інтерферометрія.

Відповідь: Е

Балів: 1

Тема № 5. 81. Оптичний метод, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється суспензією:

- А. абсорбція.
- В. емісія.
- С. кондуктометрия.
- Д. нефелометрія.
- Е. турбідиметрія.
- Ф. рефрактометрия.
- Г. інтерферометрія.

Відповідь: Д

Балів: 1

Тема № 5. 82. Оптичний метод, заснований на вимірюванні показника заломлення:

- А. абсорбція.
- В. емісія.
- С. кондуктометрия.
- Д. нефелометрія.
- Е. турбідиметрія.
- Ф. рефрактометрия.
- Г. інтерферометрія.

Відповідь: Ф

Балів: 1

Тема № 5. 83. Оптичний метод, заснований на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшов крізь оптично активне середовище:

- А. абсорбція.
- В. емісія.
- С. кондуктометрия.
- Д. нефелометрія.
- Е. турбідиметрія.
- Ф. рефрактометрия.
- Г. інтерферометрія.
- Н. поляриметрія.

Відповідь: Н

Балів: 1

Тема № 5. 84. Оптичний метод, заснований на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини:

- A. абсорбція.
- B. емісія.
- C. кондуктометрія.
- D. нефелометрія.
- E. турбідиметрія.
- F. рефрактометрія.
- G. інтерферометрія.
- H. поляриметрія.

Відповідь: G

Балів: 1

Тема № 4. 85. Об'єм проби води для аналізу визначається з урахуванням:

- A. кількості визначуваних інгредієнтів.
- B. чутливості обраних методик аналізу.
- C. особливостей підготовки проб до аналізу.
- D. концентрації розчинного кисню.
- E. органічних сполук на відкритих ділянках водосховищ.

Відповідь: A, B, C

Балів: 1

Тема № 4. 86. Відбір проб води може бути:

- A. одноразовим.
- B. серійним.
- C. змішаним.
- D. концентрованим.
- E. простим.

Відповідь: A, B, C

Балів: 1

Тема № 4. 87. Одноразовий відбір проб використовують переважно:

A. для періодичного контролювання якості води природного водного об'єкта, закономірності зміни концентрацій інгредієнтів якого уже досліджені й з'ясовані.

B. для забезпечення регулярною інформацією завдяки узгодженню місця і часу відбору та кількості спостережень.

C. для визначення середнього хімічного складу води певного об'єкта в просторі або за встановлені проміжки часу.

D. для визначення якісного складу води певного об'єкта в просторі або за встановлені проміжки часу.

Відповідь: A

Балів: 1

Тема № 4. 88. Серійний відбір проб використовують переважно:

А. для періодичного контролювання якості води природного водного об'єкта, закономірності зміни концентрацій інгредієнтів якого уже досліджені й з'ясовані.

В. для забезпечення регулярною інформацією завдяки узгодженню місця і часу відбору та кількості спостережень.

С. для визначення середнього хімічного складу води певного об'єкта в просторі або за встановлені проміжки часу.

Д. для визначення якісного складу води певного об'єкта в просторі або за встановлені проміжки часу.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 4. 89. Змішані проби відбирають переважно:

А. для періодичного контролювання якості води природного водного об'єкта, закономірності зміни концентрацій інгредієнтів якого уже досліджені й з'ясовані.

В. для забезпечення регулярною інформацією завдяки узгодженню місця і часу відбору та кількості спостережень.

С. для визначення середнього хімічного складу води певного об'єкта в просторі або за встановлені проміжки часу.

Д. для визначення якісного складу води певного об'єкта в просторі або за встановлені проміжки часу.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 4. 90. Метою консервації проб води є:

А. збереження її фізичних властивостей і хімічного складу в такому стані, в якому вони були на момент відбору проби.

В. зменшення обсягу розчинника (зокрема води) з метою виявлення і аналізу наявних у ньому інгредієнтів.

С. дія на пробу високих температур і, як наслідок, збільшують концентрації всіх інгредієнтів.

Д. захоплення мікродомішок іонів певним осадом в умовах, коли ці іони самі не утворюють малорозчинних сполук.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 4. 91. Концентрування:

А. збереження її фізичних властивостей і хімічного складу в такому стані, в якому вони були на момент відбору проби.

В. зменшення обсягу розчинника (зокрема води) з метою виявлення і аналізу наявних у ньому інгредієнтів.

С. дія на пробу високих температур і, як наслідок, збільшують концентрації всіх інгредієнтів.

D. захоплення мікродомішок іонів певним осадом в умовах, коли ці іони самі не утворюють малорозчинних сполук.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 4. 92. Випарювання:

A. збереження її фізичних властивостей і хімічного складу в такому стані, в якому вони були на момент відбору проби.

B. зменшення обсягу розчинника (зокрема води) з метою виявлення і аналізу наявних у ньому інгредієнтів.

C. дія на пробу високих температур і, як наслідок, збільшують концентрації всіх інгредієнтів.

D. захоплення мікродомішок іонів певним осадом в умовах, коли ці іони самі не утворюють малорозчинних сполук.

Відповідь: С

Балів: 1

Тема № 4. 93. Співосадження:

A. збереження її фізичних властивостей і хімічного складу в такому стані, в якому вони були на момент відбору проби.

B. зменшення обсягу розчинника (зокрема води) з метою виявлення і аналізу наявних у ньому інгредієнтів.

C. дія на пробу високих температур і, як наслідок, збільшують концентрації всіх інгредієнтів.

D. захоплення мікродомішок іонів певним осадом в умовах, коли ці іони самі не утворюють малорозчинних сполук.

Відповідь: D

Балів: 1

Тема № 4. 94. Залежно від завдань, які необхідно виконати, виокремлюють такі види спостережень ґрунтів:

A. систематичні спостереження за рівнем вмісту хімічних речовин у ґрунтах протягом визначеного часу.

B. комплексні спостереження.

C. вивчення вертикальної міграції забруднюючих речовин у ґрунтах.

D. спостереження за рівнем забруднення ґрунтів у визначених відповідно до запитів певних організацій пунктах.

E. Встановлення ГДК забруднюючих речовин у ґрунті.

Відповідь: А, В, С, D

Балів: 1

Тема № 4. 95. Ефективна концентрація – це концентрація токсиканта, яка...:

A. спричиняє певну тест-реакцію за встановлених умов експозиції.

B. спричиняє загибель певного відсотка тест-об'єкта за встановлених умов експозиції.

C. допомагає виявити токсичний ефект.

D. використовують для встановлення визначення похибки.

Е. використовують для встановлення діапазону реагування тест-об'єкта.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 4. 96. Еталонна речовина – стандартний хімічний реактив з певними фізико-хімічними властивостями, який використовують для встановлення ...:

А. умов експозиції.

В. допомагає виявити токсичний ефект.

С. похибки визначень токсичності води.

Д. діапазону реагування тест-об'єкта.

Е. токсичних властивостей води.

Відповідь: С, D

Балів: 1

Тема № 6. 97. Кількісна характеристика токсичності води, визначувана через мінімальну кратність розбавлення, за якого токсичність води вже не виявляється:

А. рівень токсичності.

В. критерій токсичності.

С. діапазон реагування.

Д. показник токсичності.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 98. Критерієм гострої летальної токсичності є:

А. загибель 50 і більше відсотків церіодафній у досліді порівняно з контролем за 48 год біотестування.

В. загибель 100 відсотків церіодафній у досліді порівняно з контролем за 24 год біотестування.

С. загибель 50 і більше відсотків церіодафній у досліді порівняно з контролем за 96 год біотестування.

Д. загибель 100 і більше відсотків церіодафній у досліді порівняно з контролем за 96 год біотестування.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема №6. 99. Методика визначення хронічної токсичності ґрунтується на:

А. встановленні різниці між кількістю загиблих церіодафній у воді, що аналізується, та у воді, яка не містить токсичних речовин.

В. встановленні різниці між виживаністю і плодючістю церіодафній у воді, що аналізується, та у воді, в якій церіодафнії утримуються.

С. загибелі 50 і більше відсотків церіодафній у досліді порівняно з контролем за 96 год біотестування.

Д. загибелі 100 і більше відсотків церіодафній у досліді порівняно з контролем за 96 год біотестування.

Відповідь: В

Балів: 1

Тема № 6. 100. Вживаність церіодафній у контролі повинна складати не менше:

- A. 90 відсотків.
- B. 50 відсотків.
- C. 75 відсотків.
- D. 80 відсотків.
- E. 10 відсотків.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 101. Діапазон реагування культури церіодафній для розчину еталонної речовини – калію двохромовокислого $K_2Cr_2O_7$ – становить:

- A. 0,9–3,3 мг/дм³.
- B. 0,15–0,61 мг/дм³.
- C. 1–10 мг/дм³.
- D. 4,1–10 мг/дм³.
- E. 2,9–5,3 мг/дм³.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 102. Запах води характеризується ..., що вимірюється у балах.

- A. інтенсивністю.
- B. пахучістю.
- C. міцністю.
- D. тривалістю.
- E. стійкістю.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 103. Мішенями для токсичної дії отрут в організмах гідробіонтів можуть бути:

- A. структурні елементи міжклітинного простору.
- B. структурні елементи клітин організму.
- C. структурні елементи систем регуляції клітинної активності.
- D. процеси трансформації токсикантів.

Відповідь: А, В, С

Балів: 1

Тема № 6. 104. Для речовин, які ніколи раніше не існували у природі, а були синтезовані штучним шляхом, застосовують термін:

- A. ксенобіотики.
- B. токсиканти.
- C. мікроелементи.
- D. макроелементи.
- E. нутрієнти.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 105. Загальний розвиток інтоксикації у водних тварин проходить у три фази:

А. 1) стимуляція процесів життєдіяльності; 2) депресія, 3) загибель.

В. 1) хронічне отруєння; 2) депресія, 3) загибель.

С. 1) зниження плодючості; 2) депресія, 3) загибель.

Д. 1) зниження плодючості; 2) відхилення від норми біохімічних показників, 3) загибель.

Е. 1) зниження плодючості; 2) відхилення від норми біохімічних показників, 3) порушення функціонування систем органів.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 106. У водяних рослин найбільш показовою реакцією на токсичні впливи є:

А. зниження інтенсивності або повне припинення фотосинтезу.

В. різке зростання деструкції, глибока киснева депресія.

С. смерть піддослідних організмів.

Д. виникнення «цвітіння» води.

Відповідь: А

Балів: 1

Тема № 6. 107. Тривалість біотестування при визначенні хронічної токсичності становить:

А. 7 ± 1 діб.

В. до появи у 60 % вихідних церіодафній трьох пометів.

С. 96 годин.

Д. 48 годин.

Е. 24 години.

Відповідь: А, В

Балів: 1

Тема № 6. 108. Здатність гідробіонтів виживати за органічного забруднення водойм і пристосовуватися до таких умов існування за рахунок комплексу фізіолого–біохімічних процесів в їхніх організмах називається.....

А. сапробністю.

В. токсичністю.

С. евтрофікацією.

Д. хлоруванням.

Відповідь: А

Балів: 1

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Васильев В. П. Аналитическая химия: лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. 3-е изд., стер. М. : Дрофа, 2006. 414 с.
2. Луганська О. В., Омелянчик Л. О. Навчальний посібник з фізико-хімічних методів аналізу. Запоріжжя: ЗНУ, 2008. 238 с.
3. Клименко М. О. Метрологія, стандартизація і сертифікація в екології: підручник / Клименко М. О., Скрипчук П. М. Київ: Академія, 2006. 368 с.
4. Еколого-токсикологічна оцінка якості поверхневих вод, ґрунтів та донних відкладень: навчально-методичний посібник / уклад. О. М. Крайнюков, А. М. Крайнюкова, І. А. Кривицька. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. 100 с.
5. Метрологія. Терміни та визначення: ДСТУ 2681–94. [Чинний від 1996–01–01]. К.: Держстандарт України, 1994. 68 с. (Державний стандарт України).
6. Мінаєва В. О. Хроматографічний аналіз: підручник для студентів вищих навчальних закладів. Черкаси: ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. 284 с.
7. Янушкевич Д.А. Основи стандартизації : навч. посіб. для студентів вищих навчальних закладів / Д. А. Янушкевич, Р. М. Тріщ., Л. Ю. Шубіна. Київ: Освіта України, 2012. 320 с.
8. Сертифікація продукції: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / Р. М. Тріщ, Д. А. Янушкевич, Л. Ю. Шубіна, Е. В. Білецький. Київ: Освіта України, 2012. 520 с.
9. Чинков В. М. Основи метрології та вимірювальної техніки : навч. посібн. 2-ге вид., перероб. і доп. Харків: НТУ «ХП», 2005. 524 с.
10. Черепков С. Т. Технічне регулювання та підтвердження відповідності в Україні : підручник / С. Т. Черепков, С. І. Кондрашов, М. М. Будионний [та ін.]. Харків: Підручник НТУ «ХП», 2010. 440 с.
11. Кириченко Л. С. Основи стандартизації, метрології та управління якістю : підручник / Л. С. Кириченко, Н. В. Мережко. Київ : Київ. нац. торг. екон. ун-т, 2010. 416 с.
12. Салухіна Н. Г., Язвінська О. М. Стандартизація та сертифікація товарів і послуг: підручник. Київ: Центр учбової літератури, 2010. 336 с.
13. Тарасова В. В., Малиновський А. С., Рибак М. Ф. Метрологія, стандартизація і сертифікація: підручник / За заг. ред. В. В.Тарасової. К.: Центр навчальної літератури, 2006. 264 с.

Навчальне видання

Крайнюков Олексій Миколайович

**КОНТАКТНІ МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ
ПАРАМЕТРІВ НАВКОЛИШНЬОГО
СЕРЕДОВИЩА**

Навчальний посібник

Коректор *О. В. Анцибора*
Комп'ютерне верстання *В. В. Савінкова*
Макет обкладинки *Н. Є. Пруднік*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 8,43. Наклад 50 пр. Зам. № 205/21.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009.
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

Надруковано з готових оригінал-макетів у ФО-П Тітов Є. В.
61057, м. Харків, Харківська набережна, 9, кв. 23.
Свідоцтво про реєстрацію ВОО № 951823 від 18.01.1999 р.