В. К. ХІЛЬЧЕВСЬКИЙ
М. Р. ЗАБОКРИЦЬКА

ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОДИ ДЛЯ РЕКРЕАЦІЙНИХ ЦІЛЕЙ

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Географічний факультет

В. К. ХІЛЬЧЕВСЬКИЙ
М. Р. ЗАБОКРИЦЬКА

Хімічний аналіз та оцінка якості води для рекреаційних цілей

Навчальний посібник

Київ
ДІА
2026

УДК [556.114:556.3] (075.8)

Рецензенти:
В.В. Гребінь – доктор географічних наук, професор,
завідувач кафедри гідрології та гідроекології,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка;
Р.Л. Кравчинський – канд. географічних наук, пров. наук. співробітник
лабораторії аналітичного контролю і моніторингу,
Карпатський національний природний парк.

Рекомендовано до публікації
Вченою радою географічного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 14 від 29 травня 2026 р.)

Хільчевський В. К., Забокрицька М. Р. Хімічний аналіз та оцінка якості води для рекреаційних цілей: навч. посібник. Київ: ДІА, 2026. 120 с.

ISBN 978-617-7785-95-7

Навчальний посібник складається з двох частин. У першій частині викладено основні відомості про поширені методи хімічного аналізу природних вод. Наведено методики визначення хімічних компонентів у природних водах: розчинених газів, біогенних та органічних речовин, головних йонів, твердості.

У другій частині висвітлено особливості оцінювання якості рекреаційного водного середовища. Приділено увагу питанням облаштування, моніторингу та екологічної сертифікації пляжів на рекреаційних водних об’єктах.

Навчальний посібник призначено для студентів закладів вищої освіти, які навчаються за освітніми програмами з гідрології спеціальності «Науки про Землю». Може бути корисним й для студентів інших ОП, в яких розглядаються питання рекреації.

Khilchevskyi V.K., Zabokrytska M.R. Chemical analysis and quality assessment of water for recreational purposes: textbook. Kyiv: DIA, 2026. 120 p.

The textbook consists of two parts. The first part outlines methods for determining the chemical constituents of natural waters. The second part examines the specific aspects of assessing the quality of recreational aquatic environments.

ISBN 978-617-7785-95-7

© В. К. Хільчевський,
М. Р. Забокрицька, 2026

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА…….. 5

ЧАСТИНА І. ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРИРОДНИХ ВОД

1. ГІДРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НА ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ…….. 10
1.1. Основні групи хімічних компонентів у природних водах…… 10
1.2. Відбір та попередня обробка проб води…… 10
1.3. Аналіз води біля водного об'єкта……. 13

2. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ВОД…… 15
2.1. Гравіметричний аналіз……. 15
2.2. Об'ємний аналіз……. 16
2.3. Фотометричний аналіз……. 19
2.4. Електрохімічні методи…… 21

3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД…… 26
3.1. Визначення основних фізичних властивостей води……. 26
3.2. Визначення концентрації водневих йонів (значення pH)…… 28
3.3. Визначення окисно-відновного потенціалу (значення Eh)……. 30

4. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПРИРОДНИХ ВОД…….. 32
4.1. Розчинені гази…… 32
4.1.1. Визначення розчиненого кисню…….. 32
4.1.2. Визначення вільного діоксиду вуглецю……... 34
4.1.3. Визначення агресивного діоксиду вуглецю…… 35

4.2. Біогенні речовини……... 37
4.2.1. Визначення йонів амонію…….. 37
4.2.2. Визначення нітритних йонів……. 39
4.2.3. Визначення нітратних йонів…… 41

4.3. Розчинені форми заліза – визначення Fe^{2}+ та Fe^{3}+…… 43

4.4. Органічні речовини……... 46
4.4.1. Визначення легкоокиснюваних органічних сполук…….. 46
4.4.2. Визначення хімічного споживання кисню…….. 48

4.5. Головні йони, твердість води, сухий залишок……... 50
4.5.1. Визначення карбонатних і гідрокарбонатних йонів……. 50
4.5.2. Визначення сульфатних йонів…… 51

4.5.3. Визначення хлоридних йонів…….. 54
4.5.4. Визначення йонів кальцію…… 56
4.5.5. Визначення йонів маґнію ……. 57
4.5.6. Визначення йонів натрію і калію……. 58
4.5.7. Визначення твердості води…….. 60
4.5.8. Визначення сухого залишку……. 62

5. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ І КОНТРОЛЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ВОДИ…… 64
5.1. Концентрація розчинів……. 64
5.2. Способи вираження експериментальних результатів……. 65
5.3. Контроль результатів хімічного аналізу води…….. 70
5.4. Мінералізація води……... 71

ЧАСТИНА ІІ. ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОДИ ДЛЯ РЕКРЕАЦІЙНИХ ЦІЛЕЙ

6. ОЦІНКА ЯКОСТІ РЕКРЕАЦІЙНОГО ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА… 74
6.1. Якість води і рекреаційне водокористування …… 74
6.2. Рекомендації ВООЗ щодо якості рекреаційної води …… 76
6.3. Плани безпеки рекреаційної води …….. 79
6.4. Директива ЄС щодо управління якістю води для купання ……. 81
6.5. Особливості нормативного оцінювання якості води для рекреаційних цілей в Україні …… 83

7. ОБЛАШТУВАННЯ, МОНІТОРИНГ ТА ЕКОЛОГІЧНА СЕРТИФІКАЦІЯ ПЛЯЖІВ НА РЕКРЕАЦІЙНИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ …….. 91
7.1. Поняття про пляжі – географічне, рекреаційне ……. 91
7.2. Нормативи з облаштування пляжів та забезпечення їхнього належного санітарного стану в Україні ……. 93
7.3. Підготовка пляжів до літнього сезону …… 97
7.4. Моніторинг якості води водних об'єктів в місцях організованого пляжного відпочинку ……. 99
7.5. Міжнародна програма екологічної сертифікації пляжів «Блакитний прапор»…… 101
7.6. Екологічна сертифікація пляжів за міжнародною програмою «Блакитний прапор» в Україні…… 105

ДОДАТКИ……. 107
Бібліографія…….. 117

ПЕРЕДМОВА

Контроль за станом водних об'єктів є однією з найважливіших умов розв'язання багатьох екологічних проблем, зумовлених виснаженням і забрудненням водних ресурсів. Основним джерелом інформації про їхній хімічний склад та інші властивості є дані хімічного аналізу вод. Надійне визначення наявних у воді різних за своїми властивостями сполук мінеральної та органічної природи вимагає обґрунтованого й оптимального застосування ефективних методів аналізу, певного вміння у здійсненні хіміко-аналітичних досліджень гідрохімічного спрямування, починаючи від відбору проб води і закінчуючи обробкою та інтерпретацією отриманих даних. Особливо, коли це стосується рекреаційного водокористування.

Алгоритм цих дій схематично виглядає наступним чином: вибір пункту спостереження на водному об'єкті → відбір проб води → хімічний аналіз води біля водного об'єкта, консервація проб → хімічний аналіз проб води в лабораторних умовах → оцінювання результатів на основі нормативних документів або методик → інтерпретація результатів.

Студенти, які навчаються за освітніми програмами з гідрології спеціальності «Науки про Землю», в дисципліні «Основи гідрохімії» знайомляться з фізичними властивостями та хімічним складом природних вод, з методами їх хімічного аналізу.

До основних фізичних характеристик природних вод належать: температура, густина, електропровідність, діелектрична проникність, прозорість, каламутність, забарвленість, запах, смак та ін. Прояв цих властивостей при взаємодії води як індивідуальної речовини з оточуючими її об'єктами має суто фізичний характер. Але характер та інтенсивність прояву, тобто величина багатьох із згаданих властивостей, визначається наявністю і вмістом у воді тих чи інших домішок. Таким чином, фізичні властивості води, з одного боку, визначаються її природою як індивідуальної хімічної речовини, а з іншого – її хімічним складом.

Хімічний склад природних вод досліджують за такими групами компонентів:

1) *головні йони* (макрокомпоненти; 2) *розчинені гази*; 3) *біогенні елементи*; 4) *органічна речовина*; 5) *мікроелементи*; 6) *радіоактивні елементи*; 7) *специфічні забруднювальні речовини.*

Навчальний посібник складається з двох частин. У першій частині викладено основні відомості про методи хімічного аналізу природних вод. Наведено методики визначення хімічних компонентів у воді: газів, біогенних речовин, головних йонів, твердості.

У другій частині висвітлено особливості оцінювання якості рекреаційного водного середовища. Приділено увагу питанням облаштування, моніторингу та екологічної сертифікації пляжів на рекреаційних водних об’єктах.

ЧАСТИНА І. ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРИРОДНИХ ВОД

Методи хімічного аналізу природних вод. У навчальному посібнику викладено основні напрями і завдання практичної гідрохімії, починаючи з відбору проб, виконання хімічного аналізу води безпосередньо біля водних об’єктів та в лабораторних умовах (розд.1). Наведено відомості про найпоширеніші методи аналізу, на яких ґрунтується визначення фізичних властивостей води, вмісту розчинених газів, біогенних елементів, головних йонів (розд. 2).

При викладі методик хімічного аналізу вод (розд. 3–5) автори дотримувалися термінології ДСТУ 2439:2018 «Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи» який набув чинності з 1 жовтня 2019 р (див. додаток А). Згідно цього ДСТУ також застосовується термін «йон», а не «іон» [26].

Після підписання в 2014 р. угоди про асоціацію України з Євопейським Союзом в Україні прийнято низку важливих нормативних документів, які стосуються безпосередньо екологічного моніторингу природних вод, а також оцінювання якості вод дляі санітарно-гігієнічних потреб. Серед них – Закон України «Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо впровадження інтегрованих підходів в управлінні водними ресурсами за басейновим принципом» (2016 р.), яким внесено низку доповнень до Водного кодексу України [19], що імплементують положення Водної рамкової директиви ЄС [21] стосовно екологічного моніторингу водних об’єктів за гідроморфометричними, гідробіологічними та гідрохімічними показниками.

Постановою Кабінету Міністрів України від від 19 вересня 2018 р. № 758 затверджено «Порядок здійснення державного моніторингу вод» [29]. Водночас залишаються актуальними й гігієнічні вимоги до складу води водних об'єктів. У 2022 р. було прийнято «Гігієнічні нормативи якості води водних об’єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення» [20].

ЧАСТИНА ІІ. ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОДИ ДЛЯ РЕКРЕАЦІЙНИХ ЦІЛЕЙ

Особливості рекреаційного водокористування. Рекреаційне водокористування – це використання акваторії та узбережжя водних

об’єктів в рекреаційних цілях, включаючи плавання, відпочинок, релаксацію, фізичні вправи і естетичне задоволення.

Важливим визначальним чинником використання водних об’єктів для рекреації є якість води (розд. 6). Особливої уваги вимагає біологічний (мікробіологічний) блок показників якості води, оскільки до нього належать патогенні мікроорганізми – збудники захворювань. Всесвітня організація охорони здоров’я (ВООЗ) приділяє значну увагу якості рекреаційної води, розробляючи відповідні документи, які слугують орієнтиром для національних органів, що займаються питаннями рекреації на воді. В ЄС діє «Директива щодо управління якістю води для купання» (2006/7/ЕС) від 15 лютого 2006 р. [32].

Значна увага в рекомендаціях ВООЗ приділяється розробці та реалізації планів безпеки рекреаційної води – Recreational water safety planning (RWSP). Плани безпеки рекреаційної води (ПБРВ) забезпечують цілісний і практичний підхід до оцінювання і управління ризиками, пов'язаними з використанням води в рекреаційних цілях.

Міжнародна програма екологічної сертифікації пляжів «Блакитний прапор». Важливими заходами в рекреаційному водокористуванні є облаштування, моніторинг та екологічна сертифікація пляжів (розд. 7).

Поряд з нормативним оцінюванням стану пляжів з боку контролюючих державних органів у світі розвивається система міжнародної добровільної екологічної сертифікації. До них належить програма «Blue Flag» («Блакитний прапор») міжнародного Фонду екологічної освіти – ФЕО (Foundation for Environmental Education – FEE) [31].

Україна підключилася до участі в програмі «Блакитний прапор» в 2010 р. А в 2021 р. 19 українських пляжів були відзначені сертифікатом «Блакитний прапор».

Цей навчальний посібник створено в часи, коли тривала російсько-українська війна, а саме етап широкомасштабного вторгнення РФ на територію України (від 24 лютого 2022 р.). Приклади, що розглядаються в книзі, взято з передвоєнного часу.

Варто зазначити, що і під час війни людям необхідне рекреаційне водокористування. Як показано в розд. 5 монографії Л.В. Плічко, В.К. Хільчевського та В.І. Зацерковного [7], влітку 2022 р. (перший рік широкомасштабного вторгнення) на Шацьких озерах (Волинська обл.) простежувалося різке зниження кількості рекреантів (35 тис. осіб на рік). Проте вже в 2023–2025 рр. фіксувалося відновлення позитивної динаміки з історичним максимум 200 тис. осіб в 2025 р.

Рис. П-1. **Прозора вода озера Світязь приваблює рекреантів (Шацькі озера, Волинська обл.)**

Під час воєнного стану відпочинок на воді дозволено лише в спеціально обладнаних місцях, перевірених ДСНС України на наявність мін. Основні правила: уникати скупчень людей, купатися лише за спокійної погоди (температура води >+18°C, повітря >+24°C), не запливати за буї, пильнувати дітей та негайно йти в укриття при тривозі.

При написанні цього навчального посібника було використано раніше опубліковані праці за участю авторів: Хільчевський В.К., Забокрицька М.Р. Хімічний аналіз та оцінка якості природних вод, 2021 [4]; Хільчевський В.К., Гребінь В.В. Водні об'єкти України та рекреаційне оцінювання якості води, 2022 [3].

Автори:

Хільчевський Валентин Кирилович – доктор географічних наук, професор, відмінник освіти України, заслужений діяч науки і техніки України, почесний працівник гідрометслужби України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, професор кафедри гідрології та гідроекології географічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

Забокрицька Мирослава Романівна – кандидат географічних наук, доцент кафедри фізичної географії географічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Частина I

ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

……..…..ПРИРОДНИХ ВОД…….

1. ГІДРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НА ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ

1.1. Основні групи хімічних компонентів у природних водах

Хімічний склад природних вод досліджують за такими групами компонентів:

1) *головні йони* (макрокомпоненти) – HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}. Mg^{2+}, Na^+, K^+;

2) *розчинені гази* – кисень, азот, сірководень, діоксид вуглецю тощо;

3) *біогенні елементи* – сполуки азоту, фосфору, кремнію і заліза;

4) *органічна речовина* – різноманітні органічні сполуки, які належать до органічних кислот, складних ефірів, гумусових речовин, азотовмісних сполук (білки, амінокислоти, аміни) тощо;

5) *мікроелементи* – всі метали, без головних йонів (без Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+});

6) *радіоактивні елементи* – виділені з групи мікроелементів, враховуючи специфіку походження та впливу на життєдіяльність організмів (В.К. Хільчевський, 1997);

7) *специфічні забруднювальні речовини* – пестициди, синтетичні поверхнево-активні речовини, феноли, нафтопродукти тощо.

1.2. Відбір та попередня обробка проб води

Від правильного відбору проб води залежить як наступний хід хімічного аналізу, так і достовірність отриманих результатів. Проби води необхідно відбирати в раніше підготовлені, промарковані, старанно вимиті і висушені посудини. Для цієї мети можна використовувати як скляні, так і поліетиленові посудини, які перед відбором проби повинні бути кілька разів промиті досліджуваною водою. Наповнена пробою посудина закривається кришкою, яка забезпечує відсутність контакту проби з атмосферним повітрям. Проба води при нагріванні (наприклад, у процесі транспортування) може розширюватись, тому між пробкою і поверхнею води в посудині повинен бути вільний простір (1–3 см). Крім того, необхідно мати на увазі, що:

1) проба води повинна як можна повніше характеризувати умови і місце її відбору;

2) усі операції щодо відбору, доставки на місце та аналізу проб води повинні якомога менше впливати на вміст досліджуваних компонентів чи на її фізико-хімічні властивості;

3) об'єм відібраної проби води визначається, перш за все, її витрачанням на аналіз.

При виборі місця для відбору проби враховують мету аналізу і фактори, які впливають на склад проби в даному місці. Особливу увагу слід приділяти наявності чинників забруднення на місці відбору.

Зазвичай виконують разовий чи серійний відбір проб води. Разовий відбір проб використовується рідше – для вод, склад і властивості яких мало змінюються. Він дозволяє мати уявлення лише про хімічний склад води в даний момент. Серійний відбір проб та їх аналіз дозволяє прослідкувати зміни концентрацій досліджуваного компонента в часі, його взаємозв’язок з іншими компонентами хімічного складу природних вод, залежність складу від природних умов і фізико-хімічних характеристик води.

У серійному аналізі відбір проб поділяється на зональний (проби з різних глибин обраних створів річок і водойм) і відбір проб через певні проміжки часу, що дає можливість спостерігати за зміною якості води.

Під час гідрохімічних досліджень може відбиратися кілька видів проб:

1) проста проба – проба води, яка відбирається одноразово і дає відомості про склад води в певний час і в певному місці;

2) змішана проба – проба води, отримана при зливанні взятих через певні проміжки часу в одному і тому ж місці чи різних місцях (але одночасно) окремих проб;

3) середня проба – проба води, отримана змішуванням рівних частин відібраних через рівні проміжки часу окремих проб.

Якщо точки відбору окремих проб нерівноцінні, то окремі проби змішують у співвідношеннях, пропорційних витраті води в цих точках. Змішану і середню проби зазвичай використовують лише для визначення достатньо стійких компонентів.

Залежно від характеру об’єкта дослідження використовуються різні прийоми і способи відбору проб. Температуру води, значення pH, Fe^{2+} і Fe^{3+} варто визначати біля водного об'єкта одразу після відбору проби. У тих випадках, коли немає можливості визначити вміст компонента на місці відбору, необхідно консервувати проби води з метою збереження досліджуваних компонентів і властивостей води в тому стані, в якому вони перебували в момент відбору. При цьому, варто пам’ятати, що використання консервувальних речовин не оберігає повністю нестійкі компоненти від змін, тому аналіз

потрібно виконувати не пізніше ніж через три доби після взяття проби. Оскільки універсальних консервантів не існує, то залежно від мети аналізу консервують окремі проби для визначення того чи іншого компонента.

Консервування проб води на загальний азот. Цей вид консервування виконується двома способами:

1) у пробу додають сірчану кислоту, яка взаємодіє з розчиненим у воді аміаком, органічними амінами та амонійними солями, переводить їх у відповідні сульфати і тим самим запобігає летючості азотних сполук у вигляді вільного аміаку та азоту;

2) у пробу додають хлороформ, що утворює на поверхні води тонку плівку, яка заважає випаровуванню проби і летючості газоподібних компонентів хімічного складу.

Хід консервування. Старанно вимиту літрову посудину кілька разів омивають досліджуваною водою, наповнюють її до позначки і додають 2–4 мм концентрованої сірчаної кислоти, після чого щільно закривають кришкою і перемішують. Визначення виконують не пізніше ніж через добу після відбору і консервування. При розрахунку результатів аналізу вводять поправку на доданий об’єм кислоти.

Аналогічно готують посудину для консервування проби хлороформом. До проби доливають 2–4 $дм^3$ хлороформу (визначення – не пізніше 3 діб).

Консервування проб води на залізо. Якщо необхідно визначити загальний вміст заліза, то пробу консервують азотною кислотою. При цьому процеси окиснення-відновлення, в яких беруть участь різновалентні форми заліза, не враховуються, оскільки вони не впливають на результат аналізу. У випадках роздільного визначення різних валентних форм заліза консервують пробу ацетатним буферним розчином, який заважає перебігу окисно-відновних процесів за участю дво- і тривалентного заліза.

Хід консервування. Чисту посудину (1 $дм^3$) кілька разів омивають досліджуваною водою і заповнюють пробою. Потім додають 25 $дм^3$ концентрованої азотної кислоти, закривають кришкою і добре перемішують. Визначення загального заліза виконують не пізніше ніж через 3 доби, враховуючи об'єм доданої кислоти.

У посудину (1 $дм^3$), заповнену досліджуваною водою, додають за допомогою піпетки 25 см розчину оцтовокислого натрію (68 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 500 $см^3$ дистильованої води) піднімаючи піпетку в міру виливання розчину. Таким же чином приливають 25 $см^3$ оцтової кислоти (166,7 $см^3$ “льодяної”, тобто 100 %-ної оцтової кислоти в 500 $см^3$ дистильованої води).

Пробу щільно закривають кришкою і перемішують. Визначення дво- і тривалентного заліза виконують якомога швидше, оскільки не виключена адсорбція заліза стінками посудини, а також зміна його вмісту через розчинення завислих частинок і осадів. При обчисленні результатів аналізу враховується об'єм доданих реактивів.

Перш за все необхідно уникати тривалого зберігання проб природних вод. Консервування чи фіксація проб на окремі компоненти використовується лише для їх зберігання без зміни на час доставки проб води в лабораторію (до 3 діб). Зберігати проби слід у спеціальному місці при сталій температурі (бажано зниженій).

Проби для аналізу переносяться в лабораторію невеликими партіями, які можна одразу проаналізувати, причому температура проби перед початком аналізу має бути рівною з кімнатною температурою.

Варто мати на увазі, що точність аналізів значною мірою залежить бід умов відбору, транспортування і зберігання проб. Тому всі рекомендації необхідно чітко засвоїти і старанно виконувати.

1.3. Аналіз води біля водного об'єкта

Хімічний аналіз вод виконують в основному в стаціонарній гідрохімічній лабораторії. Однак внаслідок нестійкості цілої низки хімічних інгредієнтів їх визначення необхідно здійснювати безпосередньо біля водного об'єкта у свіжих відібраних пробах (так званий аналіз першого дня).

При відборі проб і виконанні такого аналізу необхідно дотримуватися певної послідовності.

При взятті проб з поверхні:

1) визначають прозорість і забарвленість води;

2) вимірюють її температуру;

3) відбирають пробу води об'ємом близько 5 дм^3. Для цього використовують батометр або емальоване відро, попередньо обмивши їх 2–3 рази водою, що відбирається. Глибина, з якої відбирається така проба, не має перевищувати 0,2–0,5 м;

4) визначають pH води (розд. 3.2), вміст діоксиду вуглецю (розд. 4.1.2), фіксують розчинений кисень або визначають його в момент відбору проби прямим потенціометричним методом (розд. 4.1.1);

5) визначають запах води та інші органолептичні показники;

6) наповнюють водою інші посудини, враховуючи мету і завдання гідрохімічного дослідження відповідно до попередньо розробленої і затвердженої програми спостережень. Проби для

визначення специфічних компонентів досліджуваних вод (нафтопродуктів, пестицидів, СПАР, важких металів тощо) відбирають в окремі склянки і відповідним чинам консервують (за методиками, що регламентують визначення даних компонентів);

7) посудини для визначення головних йонів, біогенних речовин консервують згідно з рекомендаціями, викладеними в розд. 1.1, вказують, яким чином законсервована проба, і щільно закривають герметичними пробками;

8) роблять запис у польових книжках про виконані роботи.

При взятті проб з різних глибин всі визначення та операції здійснюють в тому ж порядку, що і при відборі води з поверхні.

У польовій книжці (журналі), крім усіх робіт і визначень, проведених на місці відбору проби, вказують, які реагенти використовувалися для консервації води, подають короткий опис обставин, що мали місце під час відбору проб (метеорологічні умови, результати візуального обстеження водного об'єкта – наявність і характер поверхневої плівки, каламутності і засміченості води, цвітіння води у водоймі чи водотоці тощо), а також тих чи інших змін у застосованій (регламентованій) методиці та причин, що зумовили ці зміни.

У зимовий час при температурі повітря нижче 0 °С відібрану з поверхні чи глибинних горизонтів пробу після вимірювання температури одразу ж переносять в тепле приміщення, де виконують визначення pH, CO_2, O_2 (або його фіксацію) та наповнюють посудини для транспортування в стаціонарну лабораторію на хімічний аналіз за тією чи іншою програмою.

З метою оперативного виконання аналізу води в польових умовах як за кордоном, так і в нашій країні розроблено цілу низку *портативних приладів*, які дозволяють швидко визначати ті чи інші хімічні компоненти. Визначення, як правило, ґрунтується на електрохімічних методах, суть яких описано в розд. 2.4. Самі прилади (pH- і Eh-метри, термо-оксиметри, різні йономіри) зручні в користуванні, але вимагають обережного поводження. В основу їх роботи покладено принцип прямого потенціометричного вимірювання активності йонів в контрольованій пробі за допомогою електродної системи. Прилади складаються з електронного блока, мембранного й допоміжного електродів. Результати вимірювань виводяться на індикатор. Живлення може здійснюватися як за рахунок батареї, так і від зовнішнього джерела. До роботи з йономіром можна приступати лише після детального ознайомлення з його паспортом.

1. ОСНОВНІ ХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПРИРОДНИХ ВОД

2.1. Гравіметричний аналіз

Гравіметричний аналіз є найбільш раннім методом кількісного аналізу (раніше називався – ваговим). Він добре вивчений і розроблений для визначення багатьох елементів. Але в наш час його застосування обмежене, оскільки метод трудомісткий, тривалий у часі, вимагає цілої низки підготовчих операцій. Значною перевагою гравіметричного аналізу є висока точність визначень, тому в деяких випадках можливе використання цього методу в гідрохімічній практиці для контролю результатів аналізу, отриманих іншими способами.

Гравіметричний аналіз ґрунтується на вимірюванні маси продуктів реакції чи втраті маси вихідних речовин. Найчастіше у гравіметричному аналізі компонент, який визначається, переводиться в нерозчинну форму, відокремлюється в осад і шляхом висушування чи прожарювання переводиться в так звану *вагову форму.* Так, сульфатні йони часто визначають, осаджуючи їх розчином хлористого барію:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl \qquad (2.1)$$

Прожарений осад сульфату барію являє собою вагову форму при визначенні сульфатних йонів з використанням цієї реакції. Знаючи масу $BaSO_4$ легко вирахувати вміст сульфатів у розчині чи досліджуваній природній воді.

Склад утворюваного в результаті реакції осаду не завжди збігається зі складом вагової форми. Наприклад, при осаджені металів лугами утворені осади являють собою гідроксиди металів, ваговою ж формою є їх оксиди.

У гравіметричному аналізі використовуються реакції, які мають задовольняти такі умови:

1) утворені в результаті реакції осади повинні бути практично нерозчинними;

2) утворені осади, а також їх вагові форми повинні мати постійний склад.

Для природних вод гравіметричний метод найчастіше використовується при визначенні сульфатів, загального фосфору, силікатів, а при більших концентраціях – також заліза, манґану, алюмінію. Крім того, гравіметричним методом визначають мінералізацію води за сухим залишком. Інші компоненти практично

не можуть бути визначені гравіметричним методом через малий вміст.

Окремі елементи гравіметричного методу широко використовуються для розділення різних компонентів природних вод, концентрування мікроелементів, наприклад шляхом співосадження.

1.2. Об’ємний аналіз

Об'ємний аналіз ґрунтується на вимірюванні кількості реактиву у вигляді розчину точної концентрації, витраченого на реакцію з компонентом, який визначається. Концентрацію розчинів виражають кількістю *грам-молів чи грам- еквівалентів* розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину (в 1 $дм^3$ розчину). Грам-молем (грам-еквівалентом) називають кількість речовини в грамах, яка чисельно дорівнює його молекулярній вазі чи еквіваленту. Еквівалентом називається кількість вагових частин тієї чи іншої речовини, яка взаємодіє з однією ваговою частиною водню чи вісьма частинами кисню або ж з еквівалентною їм кількістю інших речовин у хімічних реакціях.

Число грам-еквівалентів речовини, яка міститься в 1 $дм^3$ розчину, називають, відповідно, нормальністю чи молярністю розчину.

Інколи концентрацію в об'ємному аналізі виражають *титром* розчину, тобто кількістю міліграмів речовини в 1 $дм^3$ розчину. Наприклад, титр розчину азотнокислого срібла дорівнює 170 мг/$дм^3$ $AgNO_3$. Тому, якщо на титрування розчину хлориду, наприклад NaCl, пішло 1 $см^3$ розчину азотнокислого срібла, то це означає, що для зв'язування всієї кількості розчиненого хлориду потрібно 170 мг $AgN0_3$. Враховуючи протікання реакції

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3, \qquad (2.2)$$

робимо висновок, що у використаному для титрування об'ємі розчину хлористого натрію містилось 35,5 мг хлоридних йонів. Знаючи точний об’єм взятого розчину, легко віднести кількість речовини, що визначається (хлоридних йонів), до одиниці об'єму, тобто встановити її концентрацію.

Процес приливання розчину з відомою концентрацією до розчину, концентрація якого невідома, з метою визначення останньої називається *титруванням.* Розчин реактиву з відомою концентрацією деякої речовини називають *титрованим чи робочим* (інколи стандартним) розчином. Робочий розчин зазвичай готують розчиненням попередньо розрахованої наважки речовини в певному об'ємі дистильованої води, а потім за спеціальними стандартними

розчинами перевіряють його концентрацію. Титровані розчини можна готувати з так званих фіксаналів, які являють собою скляні ампули фабричного виробництва з відомою кількістю тієї чи іншої речовини.

В об'ємному аналізі використовуються різні типи хімічних реакцій: кислотно-основні, окисно-відновні, комплексоутворення. При цьому вони повинні відповідати таким умовам:

1) взаємодія між речовиною, яка визначається, і реактивом має проходити в певних стехіометричних співвідношеннях;

2) повинні бути відсутні побічні процеси, зумовлені можливістю взаємодії певної речовини з титруючим реагентом за кількома напрямками;

3) у розчині мають бути відсутні речовини, які поряд з речовиною, що визначається, можуть реагувати з реактивом для титрування;

4) швидкість реакції взаємодії реагентів повинна бути достатньо великою, практично миттєвою;

5) при титруванні необхідно встановити кількість робочого розчину, еквівалентну кількості речовини, що визначається.

Момент титрування, коли досягається таке еквівалентне співвідношення, називається *точкою еквівалентності.* Для її встановлення користуються різними “показниками”, які не впливають на хід основного процесу. Це можуть бути різні кольорові індикатори, які змінюють забарвлення поблизу точки еквівалентності. Визначати точку еквівалентності можна за утворенням чи зникненням забарвлення розчину, випадінням осаду, появою люмінесценції.

Точка еквівалентності не завжди збігається з проявом ознак зміни в титрованому розчині. Момент титрування, коли змінюється забарвлення індикаторів, утворюються помітні забарвлені осади, називається *точкою переходу* чи *точкою кінця титрування.* Чим краще збігаються точки переходу та еквівалентності, тим точніший результат титрування.

Формули для розрахунків. Для розрахунків в об'ємному аналізі використовується властивість нормальних розчинів: якщо помножити об'єм даного розчину (V_1) на його нормальність (H_1), то отримаємо еквівалентний об'єм однонормального розчину. Наприклад, 200 см^3 0,5 *Н* розчину відповідає 100 см^3 однонормального (1*Н)* розчину однієї і тієї ж речовини. Оскільки розчини однакової нормальності взаємодіють в однакових об'ємах, то

$$H_1V_1 = H_xV_x \qquad (2.3)$$

Звідси нормальність розчину речовини (H_x), яку визначають, дорівнює

$$H_x = \frac{H_1 \cdot V_1}{V_x} \qquad (2.4)$$

Знаючи, що "приведений" об'єм ($H_x V_x$) чисельно дорівнює кількості грам-еквівалентів речовини в об'ємі V_x чи об'єму *V* однонормального розчину, можна вирахувати ваговий вміст речовини в розчині. В 1 см^3 однонормального розчину міститься 0,001 г-екв речовини, а в V см^3 цього розчину – 0,001 • *V* г-екв. Позначивши ваговий вміст речовини (г) в досліджуваному розчині через B_x, отримаємо

$B_x = 0{,}001 \cdot V \cdot E_x = 0{,}001 \cdot H_x \cdot E_x$, де *E* - еквівалентна маса речовини, яка визначається.

Щоб перевести концентрацію речовини, виражену через титр розчину (Т), в нормальність (*Н)* і навпаки, використовують формули

$$H = \frac{T \cdot 1000}{E}; \qquad T = \frac{H \cdot E}{1000}. \qquad (2.5)$$

Помилки в об'ємному аналізі. На точність визначень в об'ємному аналізі впливає ціла низка факторів. Помилки, які виникають через неправильний вибір методики аналізу, неточного підбору індикаторів, забруднення реактивів, належать до *систематичних помилок*, які важко визначити, оскільки паралельні виміри їх не виявляють. їх можна оцінити іншим способом. Крім цих помилок, слід розрізняти *об'єктивні (інструментальні) і суб'єктивні* неточності при проведенні аналізу. Насамперед оцінимо інструментальну помилку. Так, найчастіше в гідрохімії використовується об'єм досліджуваної проби, що становить 100 см^3. Об'єм краплі, яка виливається з бюретки, дорівнює в середньому 0,05 см^3. Тому, якщо розчин буде перетитрований на 1–2 краплі, то помилка становитиме

$$\frac{0{,}1\text{см}^3 \cdot 100\%}{100\text{см}^3} = 0{,}1\%, \qquad (2.6)$$

що є прийнятним для більшості гідрохімічних досліджень. Використання більших об'ємів чи мікробюреток у таких випадках недоцільне. Лише коли титруються менші об'єми проби (50 см^3, 25 см^3), то використовуються мікробюретки.

Часто доводиться зустрічатися з суб'єктивними помилками: неправильний відлік об'ємів, неякісно виконані аналітичні, операції, помилки в розрахунках. Вони усуваються проведенням паралельних визначень. Середня помилка об'ємних визначень не повинна перевищувати 0,3 %. При записі результатів аналізу треба враховувати, що кількість значущих цифр після коми має бути зіставлювана з помилкою визначення.

2.3. Фотометричний аналіз

В основі фотометричного аналізу лежить переведення компонента, що визначається, у розчинну сполуку, яка поглинає світло. Кількість отриманого продукту реакції виявляють за інтенсивністю світлопоглинання забарвленого розчину. Залежність світлопоглинання розчинів від концентрації забарвлених речовин виражається законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$Д = \lg\frac{I_0}{I} = E \cdot c \cdot l, \qquad (2.7)$$

де *Д* – оптична густина розчину; I_0 – інтенсивність світлового потоку, який падає на забарвлений розчин; *I* – інтенсивність світлового потоку, який пройшов через розчин; Е – молярний коефіцієнт світлопоглинання, який залежить від природи забарвленої речовини, довжини хвилі, температури розчину; с – концентрація речовини, яка поглинає світло; l – товщина поглинаючого шару.

Оптична густина розчину – величина, зв'язана лінійною залежністю з концентрацією забарвленої речовини (при стабільності *Е* та l *).* Ця залежність правильна лише для монохроматичного випромінювання і зберігається за відсутності в системі побічних процесів.

Одній і тій же речовині притаманні різні властивості щодо поглинання випромінювання з різною довжиною хвилі. Розподіл світлопоглинання залежно від довжини хвилі падаючого світла характеризується так званим *спектром поглинання* забарвленої сполуки. Як правило, спектр поглинання зображують графічно, відкладаючи по осі абсцис довжини хвиль (см) чи частоти (см$^{-1}$), а на осі ординат – оптичну густину *(Д)* чи величину світлопропускання (*T*):

$$T = \frac{I_0}{I} = 10^{-Д} \qquad (2.8)$$

Колориметричні методи (ґрунтуються на різниці кольорів і відтінків) дозволяють проводити визначення різних компонентів з чутливістю близько 10^{-6}–10^{-7} моль/дм^3. Використання фотоколориметричних методів (ґрунтуються на вимірюванні світлопоглинання за допомогою фотоелемента) дозволяє збільшити чутливість до 10^{-9} моль/дм^3 і визначати безпосередньо у воді більшість елементів. Основні вимоги до реакцій, які лежать в основі колориметричних і фотоколориметричних методів аналізу такі:

1) відповідність закону Бугера – Ламберта – Бера; утворені забарвлені сполуки протягом деякого часу, достатнього для вимірювання, мають бути стабільні;

2) сторонні речовини, які реагують з доданими реактивами чи речовиною, що визначається, з утворенням забарвлених сполук, повинні бути відсутні.

До обмежень фотометричних методів слід віднести залежність багатьох реакцій із забарвленням від кислотності середовища.

Методи визначення концентрації забарвленої речовини поділяють на візуальні (колориметричні) і фотоколориметричні. Серед візуальних методів найчастіше використовують метод шкали (стандартних серій) і колориметричного титрування.

Метод шкали полягає в порівнянні забарвленої після додавання реактиву проби з відповідно забарвленими еталонами в пробірках чи нанесеними на скло. Цей метод зручний для польової практики.

Метод колориметричного титрування полягає в тому, що в дві однакові градуйовані пробірки вносять однакові кількості реактивів, які викликають забарвлення реактивів. В одну з них додають деяку кількість досліджуваної проби, а в іншу – стандартний розчин компонента, що визначається. Об'єм при цьому зрівнюється дистильованою водою. Після зрівняння забарвлень у пробірках вміст компонента в пробі визначають за формулою

$$C_X = \frac{C_{CT} V_{CT}}{V_X} \qquad (2.9)$$

де V_X і V_{CT} – об'єми досліджуваного і стандартного розчинів; C_{CT} – концентрація компонента, який визначається, в стандартному розчині.

При фотоколориметричному визначенні концентрацій забарвлених речовин найзручніші і використовуються найчастіше метод калібрувального графіка і метод добавок, які ґрунтуються на пропорційній залежності між інтенсивністю забарвлення (тобто концентрацією) досліджуваної речовини і величиною фотострумів фотоелемента приладу.

За методом калібрувального графіка (аналогічно методу шкали) готується серія стандартних забарвлених розчинів, а потім за допомогою фотоелектро- колориметра вимірюється їх оптична густина. За отриманими даними будується графік залежності оптичної густини від концентрації речовини. Вимірюючи й надалі оптичну густину досліджуваного розчину, за графіком знаходять вміст компонента, що визначається.

Метод добавок використовується для визначення дуже незначних кількостей речовин і є більш точним, ніж метод калібрувального графіка. За цим методом готують два розчини: стандартний і досліджуваний. Для цього в дві колбочки поміщують певну кількість реактиву і стандартного розчину. В одну з колбочок приливають досліджуваний розчин. Зрівнюють об'єми обох розчинів дистильованою водою і вимірюють їх оптичні густини. Між оптичними густинами розчинів і їх концентраціями має місце залежність

$$\frac{Д_{СТ}}{Д_{X}} = \frac{C_{СТ}}{C_{СТ}+C_{X}} \qquad (2.10)$$

Використовуючи це рівняння, легко знайти концентрацію потрібног компонента:

$$C_{X} = \frac{C_{СТ}}{Д_{СТ}}(Д_{X} - Д_{СТ}) \qquad (2.11)$$

де $Д_{X}$ і $Д_{СТ}$ – оптичні густини досліджуваного і стандартного розчинів; C_{X} і $C_{СТ}$ концентрація цих розчинів, г-екв/дм^3.

Використовуючи фотометричні методи, завжди слід пам'ятати, що на забарвлення досліджуваних розчинів та її інтенсивність впливає багато факторів: температура розчину, наявність сторонніх речовин, pH.

2.4. Електрохімічні методи

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на вивченні взаємозв'язку хімічних і електрохімічних процесів, які відбуваються при проходженні електричного струму через розчини. Теоретичне обґрунтування і розробка їх є предметом електрохімії. Популярність і розвиток цих методів на сучасному етапі зумовлені деякими причинами. По-перше, висока технологічність методів, можливість використання їх в автоматичному режимі. Це викликає найбільший інтерес з погляду гідрохімії при організації моніторингу якості води і польових експедиційних досліджень. По-друге, доступність апаратури, простота методичного оформлення і невелика вартість аналізу. По-третє, широкий діапазон визначення неорганічних домішок (від 10^{-1} до 10^{-8} %) з високою точністю результатів.

В цілому, електрохімічні методи аналізу детально вивчаються в курсі фізико-хімічних методів аналізу природних вод. У даній роботі обмежимось лише розглядом основних понять і напрямів електрохімічного аналізу.

*Потенціометрія***.** Цей метод ґрунтується на використанні рівняння Нернста і дає можливість визначення різних йонів (йонометрія) за значеннями потенціалів різних неполяризованих електродів за відсутності електричного струму.

Хронопотенціометрія. У даному методі через розчин пропускають постійний струм і вивчають потенціал електрода, набутий під дією струму, як функцію часу. Потенціал залишається постійним пропорційно концентрації електроактивної речовини.

Вольтамперометрія і полярографія. Ці методи ґрунтуються на вивченні складу розчину в електролітичній комірці за кривими залежності сили струму від потенціалу. Термін “полярографія” належить до методів, які використовують крапаючий ртутний електрод.

Кондуктометрія. У цьому методі використовуються два ідентичні інертні електроди для вимірювання електропровідності досліджуваного розчину.

Кулонометрія, електрогравіметрія. Дані методи ґрунтуються на використанні законів Фарадея, тобто еквівалентності між кількістю електричного струму і величиною хімічного перетворення речовин.

Основні поняття електрохімії. Електроліз. Речовини, здатні проводити електричний струм, називаються *провідниками.* Залежно від способу передачі електричних зарядів вони поділяються на два типи. Провідники першого роду (тверді) здійснюють рух струму за допомогою електронів. До них належать усі метали, графіт, сульфіди цинку, свинцю тощо. Речовини з йонною провідністю (рідинні) називаються провідниками другого роду. Типовими представниками є розчини кислот, солей і основ, розплави солей, здатні дисоціювати з утворенням йонів позитивно заряджених (катіонів) і негативно заряджених (аніонів). На межі поділу провідників першого і другого роду протікають реакції, які називаються електрохімічними, оскільки цей тип реакцій відбувається або під дією електричного струму, або ж причиною виникнення електричного струму є хімічні реакції. Ці реакції полягають в обміні електронами між твердим електродом та йонами в розчині. Матеріал електроду може брати участь в електрохімічній реакції (розчинятися), а може бути й інертним. В останньому випадку на його поверхні виділяються метали чи гази з розчину.

Можливі також випадки, коли передача електричного струму проходить без виділення чи розчинення йонів. У системах відбувається зміна ступеня окиснення розчиненого йона, здатного існувати в двох різних формах, наприклад Fe^{2+} та Fe^{3+}.

Процес проходження електрохімічної реакції називається *електролізом.* Закони електролізу відкриті М. Фарадеєм у 1833 р.

Перший закон Фарадея. Кількість речовин, перетворених при електролізі, пропорційна кількості електричного струму, який пройшов через електроліт:

$$C = K \cdot I \cdot t = K \cdot Q = \frac{A}{n} \cdot \frac{1}{F} \cdot Q \qquad (2.12)$$

де *C* – кількість досліджуваного йона; *A* – атомна маса; *n* – число електронів; *F* – число Фарадея / *F* = 96 500 Кл чи 26,8 А·год; Q – кількість електричного струму.

Другий закон Фарадея. При проходженні однієї і тієї ж кількості електричного струму через різні електроліти кількості перетворених біля електродів речовин пропорційні їх хімічним еквівалентам.

Електродний потенціал. При зануренні металевого електрода в розчин на межі поділу фаз виникає первинний потенціал. Це пов'язано з переходом частини йонів металу в рідинну фазу під дією полярних молекул розчинника. Заряджена поверхня металу та йони, які накопичилися в приелектродному шарі, створюють подвійний електричний шар. Його можна порівняти з конденсатором, одна з обкладинок якого **–** метал, а інша – шар йонів, які містяться в розчині.

Заряд на електроді (φ) називають електродним потенціалом. Його безпосередня величина не може бути виміряна прямим методом, оскільки виникає між різними фазами. Тому для визначення електрорушійної сили (е.р.с.) електрохімічного ланцюга електрод з'єднують із стандартним електродом, потенціал якого умовно приймається за нульовий (φ_0). Тоді

$$E = \varphi_0 + \varphi \qquad (2.13)$$

де *E* – е.р.с. електрохімічного ланцюга.

Вивчення залежностей потенціалу електрода від концентрації присутніх у розчині речовин лежить в основі потенціометричних методів.

Якщо два електроди з різними значеннями φ з’єднати між собою, то в ланцюзі виникає певне значення е.р.с. При проходженні електричного струму через *гальванічний ланцюг* (ліворуч – негативний електрод, праворуч – позитивний) під дією зовнішнього джерела е.р.с. на електродах виникають нові значення потенціалів.

Сукупність процесів, які викликають зміну значень рівноважних електродних потенціалів, називають *поляризацією.*

Величина рівноважного електродного потенціалу залежить від природи і концентрації йонів в розчині, які визначають потенціал,

температуру і характер хімічних процесів, що протікають у ньому. Ця залежність описується рівнянням Нернста, в якому для більш чіткої характеристики процесу концентрація замінюється на величину активності (*a*):

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a \qquad (2.14)$$

де – стандартний електродний потенціал, який виникає на електроді, коли активність йона дорівнює одиниці, виміряний щодо стандартного (водневого) електрода; *R* – універсальна газова константа; *T* – абсолютна температура; n – число електронів, які беруть участь в реакції; *F* – число Фарадея. Значення E_0 звичайно наводиться в спеціальних таблицях.

Водневий електрод являє собою платинову пластинку, занурену в розчин, який містить йони водню. Через розчин пропускають струм чистого водню під постійним тиском. Газоподібний водень, розчинений у платині, утворює з йонами водню окисно-відновну систему. Для визначення стандартних електродних потенціалів різних металів збирають гальванічний ланцюг, який складається з двох елементів. Стандартні електродні потенціали (φ_0) для більшості відомих металів негативні. Деякі з них (Cu, Ag, Au, Pt) мають позитивне значення. Абсолютні їх величини утворюють відомий ряд напруги чи ряд активності металів.

Окисно-відновні системи. У багатьох розчинах, в тому числі і в природних водах, часто містяться різновалентні форми одного елемента, наприклад Fe^{2+} та Fe^{3+}, S^{2-} та S^0 тощо. Рівноважний стан таких йонів являє собою окисно-відновну систему, яка характеризується певним потенціалом. Його можна виміряти аналогічно згаданим вище способом гальванічного ланцюга. Величина окисно-відновного потенціалу визначається співвідношенням концентрацій окисненої і відновленої форм даної речовини і може бути розрахована за рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \ln \frac{[\mathrm{O_x}]}{[\mathrm{R_{ed}}]} \qquad (2.15)$$

де $[\mathrm{O_x}]$ – концентрація окисненої форми речовини; $[\mathrm{R_{ed}}]$ – відновленої форми; 0,058 – чисельне значення величини RT/F при 20°C.

Окисно-відновний потенціал характеризує спрямованість (інтенсивність) процесів, які відбуваються в розчинах за участю речовин, здатних окиснюватися чи відновлюватися.

Класифікація електродів. Залежно від складу електрода й типу електродної реакції електроди можна поділити на електроди першого і другого роду, газові, окисно-відновні тощо.

Електроди першого роду є металами, зануреними в розчин електроліту і зворотними відносно своїх йонів, наприклад, мідь у розчині сульфату міді, срібло в розчині нітрату срібла.

Якщо метали вкрити шаром важкорозчинної солі й занурити в розчин, який містить аніони даної солі, то отримаємо електрод, зворотний відносно цього аніона, електрод другого роду. Прикладом такого електрода може бути срібний дріт, занурений у розчин HCl. На поверхні дроту утворюється важкорозчинний AgCl.

Газовий електрод є напівелементом, який складається з металевого провідника, що контактує одночасно з відповідним газом і розчином. Розчин містить йони цього газу. З металів для створення газового електрода найкращою є платина. До газових електродів належать водневий і кисневий електроди.

До окисно-відновних (редокс) електродів належать напівпровідники, які складаються з інертного металу (платина, золото) і перебувають у розчині, що містить окиснену і відновлену форму однієї й тієї ж речовини.

Мембранні електроди – такі електроди, в яких електричний потенціал виникає на межі тонкого шару провідникового матеріалу й розчину в результату йонного обміну. Мембрана має бути селективною (вибірковою) до певного виду йонів, наприклад, скляний електрод, який чутливий до йонів H^+. Залежно від хімічного складу мембрани та її властивостей можливе селективне визначення різноманітних йонів.

3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ВОД

3.1. Визначення основних фізичних властивостей води

До основних фізичних характеристик природних вод належать: температура, густина, електропровідність, діелектрична проникність, прозорість, каламутність, забарвленість, запах, смак та ін. Прояв цих властивостей при взаємодії води як індивідуальної речовини з оточуючими її об'єктами має суто фізичний характер. Але характер та інтенсивність прояву, тобто величина багатьох із згаданих властивостей, визначається наявністю і вмістом у воді тих чи інших домішок. Таким чином, фізичні властивості води, з одного боку, визначаються її природою як індивідуальної хімічної речовини, а з іншого – її хімічним складом. При гідрохімічних дослідженнях найбільший інтерес має вивчення другої групи вказаних властивостей у природних водах.

Визначення прозорості. Прозорість води залежить від її каламутності та забарвленості і є якісною характеристикою. Приблизне уявлення про прозорість води отримують, вимірюючи висоту водного стовпа, крізь який ще можна спостерігати спеціальний шрифт.

Для цього в циліндр з плоским дном наливають досліджувану воду в такій кількості, щоб літери стандартного друкарського шрифту висотою 3,5 мм почали погано розрізнятись. Визначення ведуть при денному розсіяному світлі, слідкуючи за тим, щоб шрифт був добре освітленим. Встановлюють висоту водяного стовпа в двох-трьох дослідах і беруть середнє значення. Результати вимірів виражають у сантиметрах.

Визначення каламутності. Каламутність води зумовлена присутністю в ній колоїдних і завислих частинок мулів, гідроксидів заліза та інших металів, кремнекислоти, органічних колоїдів та ін.

Для приблизного визначення каламутності наповнюють пробірку досліджуваною водою і, розглядаючи її зверху на фоні чорного паперу, відмічають результати спостережень. При цьому виділяють такі ступені каламутності: 1*) вода прозора; 2) слабоопалесцентна; 3) опалесцентна; 4) слабокаламутна; 5) сильнокаламутна.*

Визначення забарвленості. Колір природної води найчастіше зумовлений присутністю в ній розчинених органічних речовин і сполук заліза. Визначення забарвленості виконують у прозорій воді. Якщо вода містить більшу кількість завислих

речовин, то її попередньо фільтрують. Далі прозору воду поміщають у циліндр з плоским дном і розглядають пробу зверху на фоні білого паперу. Висота стовпа має становити не менше 10 см. Колір води описується із зазначенням відтінку та інтенсивності забарвлення, наприклад: *безколірна, зеленувата, слабожовта, жовта* та ін.

Визначення запаху. Запах природних вод зумовлений наявністю в них розчиненого сірководню, процесами розкладу органічної речовини, а також забрудненням стічними водами. Запах води визначають при нагріванні її до 50–60 °С. Для цього наповнюють досліджуваною водою пробірку місткістю 20 см (на 3/4 її об'єму), нагрівають і закривають корковою пробкою. Перемішують вміст пробірки, відкривають пробку і визначають запах. Характер його описують словесно, наприклад: *запах відсутній, запах болотний, гнильний, пліснявий, сірководневий* тощо. Інтенсивність запаху в балах оцінюють за такою шкалою (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. **Інтенсивність запаху води**

Інтенсивність	Зовнішній прояв запаху	Бал
Запах відсутній	Відчутний запах відсутній	0
Дуже слабкий	Запах відчувається тільки спеціалістом	1
Слабкий	Запах відчувається, на нього потрібно звернути увагу	2
Помітний	Запах легко відчувається, що значно погіршує якість води	3
Чіткий	Запах одразу привернув увагу і може змусити людину відмовитися від пиття	4
Дуже сильний	Запах води настільки сильний, що пити її неможливо	5

Визначення смаку. Смакові якості визначають тільки для питної води і за відсутності підозри на забрудненість її токсичними речовинами. Смак природної води залежить від її мінерального складу і наявності органічних забруднювальних речовин. Для визначення смаку воду підігрівають до 30–40 °С, набирають у рот близько 15–20 см^3 води і тримають її в роті, не ковтаючи кілька секунд. Розрізняють *солоний, солодкий, гіркий* та *кислий смак*. Інші види смакових відчуттів є присмаками. Якісна характеристика смаку дається словесно. Інтенсивність цих показників визначається за 5-бальною шкалою так само, як і при визначенні запаху (див. вище). Інтенсивність смаку питної води за відповідними нормативами не повинна перевищувати 2 бали за зазначеною шкалою.

3.2. Визначення концентрації водневих йонів (значення pH)

Загальні відомості. З наявністю та величиною концентрації водневих йонів $[H^+]$ пов'язано багато важливих властивостей природних вод, наприклад, вплив на гірські породи, розчинність різних сполук, форми зосередження багатьох елементів у воді. Відомо, що невелика частина молекул хімічно чистої води дисоціює на йони водню H^+ і гідроксильні йони OH^-:

$$H_2O \rightleftarrows [H^+] + [OH^-]. \quad (3.1)$$

Константу рівноваги (К) цієї реакції виражають рівнянням

$$[H^+] \cdot [OH^-] / H_2O, \quad (3.2)$$

де $[H^+]$ – концентрація йонів водню; $[OH^-]$ – концентрація гідроксильних йонів; $[H_2O]$ – концентрація недисоційованих молекул води.

Через дуже незначний ступінь дисоціації концентрація недисоційованих молекул води H_2O практично постійна. Тому добуток концентрацій водневих і гідроксильних йонів у хімічно чистій воді є величиною постійною. Ця величина називається *йонним добутком води* і дорівнює 10^{-14} при 25 °С. Йонний добуток води не змінюється також і в присутності речовин, при дисоціації яких утворюються водневі чи гідроксильні йони. Тому для характеристики кислотно-основних властивостей різних вод достатньо визначити концентрацію одного з цих йонів. На практиці вимірюють звичайно концентрацію водневих йонів $[H^+]$. У хімічно чистій воді концентрації йонів водню та гідроксилу однакові і дорівнюють 10^{-7} г/дм^3. Для вод, які мають кислу реакцію, концентрації водневих йонів більші ніж 10^{-7} г/дм^3, для лужних вод $[H^+] < 10^{-7}$ г/дм^3.

Концентрацію водневих йонів прийнято виражати величиною, яка являє собою десятковий логарифм цієї концентрації, взятої із зворотним знаком тобто:

$$pH = - lg [H^+] . \quad (3.3)$$

Перерахування pH на концентрацію йонів $[H^+]$ і навпаки здійснюється вирішенням цього рівняння. Так, якщо pH = 5, lg $[H^+]$ = – 5, $[H^+] = 10^{-5}$ г/дм^3.

Таким чином, для нейтральних вод ($[H^+] = [OH^-]$) величина pH = 7, для кислих pH < 7, для лужних pH > 7.

Зазвичай в природних водах pH змінюється в межах 6,5-8,5.

На його величину впливає в основному співвідношення між концентраціями CO_2 розчиненого, CO_3^{2-} і HCO_3^-. На величину pH впливає також наявність концентрації органічних речовин, солей, які схильні до гідролізу, забруднюючих речовин.

Колориметричне визначення pH використовують у польових умовах. Даний метод ґрунтується на порівнянні забарвлення проби води після додавання спеціальних реактивів із забарвленням стандартних розчинів (чи стандартів на спеціальних шкалах) з відомим значенням pH. Точність визначення pH – до 0,01. У польових умовах зручно користуватися шкалами у вигляді забарвлених плівок.

Приготування розчину універсального індикатору:

а) суміш 0,04 г індикатора бромтимолового синього з 6 $см^3$ 0,01 н розчину NaOH і 20 см спирту-ректифікату розбавляють до 100 $дм^3$ дистильованою водою;

в) зливають разом перший і другий розчини. Отриманий розчин індикатора повинен мати темно-зелений колір.

Хід визначення. Величину pH визначають в інтервалі 4,0–8,2. Досліджувану воду наливають у колориметричну пробірку до мітки (5 см), додають 0,1 $см^3$ (3–4 краплі) універсального індикатора, перемішують рідину й одразу колориметрують, використовуючи компаратор і розглядаючи пробірку зверху. Якщо забарвлений розчин буде більш яскравим, ніж крайній зелений еталон шкали, то записують результат pH > 8,2. Якщо розчин буде більш яскравий, ніж крайній червоний еталон шкали, то pH < 4. В усіх інших випадках pH досліджуваної води дорівнює значенню, відміченому на еталоні і забарвленому, як досліджуваний розчин, чи середньому між двома еталонами.

Електрометричне визначення pH. Електрометричне (потенціометричне) визначення pH із скляними електродами має деякі переваги порівняно з колориметричним методом. Це, по-перше, велика швидкість, універсальність і точність; по-друге, придатність для аналізу вод з широким діапазоном мінералізації, що містять забарвлені і завислі речовини; по-третє, відсутність необхідності додавання солей, температурних та інших поправок і попередньої обробки проби для отримання забарвлення.

Метод ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів, які виникають на межах: стандартний внутрішній розчин – внутрішня поверхня мембран скляного електрода і досліджуваний розчин – зовнішня поверхня мембрани. Вимірюється різниця потенціалів, зумовлена активною концентрацією йонів водню в досліджуваних розчинах.

При зануренні вимірювального електрода та електрода порівняльного в розчин між ними виникає різниця потенціалів, яка визначається за формулою

$$E_X = E_0 - 2{,}3\ (R / F), \qquad (3.4)$$

де R – універсальна газова постійна ($8{,}315 \cdot 10^7$ ерг-град моль); T – абсолютна температура розчину; F – число Фарадея (96500 Кл/г-екв); E_0 – потенціал скляного електрода щодо стандартного водневого електрода.

Сумарна е.р.с. (E_X) шкала якого відградуйована в одиницях pH, визначають величину pH електродної системи, як видно з рівняння, залежить від pH досліджуваного розчину. Вимірюючи E_X за допомогою мілівольтметра, природної води.

Загальна схема вимірювання. Конкретні рекомендації з підготовки pH-метра до роботи і порядок проведення вимірювань викладено в інструкціях до приладів.

Загальна схема визначень полягає в такому: перевіряють і встановлюють “механічний нуль” приладу, включають pH-метр і після встановлення “електричного нуля” перевіряють і корегують показники приладу за кількома буферними розчинами (тобто за розчинами із стандартним значенням pH). Після цього електроди поміщають у досліджуваний розчин і визначають pH.

Вимірювання проводять два-три рази з інтервалом 2–3 хв. Останні два показники приладу повинні збігатися. Перед зміною буферних і досліджуваних розчинів електроди треба добре промити дистильованою водою і насухо витерти фільтрувальним папером.

3.3. Визначення окисно-відновного потенціалу (значення Eh)

Загальні відомості. Окисно-відновний потенціал (Eh) – важлива характеристика фізико-хімічного стану природних вод. Він зумовлений перебігом у воді окисно-відновних реакцій, які супроводжуються переходом електронів між різними валентними формами елементів, і визначає концентраційні співвідношення цих форм у природних водах. У воді міститься звичайно кілька окисно-відновних систем, концентрації компонентів яких визначають величину Eh водного середовища. Такі системи називаються потенціалзадаючими.

За наявності цих систем у природних водах їх окисно-відновний потенціал визначається за формулою

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \ln \frac{[\mathrm{O_x}]}{[\mathrm{R_{ed}}]}\,, \qquad (3.5)$$

де $[\mathrm{O_x}]$ – концентрація окисненої форми речовини; $[\mathrm{R_{ed}}]$ – відновленої форми; 0,058 – чисельне значення величини RT/F при 20°C.

Загальна схема вимірювання. Принципова схема вимірювання Eh не відрізняється від такої при вимірюванні pH. Як індикаторний електрод використовують платиновий електрод. Електродом порівняння є хлорсрібний чи будь-який інший електрод порівняння. Вимірювання величини Eh виконується за допомогою мілівольтметра, шкала якого відградуйована в мілівольтметрах.

При вираженні результатів вимірювань треба враховувати потенціал електрода порівняння щодо стандартного водневого електрода. Справжня величина Eh дорівнює виміряному значенню плюс вказаний потенціал. Величина Eh не постійна і легко змінюється. Тому вимірювання треба виконувати безпосередньо біля водного об’єкта одразу після відбору проби.

4. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПРИРОДНИХ ВОД

4.1. Р О З Ч И Н Е Н І Г А З И

4.1.1. Визначення розчиненого кисню (O_2)

Загальні відомості. Природні води добре розчиняють велику кількість газів, серед яких кисень (O_2) є одним з найважливіших. Цей газ постійно присутній у поверхневих водах і значною мірою визначає хіміко-біологічний стан водойм і водотоків. Основним джерелом надходження кисню у воду є процеси його адсорбція з атмосфери й процеси фотосинтезу, що відбуваються у водному середовищі. Витрати кисню у воді пов'язані з хімічними та біологічними процесами окиснення органічних та деяких неорганічних речовин (Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, H_2S та ін.), а також з диханням гідробіонтів. У зв'язку з цим рівноважний вміст кисню у воді залежить від багатьох факторів: атмосферного тиску, температури, хімічного складу води, напряму та інтенсивності біологічних та біохімічних процесів, що відбуваються у водах.

Для визначення розчиненого кисню як в лабораторії, так і в польових умовах дуже часто використовують йодометричний метод, який ґрунтується на взаємодії кисню з гідроксидом манґану (II) і наступним йодометричним визначенням утвореного гідроксиду манґану (IV).

Проби води для аналізу на кисень відбирають у спеціально калібровані посудини з притертими пробками. Калібрування посудин виконується зважуванням порожньої посудини та посудини з дистильованою водою. Знаючи вагу води, що заповнює закриту посудину, легко вирахувати об'єм останньої.

Скляний посуд місткістю 150–200 $см^3$ заповнюють водою через гумову трубку, яку опускають до дна таким чином, щоб вода переливалась через край. Пропускають кілька об’ємів води, слідкуючи за тим, щоб не проскакували бульбашки повітря, обережно виймають трубку і водночас фіксують розчинений кисень. Для цього в пробу води приливають певну кількість розчину сірчанокислого манґану і суміші розчинів їдкого калію та йодистого калію (KOH+KI). При цьому утворюються гідрат оксиду чотирьохвалентного манґану, кількість якого еквівалентна кількості присутнього у воді кисню. Ці операції є основою процесу, який називають фіксацією (консервуванням) розчиненого кисню.

Наступна обробка проби, що містить осад $Mn(OH)_2$, розбавленою H_2SO_4 в присутності йодидів, призводить до

утворення еквівалентної кількості вільного йоду. Титруючи розчином тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$ з крохмалем як з індикатором, визначають концентрацію розчиненого кисню.

Реактиви, які використовуються:

1) розчин сірчанокислого манґану ($MnSO_4$). 480 г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3. Розчин фільтрують через паперовий фільтр і зберігають у посудині з притертою пробкою;

2) 40%-ний розчин їдкого калі (KOH), 40 г твердого KOH розчиняють у 60 см^3 дистильованої води;

3) твердий реактив або 15%-ний розчин йодистого калію (15 г KI) розчиняють у 85 см^3 дистильованої води. Для перевірки розчину 2 см його доливають до 100 см^3 дистильованої води, підкислюють сірчаною кислотою, додають 5 см^3 розчину крохмалю (не повинно з'являтися синє забарвлення);

4) 0,1 ні 0,05 н розчин тіосульфату натрію ($Na_2S_2O_3$). Готується з фіксаналу 0,1 н розчин. Для цього ампулу з твердим тіосульфатом натрію відкривають, її вміст переносять у колбу місткістю 1 дм^3 і розбавляють водою до позначки. 0,05 н розчин готують розведенням отриманого розчину вдвічі. Для визначення слід використовувати свіжоприготовленийі розчин, оскільки з часом його титр може змінитися;

5) 0,5%-ний розчин крохмалю. Змішують 1 г водорозчинного крохмалю з 10 см^3 дистильованої води і суміш приливають до 190 см^3 киплячої води. Розчин консервують додаванням кількох см^3 хлороформу;

6) розведена (1:4) сірчана кислота (H_2SO_4).

Хід визначення. Фіксують у пробі розчинений кисень. Для цього в посудину, заповнену повністю досліджуваною водою, вносять 1 см^3 розчину сірчанокислого марганцю і 2 см^3 розчину їдкого калію. Піпетки з розчином вводять до середини посудини, відкривають їх і обережно виймають. При цьому вміст піпеток виливається всередину посудин. Закривши посудину притертою пробкою таким чином, щоб між пробкою та рідиною не залишалося бульбашок повітря, добре перемішують її вміст. Посудину залишають стояти до повного осідання утвореного осаду. Далі в посудину за допомогою піпетки вносять, як це описано вище, 5 см розведеної сірчаної кислоти (1:4), знову закривають пробкою і перемішують вміст до повного розчинення осаду. Вміст посудини переливають у конічну колбу об'ємом 300 см^3, посудину промивають 2–3 рази невеликою кількістю дистильованої води і додають цю воду до розчину, що міститься в колбі.

Потім додають до цього розчину 5 см^3 розчину або близько 1 г твердого KI, добре переміщують і залишають стояти 5 хв.

Йод, що виділився, титрують 0,05 н розчином тіосульфату до солом'яно- жовтого відтінку розчину. Додають 1–2 см^3 розчину крохмалю і продовжують титрування розчину, який має синє забарвлення, до його повного знебарвлення.

Вміст розчиненого кисню (x) в мг/дм розраховують за формулою

$$x = \frac{V_1 \cdot H_1 \cdot 8 \cdot 1000}{V - Z} \qquad (4.1)$$

де V – об'єм досліджуваної води, що містилася в кисневій посудині, см^3; V_1 – об'єм розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування, см^3; H_1 – нормальність розчину тіосульфату; 8 – еквівалентна маса кисню; Z – об'єм води, що вилилась із кисневої посудини при додаванні реактивів, що консервують кисень.

4.1.2. Визначення вільного діоксиду вуглецю (CO_2)

Загальні відомості. Головним джерелом надходження діоксиду вуглецю (CO_2) в природні води є біохімічні процеси, які відбуваються у воді та ґрунтах. Діоксид вуглецю вільний може утворюватися і за рахунок хімічних перетворень (наприклад, окиснення сульфатів до H_2SO_4 і взаємодія останньої з карбонатами).

Між різними формами розчинених сполук вуглецю встановлюється рухома рівновага:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-} \qquad (4.2)$$

Співвідношення цих форм залежить передусім від pH води, а також температури, загальної мінералізації, парціального тиску діоксиду вуглецю в атмосфері.

Газоподібний діоксид вуглецю, що міститься в природних водах, частково взаємодіє з водою, утворюючи малодисоційовану вугільну кислоту:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2C \quad O_3 . \qquad (4.3)$$

До цієї реакції вступає близько 1 % загальної кількості CO_2, що міститься у воді. Сумарний вміст розчиненого діоксиду вуглецю і вугільної кислоти, утвореної за наведеною формулою, відповідає так званому вільному CO_2, концентрацію якого при гідрохімічних дослідженнях найчастіше визначають об'ємним методом.

В основі цього визначення лежить взаємодія CO_2 вільного з титрованим розчином лугу. Кінець титрування відповідає моменту,

коли pH розчину дорівнює 8,3-8,4. При такому pH майже увесь (близько 99 %) діоксид вуглецю переходить у гідрокарбонатний іон HCO_3^-.

Необхідним індикатором у цьому випадку є фенолфталеїн – кислотно-основний індикатор, що змінює безколірне забарвлення на рожеве при pH 8,3.

Реактиви, які використовуються:

1) 0,05 н розчин їдкого натру (NaOH). 2 г твердого реактиву розчиняють у дистильованій воді і після охолодження розчину доводять об'єм до 1 дм^3;

2) 30%-ний розчин сегнетової солі ($NaKC_4H_4O_6$ $4H_2O$);

3) 1%-ний спиртовий розчин фенолфталеїну, індикатору.

Хід визначення. У конічну колбу місткістю 250–300 см^3 за допомогою піпетки вносять 100 см^3 досліджуваної води, додають 0,2 см^3 (4 краплі) фенолфталеїну, перемішують. Якщо при цьому вода забарвиться в рожевий колір, то pH розчину перевищує 8,3 і вільного діоксиду вуглецю в ньому немає. Якщо вода залишається безбарвною, то до неї додають з бюретки титрований розчин NaOH доти, поки розчин не набуде рожевого відтінку, який зберігатиметься протягом 3 хв.

Титрування треба проводити невеликими порціями. Вміст колби ретельно перемішують. Якщо при титруванні в колбі з'являється каламуть (зумовлена великою жорсткістю води або значним вмістом заліза), то визначення має бути повторено з новою порцією досліджуваної води, в яку попередньо додають 1 см^3 30%-ного розчину сегнетової солі.

Вміст CO_2 вільного (x) в мг/дм^3 розраховують за формулою

$$x = \frac{V_1 \cdot H \cdot 44 \cdot 1000}{V}, \qquad (4.4)$$

де V_1 – об'єм розчину лугу, витраченого на титрування, см^3; H – нормальність розчину лугу; V – об'єм досліджуваної води, взятий для визначення, см^3; 44 – еквівалентна маса CO_2 в цій реакції.

Для того, щоб отримати дані аналізу в мг-екв/дм^3, результат (x) має бути поділений на 44.

4.1.3. Визначення агресивного діоксиду вуглецю

Загальні відомості. Для характеристики води з метою її технічної експлуатації важливо знати кількість так званого агресивного вуглецю ($CO_{2\ агрес.}$) у воді. Агресивний вплив природних вод на будівельні матеріали і метали пов язаний з високим вмістом

у них вільного CO_2. Цей вплив полягає в утворенні розчинних гідрокарбонатів металів чи розчиненні карбонатів, які містяться в будівельних конструкціях, що контактують з водою. Агресивна дія води залежить від ряду факторів: співвідношення розчинних форм вуглецю, температури, наявності інших речовин.

Частину вільного діоксиду вуглецю, який міститься у воді і взаємодіє з карбонатами металів – основною складовою частиною бетону, умовно прийнято називати "агресивним CO_2". Величина CO_2 агресивного зв'язана як з вмістом CO_2 вільного, так і з вмістом гідрокарбонатних йонів.

В основі визначення CO_2 агресивного є реакція його взаємодії з карбонатом кальцію. У результаті утворюється розчинний гідрокарбонат, і лужність води підвищується:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2. \quad (4.5)$$

Порівнюючи кількість гідрокарбонатних йонів до взаємодії досліджуваної води з твердим $CaCO_3$ і після, можна оцінити величину вмісту "агресивного діоксиду вуглецю.

Реактиви, які використовуються:

1) соляна кислота (HCl), 0,1 н розчин. Готується з фіксаналу;
2) вуглекислий кальцій ($CaCO_3$), порошок;
3) метиловий оранжевий, індикатор, 0,5%-ний розчин.

Хід визначення. У чисту суху посудину місткістю 250 $см^3$ насипають 2–3 г хімічно чистого карбонату кальцію, за допомогою сифона посудину повністю заповнюють водою, щільно закривають пробкою і періодично переміщують рідину протягом 5–6 днів по кілька разів на день.

Після цього відстоюють чи фільтрують осад, відбирають 100 $см^3$ розчину і титрують 0,1 н розчином соляної кислоти разом із 2–3 краплями метилового оранжевого до переходу забарвлення з жовтого до рожевого. Визначення гідрокарбонатних іонів виконується в досліджуваній воді в той же день, коли відбиралася проба для визначення "агресивного" CO_2, аналогічним способом.

Вміст (x) $CO_{2\ агрес.}$ в мг/$дм^3$ розраховують за формулою

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 22 \cdot 1000}{V} \quad (4.6)$$

де V_1 – кількість HCl, витрачена на титрування 100 $см^3$ води після взаємодії з $CaCO_3$, $см^3$; V_2 – кількість HCl, витрачена на титрування 100 $см^3$ досліджуваної води перед додаванням у неї CaCOз, $см^3$; V – об'єм досліджуваної води, взятий для титрування, $см^3$; H – нормальність HCl; 22 – еквівалентна маса CO_2 для даної реакції.

4.2. БІОГЕННІ РЕЧОВИНИ

4.2.1. Визначення йонів амонію (NH_4^+)

Загальні відомості. Йони амонію (NH_4^+) та аміак (NH_3) з'являються в природних водах у результаті біохімічних процесів розкладу (або відновлення) азотовмісних органічних (неорганічних) сполук. Підвищений вміст йонів амонію та аміаку спостерігається у поверхневих болотних водах, підземних водах вугільних родовищ тощо. У таких водах, які характеризуються низькими значеннями pH, вміст йонів амонію та аміаку може доходити до десятків міліграмів на дм^3 Співвідношення між вільним NH_3 та йонами NH_4^+ непостійне і залежить, насамперед, від pH природних вод.

В основі колориметричного методу визначення NH_4^+-йонів, який часто застосовується в польових умовах, лежить реакція взаємодії аміаку і NH_4^+-йонів з реактивом Несслера, в результаті якої утворюється забарвлена в жовтий колір сполука – йодистий меркурамоній. Метод дає можливість визначати аміак та його солі в межах 0,05–1 мг в 1 дм^3 води. При значному вмісті NH_4^+ досліджувану воду необхідно розбавляти. Вода має бути прозорою і безбарвною. Забарвлення досліджуваного розчину порівнюють із забарвленням стандартної шкали, нанесеної на прозору плівку.

Реактиви, які використовуються:

1) лужний розчин реактиву Несслера (K_2HgI_4). Розчиняють 50 г HgI_2 і 35 г KI в невеликій кількості дистильованої води і змішують з розчином 80 г NaOH, в 250 см^3 води. Об'єм розчину доводять до 0,5 дм^3 і перед застосуванням відстоюють;

2) твердий реактив або 50%-ний розчин сегнетової солі ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$).

Хід визначення. Досліджувану воду вміщують до двох колориметричних пробірок місткістю 5 см^3 і в одну з них додають 0,5 мл реактиву Несслера. Закривають пробірку з доданим реактивом пробкою і добре перемішують. Через 4–5 хв, протягом яких з'являється забарвлення, вміщують обидві пробірки до компаратора і порівнюють забарвлення стандартів шкали із забарвленням досліджуваного розчину. Забарвлення розглядають, дивлячись на пробірки зверху. Якщо воно яскравіше ніж забарвлення самого яскравого еталона, розчин колориметрують, розглядаючи пробірку збоку. У таких випадках отриманий результат перемножують на три. Якщо при розгляданні збоку забарвлення виявиться інтенсивнішим за крайній еталон, визначення повторюють з нової проби, розбавленої дистильованою водою.

Якщо при додаванні реактиву Несслера в досліджувану воду утворюється осад, то визначення повторюють, додаючи в колориметричну пробірку невелику кількість сегнетової солі.

В основі фотоколориметричного методу визначення NH_4^+ також лежить реакція взаємодії NH_4^+-йонів з реактивом Несслера. Метод характеризується більш високою чутливістю (до 0,002 мг/л NH_4^+), причому помилка визначення не перевищує 5 %. Метод застосовується при роботі в стаціонарній лабораторії.

Реактиви, які використовуються:

1) запасний стандартний розчин хлористого амонію (NH_4Cl). 0,743 г NH_4Cl, висушеного при 105°С, розчиняють у мірній колбі на 500 см^3. Цей розчин вміщує 500 мг NH_4^+/дм^3;

2) робочий стандартний розчин хлористого амонію: 5 см запасного стандартного розчину розбавляють в 100 разів. Вміст в цьому розчині йонів NH_4^+ дорівнює 5 мг/дм^3;

3) 50%-ний розчин сегнетової солі.

Побудова калібрувального графіка. У шість мірних колб на 100 см вміщують стандартний робочий розчин у кількостях, вказаних нижче, і доводять до позначки дистильованою водою. Для приготування шкали від 0 до 5 мг NH_4^+/дм^3 використовують табл. 4.1; оптичну щільність приготовлених розчинів вимірюють, застосовуючи кювету товщиною 2 см.

Таблиця 4.1. **Приготування шкали від 0 до 5 мг NH_4^+/дм^3**

Вміст, NH_4^+, мг/дм^3	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Об'єм стандартного розчину, см^3	0	20	40	60	80	100

Для приготування шкали від 0 до 0,1 мг NH_4^+/дм^3 використовують табл. 4.2; оптичну щільність приготованих розчинів вимірюють, застосовуючи кювету товщиною 5 см.

Таблиця 4.2. **Приготування шкали від 0 до0,1 мг NH_4^+/дм^3**

Вміст, NH_4^+, мг/дм^3	**0**	**0,01**	**0,02**	**0,035**	**0,05**	**0,1**
Об'єм стандартного розчину, см^3	0	0,2	0,4	0,7	1,0	2,0

Далі будують калібрувальний графік, відкладаючи по осі абсцис концентрацію NH_4^+ в мг/дм^3, а на осі ординат оптичну густину (Д) отриманого забарвленого розчину.

Хід визначення. 100 см^3 досліджуваної води вміщують у колбу об'ємом 150–200 см^3 з притертою пробкою, додають 1 см^3

реактиву Несслера, 2 $см^3$ розчину сегнетової солі і перемішують. Забарвлення з'являється через 10 хв; стійке протягом години. Через 10 хв вимірюють оптичні густини досліджуваних розчинів за допомогою фотоелектроколориметра, використовуючи кювети товщиною 2 або 5 см (залежно від вмісту NH_4^+ в досліджуваній воді) і застосовуючи синій світлофільтр (λ=425–400 нм). Одночасно роблять холосте визначення, тобто враховують оптичну густину проби без додавання реактиву Несслера. Вміст йонів NH_4^+ мг/$дм^3$ у досліджуваній пробі знаходять за калібрувальним графіком. Для переведення результатів визначення в мг-екв/$дм^3$ знайдені концентрації NH_4^+ (мг/$дм^3$) треба поділити на 18.

4.2.2. Визначення нітритних йонів (NO_2^-),

Загальні відомості. Нітрити (NO_2^-), тобто солі азотистої кислоти, у природній воді присутні звичайно в незначних кількостях. У чистій воді (незабрудненій господарсько-побутовими стічними водами) їх вміст не перевищує тисячних, рідко десятих часток міліграмів на $дм^3$. Наявність нітритів у природних водах зумовлюється процесами розкладу органічних сполук, переважно бактеріальним окисненням амонійного або відновленням нітратного азоту. Відомості про вміст нітритів важливі для оцінки якості води, а також рівня її забрудненості.

Для визначення NO_2^- застосовується колориметричний (у польових умовах) або фотоколориметричний (у стаціонарній лабораторії) методи, які ґрунтуються на утворенні інтенсивно забарвлених діазосполук при взаємодії нітритів із сульфаніловою кислотою і α-нафтиламіном. Швидкість реакції залежить від pH середовища і температури. При кімнатній температурі забарвлення триває протягом 20 хв. Слід пам'ятати, що нітрити дуже нестійкі, тому визначення потрібно проводити в день відбору проби.

Колориметричний метод визначення нітритних йонів зручний для застосування в полі. При вмісті NO_2^- понад 0,5 мг/$дм^3$ досліджувану воду необхідно розбавити. Забарвлення досліджуваного розчину після додавання необхідних реактивів порівнюють із забарвленням еталонів, нанесених на прозору плівку.

Застосовують реактив Гріса (сухий). Змішують 0,02 г α-нафтиламіна, 0,2 г сульфанілової кислоти, 2 г винної кислоти, 18 г цукрової пудри і добре розтирають в агатовій ступці.

Хід визначення. Досліджувану воду наливають у колориметричну пробірку до позначки (5 $см^3$) і додають мірник (приблизно 0,1 г) реактиву Гріса. Закривають пробірку,

перемішують суміш до повного розчинення кристалів і через 15–20 хв колориметрують розчин, розглядаючи вміст пробірки зверху і порівнюючи забарвлення розчину із забарвленням стандартів на шкалі. Вміст нітритних йонів в досліджуваній воді дорівнює значенню, вказаному проти стандарту, забарвлення якого збігається із забарвленням розчину. Якщо забарвлення розчину яскравіше за найяскравіший еталон шкали, то воду розбавляють і повторюють визначення. При записі результатів враховують величину розбавлення.

Фотоколориметричний метод визначення нітритних йонів базується на тій же реакції, яка використовується в першому варіанті визначення. Без розведення можна визначити NO_2^- у водах з вмістом 0,001–0,6 мг NO_2^- в 1 дм^3 води.

Негативний вплив завислих речовин усувається шляхом фільтруванням проби через щільний папер, вплив інших речовин – розведенням проби. Поправка на власне забарвлення води вводиться шляхом фотометрування проби без додавання реагентів, які викликають забарвлення.

Реактиви, які використовуються:

1) запасний стандартний розчин нітриту натрію ($NaNO_2$), 0,1875 г висушеного при 110 °С нітриту натрію розчинюють у дистильованій воді і доводять об’єм до 500 см^3. Отриманий розчин містить 250 мг NO_2^- в 1дм^3;

2) перший стандартний робочий розчин нітриту натрію. Запасний стандартний розчин розводять в 50 разів. Концентрація NO_2^- в отриманому розчині дорівнює 5 мг NO_2^-/дм^3;

3) другий стандартний робочий розчин нітриту натрію. Розводять в 50 разів перший робочий розчин. Концентрація $NaNO_2$ в другому робочому розчині дорівнює 0,1 мг NO_2^-/дм^3;

4) розчин реактиву Гріса:

а) 0,2 г α-нафтиламіну розчиняють в декількох см^3 льодяної оцтової кислоти і змішують з 150 мл 12%-ної оцтової кислоти;

б) 0,5 г сульфанілової кислоти розчиняють у 150 см^3 12%-ної оцтової кислоти. Зберігають розчини в темних посудинах, перед застосуванням змішують розчини а) і б) в рівних об'ємах. Для роботи можна використати 10%-ний розчин сухого реактиву Гріса;

5) 12%-на оцтова кислота. 25 см^3 льодяної оцтової кислоти розводять дистильованою водою до 200 см^3.

Побудова калібрувального графіка. Залежно від вмісту NO_2^- у воді вико-ристовують калібрувальні шкали і, відповідно, перший або другий робочі розчини. У шість мірних колб об'ємом 100 см^3 вміщують стандартні розчини в кількостях, вказаних в табл.

4.3 і 4.4, доводять їх об'єми до 100 см^3, додають в кожну колбу по 5 см^3 реактиву Гріса і визначають оптичні щільності отриманих стандартних розчинів.

Таблиця 4.3. **Використання стандартних розчинів при вмісті NO_2^- від 0 до 0,1 мг/дм^3**

Вміст, NO_2^-, мг/дм^3	**0**	**0,02**	**0,04**	**0,06**	**0,08**	**0,1**
Об'єм стандартного розчину, см^3	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0

Таблиця 4.4. **Використання стандартних розчинів при вмісті NO_2^- від 0 до 0,016 мг/дм^3**

Вміст, NO_2^-, мг/дм^3	**0**	**0,002**	**0,003**	**0,005**	**0,010**	**0,016**
Об'єм стандартного розчину, см^3	0	2	3	5	10	15

Далі будують калібрувальні криві, відкладаючи на осі абсцис концентрацію NO_2^- в мг/дм^3, а по осі ординат – оптичну густину. Оптичну густину вимірюють, використовуючи кювети шириною 5 см^3.

Хід визначення. У колбу об'ємом 150–200 см^3 вміщують 100 см^3 досліджу ваної води, додають 5 см^3 розчину реактиву Гріса і перемішують. Забарвлення з'являється через 40 хв і зберігається незмінним протягом 3 год. Через 40 хв розчини фотометрують на фотоелектроколориметрі, використовуючи зелений світлофільтр (λ=520–530 нм) і кювету шириною 5 см.

Вміст NO_2^- (в мг/дм^3) в досліджуваній пробі знаходять за калібрувальним графіком. Для вираження результатів аналізу в мг-екв/дм^3 отримані дані треба поділити на 46.

4.2.3. Визначення нітратних йонів (NO_3^-)

Загальні відомості. Діапазон вмісту нітратних йонів (NO_3^-) у природних водах дуже широкий: від так званих слідів до кількох г/дм^3. У воду нітрати потрапляють переважно за рахунок вмісту в ґрунті солей азотної кислоти. Підвищений вміст у водах може траплятися і за рахунок змиву з сільськогосподарських угідь азотовмісних добрив, а також (меншою мірою) надходження з атмосферними опадами. За вмістом NO_3^- можна судити про мінералізацію природних вод, процеси їх самоочищення від забруднюючих органічних речовин.

Найпростішим, експресним і доступним у польових і в

лабораторних умовах є *колориметричне визначення* NO_3^-, яке базується на їх відновленні в лужному розчині до аміаку і визначенні останнього за допомогою реактиву Несслера. В основі цього визначення лежить реакція

$$NO_3^- + 5H_2 = NH_4^+ + 3H_2O. \quad (4.7)$$

Водень, що відновлює нітратні йони, утворюється при взаємодії з водою сплаву Деварда. Перед відновленням слід завчасно визначити вміст у досліджуваній воді NH_4^+-йонів, щоб не отримати завищені результати. При визначенні нітратних йонів проводять також холостий дослід, за допомогою якого враховують можливі домішки йонів амонію в застосовуваних реактивах.

Якщо в досліджуваній воді містяться нітритні йони, то вони також відновлюються сплавом Деварда. Тому при значному вмісті NO_2^--йонів у кінцеві розрахунки вводиться відповідна поправка.

Реактиви, які використовуються:

1) 25%-ний розчин їдкого натру (NaOH). Розчиняють 25 г твердого NaOH в 75 см^3 дистильованої води;

2) реактив Несслера;

3) сплав Деварда (сплав 50 г Cu, 5 г Cd і 45 г Al). Перед застосуванням сплав необхідно подрібнити.

Хід визначення. У циліндр об'ємом 25 см^3 наливають 20 см^3 досліджуваної води, додають піпеткою 1 см^3 25%-ного розчину NaOH, додають мірник (близько 0,1 г) сплаву Деварда і перемішують розчин. Одночасно в другий циліндр вміщують 20 см^3 дистильованої води і ті ж реактиви (холосте визначення). Обидва циліндри закривають фільтрувальним папером (пробки для цієї мети застосовувати не можна, бо з розчинів виділяється газоподібний водень) і залишають стояти 10 год. Вказаного часу достатньо для повного відновлення нітратних йонів. Після цього з циліндрів, намагаючись не скаламутити осад, відбирають по 5 см^3 розчинів і переносять їх у пробірки для колориметрування. В обидві пробірки додають по 3–4 краплі реактиву Несслера і через 3 хв колориметрують отримані розчини в компараторі, розглядаючи пробірки зверху і порівнюючи забарвлення досліджуваного розчину із стандартними на зафарбованій плівці.

Якщо забарвлення досліджуваного розчину виявиться більш яскравим, ніж самий крайній еталон шкали, то розчин колориметрують, розглядаючи вміст пробірок збоку. У цьому випадку отриманий результат потроюють. Якщо і при розгляді збоку забарвлення буде яскравішим, то визначення повторюють, завчасно розвівши нову порцію відновленого розчину в необхідну кількість

разів дистильованою водою.

Вміст (x) нітрат-йона в мг/дм^3 розраховують за формулою

$$x = [A_i n - (m + m_1)] \cdot 3{,}44, \qquad (4.8)$$

де n – кількість NH_4^+, знайдена після відновлення NO_3^- в досліджуваній воді, мг/дм^3; m – кількість NH_4^+, що містилася в досліджуваній воді до відновлення, мг/дм^3; m_1 – кількість NH_4^+, знайдена в холостій пробі, мг/дм^3; 3,44 – коефіцієнт для переведення NH_4^+ в NO_3^-; A_i – число, яке показує розведення проби.

Описаний метод можна застосовувати при концентрації нітратів нижче 10 мг/дм^3.

4.3. РОЗЧИНЕНІ ФОРМИ ЗАЛІЗА

Загальні відомості. Залізо є постійним компонентом підземних і поверхневих природних вод і присутнє в них у вигляді йонів Fe^{2+} та Fe^{3+}, комплексних сполук з органічними та неорганічними речовинами, колоїдів та завислих речовин. Форми знаходження заліза та його сполук у водах перебувають у взаємодії, а співвідношення між ними залежать від фізико-хімічних властивостей води (pH, окисно-відновного потенціалу, вмісту розчиненого кисню тощо).

У підземних водах переважає двовалентне залізо у вигляді гідрокарбонатних солей $Fe(HCO_3)_2$, які стійкі при великому вмісті CO_2 й відсутності розчиненого кисню.

Необхідно зауважити, що у водах, особливо поверхневих, значна частина розчиненого заліза міститься у вигляді комплексних сполук з органічними речовинами (наприклад, органічними кислотами). Ці сполуки дуже стійкі, розчиняються у воді та досить добре стабілізують різні форми заліза, протидіють окисненню та гідролізу останніх.

Визначення Fe^{2+} та Fe^{3+}

Для успішного вирішення питання про вміст йонів дво- і тривалентного заліза в пробах (особливо підземних вод) необхідно консервувати в них залізо.

Колориметричне визначення йонів заліза застосовують у польових умовах. Аналіз проб слід проводити безпосередньо біля водного об’єкта. В основі методу є утворення забарвлених сполук при взаємодії двовалентного заліза з червоною кров'яною сіллю (1) і тривалентного заліза з роданистим калієм (2):

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]+3K_2SO4; \quad (4.9)$$
$$Fe_2(SO_4)_3 +12\ KSCN = 2K_3[Fe(CN)_6] + 3\ K_2SO_4. \quad (4.10)$$

Реактиви, які використовуються:

1) червона кров'яна сіль ($K_3Fe(CN)_6$). Треба розтерти 2 г твердого реактиву й 18 г цукрової пудри до порошкоподібного вигляду;

2) 10%-ний розчин роданистого калію (KSCN);

3) твердий кислий сірчанокислий калій ($KHSO_4$);

4) твердий надсірчанокислий калій ($K_2S_2O_8$).

Хід визначення Fe^{2+}. 5 см^3 досліджуваної води вміщують у колориметричну пробірку, додають до неї близько 0,2 г $KHSO^4$ та 0,1 г суміші червоної кров'яної солі з цукром. Розчин у пробірці колориметрують, розглядаючи її вміст збоку. Цей метод застосовують, коли вміст двовалентного заліза в розчині перевищує 4–5 мг/дм^3.

Якщо кількість заліза Fe^{2+} в досліджуваній воді не перевищує 2 мг/дм^3, тоді до нової проби води, вміщеної в колориметричну пробірку, додають 0,1 г $KHSO_4$ та кілька кристалів $K_2S_2O_8$, котрий окиснює Fe^{2+} та переводить в Fe^{3+}. Йони тривалентного заліза (Fe^{3+}) знаходять способом, описаним нижче, та отримають дані щодо загального вмісту цього елемента у воді. Щоб знайти вміст Fe^{2+}, від отриманого результату вираховують вміст Fe^{3+} знайдений раніше.

Хід визначення Fe^{3+}. 5 см^3 досліджуваної води вміщують в колориметричну пробірку, додають до неї близько 0,2 г $KHSO_4$ та 0,5 см^3 10%-ного розчину KSCN.

Розчин змішують і через 3 хв колориметрують у компараторі, роздивляючись вміст пробірки зверху. Колориметрична шкала створена для значень 0,3–2,0 мг/дм^3 Fe^{3+}. Якщо забарвлення розчину збігається із забарвленням якого-небудь стандарту на шкалі, то записують вміст заліза в досліджуваному розчині, рівний величині, вказаній поблизу стандарту. Якщо забарвлення рідини буде інтенсивніше за найяскравіший еталон, розчин колориметрують, розглядаючи вміст пробірки збоку, а отриманий результат потроюють. Якщо і в цьому випадку забарвлення розчину буде яскравіше за найяскравіший з еталонів, досліджувану воду завчасно розчиняють і повторюють визначення так, як описано вище. Ступінь розчинення враховують при остаточному розрахунку результатів аналізу.

В основі фотометричного визначення лежить реакція утворення забарвленого комплексу при взаємодії іонів трьохвалентного заліза з іонами роданіду (SCN^-). Точність

визначення досить велика (при середніх концентраціях Fe^{3+} похибка не перевищує 5 %. Межі визначення становлять 0,05–4,0 мг/дм^3 Fe^{3+}. При значному вмісті трьохвалентного заліза необхідно попереднє розчинення досліджуваної проби.

Результати найкращі при аналізі безколірної і прозорої води, причому одразу після відбору проби. У разі транспортування та зберігання проби слід законсервувати. Консервація проб особливо необхідна, коли в них присутні завислі мінеральні частинки та осади, із яких при підкисленні залізо може переходити в розчин. Для роздільного визначення Fe^{2+} та Fe^{3+} пробу, в якій вміст Fe^{3+} було визначено раніше, обробляють окиснювачем ($K_2S_2O_8$) та визначають вміст загального заліза. Вміст Fe^{2+} знаходять за різницею між $Fe_{заг}$ і Fe^{3+}.

Реактиви, які використовуються:

1) 20%-ний розчин роданистого калію (KSCN);

2) концентрована соляна кислота (HCl);

3) твердий надсірчанокислий амоній чи калій ($NH_4S_2O_8$);

4) запасний стандартний розчин заліза: 0,4317 г залізо-аміачного галуну ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 24\ H_2O$), висушеного в ексикаторі при кімнатній температурі, розчиняють у дистильованій воді, додають 2 см^3 концентрованої HCl і доводять об'єм розчину до 500 см^3. Концентрація заліза в цьому розчині дорівнює 100 мг/дм^3;

5) робочий стандартний розчин заліза. Розчиняють 50 см^3 основного стандартного розчину в 20 разів. Концентрація заліза в цьому розчині дорівнює 5 мг/дм^3.

Побудова калібрувального графіка. У мірні колби поміщають робочий стандартний розчин (у кількостях, вказаних в табл. 4.5), доводять його об'єм до 50 см^3 і знаходять оптичні густини отриманих стандартних розчинів (див. хід визначення). Віднімають поглинання холостої проби та будують калібрувальний графік у таких координатах: оптична густина – концентрація заліза в розчині.

Таблиця 4.5. **Об'єми робочого стандартного розчину для визначення $Fe_{заг}$**

Вміст, $Fe_{заг}$, мг/дм^3	**0**	**0,05**	**0,1**	**0,2**	**0,5**	**1,0**	**2,0**	**4,0**
Об'єм робочого ст. розчину, см^3	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0

Хід визначення. У конічну колбу місткістю 150–200 см^3 вміщують 50 см^3 добре перемішаної проби, додають 0,1Н надсірчанокислого амонію ($NH_4S_2O_8$), 2 см^3 концентрованої HCl, 5 см^3 20%-ного розчину, роданистого калію і знову змішують. Потім

одразу вимірюють оптичну густину отриманої суміші на фотоелектроколориметрі, використовуючи синьо-зелений світлофільтр (λ=500 нм) і кювети 2 чи 5 см завтовшки. Від отриманого значення оптичної густини віднімають оптичну густину холостої проби (50 см^3 дистильованої води, змішаної з тією ж кількістю реактивів) і за калібрувальним графіком знаходять загальний вміст заліза у досліджуваній воді.

Визначення окисного заліза Fe^{3+} виконується таким же чином, тільки в цьому випадку в досліджувану пробу не додають надсірчанокислий амоній, що окиснює Fe^{2+} у Fe^{3+}.

4.4. ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ

4.4.1. Визначення легкоокиснюваних органічних сполук (перманганатна окиснюваність)

Загальні відомості. Природні води містять певну кількість речовин, які здатні окиснюватися тим чи іншим окиснювачем. До них належать органічні речовини, а також деякі неорганічні сполуки, які містять відновлені форми елементів, наприклад: Fe^{2+}, Mn^{2+}, H_2S та ін.

Для оцінки вмісту цих речовин визначається такий гідрохімічний показник, як *окиснюваність води.* Його величина вимірюється кількістю кисню, яка потрібна для окиснення органічних речовин в одному дм^3 води.

Кількість кисню, еквівалентна кількості такого окиснювача, як перманганат калію, що витрачається на окиснення розчинених у воді речовин, називається *перманганатною окиснюваністю води.*

Питання про походження та вміст органічних речовин у природних водах вивчене порівняно мало, відсутні також надійні методи визначення та ідентифікації цих речовин. Використовуючи величину окиснюваності, можна оцінити ступінь забрудненості води органічними та деякими іншими речовинами, здатними до окиснення.

Різні окиснювачі різною мірою окиснюють розчинені у воді органічні речовини. Тому їх витрачання на взаємодію з цими речовинами неоднакова. Результати визначення залежать і від інших факторів: від концентрації окиснювача, pH води та її температури тощо. Порівняльні результати при визначенні окиснюваності можна одержати тільки при точному дотриманні усіх умов аналізу.

В основі визначення перманганатної окиснюваності природних вод лежить реакція взаємодії атомарного кисню, що виділяється перманганатом при його розкладанні в кислому середовищі, з органічними речовинами, наприклад щавлевою кислотою:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O; \quad (4.11)$$
$$H_2C_2O_4 + O = H_2O + 2\ CO_2. \quad (4.12)$$

Підсумовуючи ці два процеси, отримують реакцію, що відображає взаємодію перманганату з органічною речовиною:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2 \quad (4.13)$$

Розчин перманганату калію має інтенсивне фіолетове забарвлення. У результаті реакції утворюється двовалентний марганець, який не має власного забарвлення, тому про кінець реакції судять по знебарвленню розчину. Хід реакції значно прискорюється при нагріванні розчину до 80–90 °С.

Необхідно зауважити, що перманганат (за описаних умов) руйнує тільки легкоокиснювані органічні речовини, тому залежно від реального складу природної води за органічними речовинами перманганатна окиснюваність може бути дуже різною. Враховуючи складність процесу окиснення природної води, необхідно пам'ятати, що успіх аналізу полягає в суворому дотриманні стандартних умов аналітичних процедур.

Реактиви, які використовуються:

1) 0,01 н розчин марганцевокислого калію (перманганату калію, $KMnO_4$). Готується з фіксаналу або по наважці твердого $KMnO_4$. 3,16 г твердого $KMnO_4$ розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3. Отримані розчини мають нормальність, яка дорівнює 0,1. Їх вміщують у посудину з темного скла і відстоюють протягом 1–2 тижнів. Потім встановлюють концентрацію відстояних розчинів і, розводячи їх у необхідну кількість разів, готують 0,01 н розчин;

2) 0,01 н розчин щавлевої кислоти ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) розчиняють у дистильованій воді та доводять об'єм розчину до 1 дм^3. Отримані розчини мають нормальність, яка дорівнює 0,1. Розводячи їх в 10 разів, отримують 0,01 н розчини.

3) Розведена (1:2) сірчана кисню (H_2SO_4).

Хід визначення. У конічну колбу місткістю 250–300 см^3 опускають кілька скляних капілярів (для забезпечення рівномірного кипіння розчину), відміряють піпеткою 100 см^3 досліджуваної води,

додають до неї 5 см^3 розведеної сірчаної кислоти та 20 см^3 0,01 н розчину перманганату калію. Нагрівають розчин на електроплитці до кипіння і кип'ятять 10 хв, рахуючи з моменту початку кипіння. Потім, знявши колбу з нагрівального приладу, додають до неї 20 см^3 0,01 н розчину щавлевої кислоти і одразу ж титрують знебарвлений гарячий розчин 0,01 н розчином перманганату калію до повільної появи рожевого забарвлення.

Величину окиснюваності x (мгО/дм^3) розраховують за формулою

$$\mathbf{x} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 8 \cdot 1000}{V}, \qquad (4.14)$$

де V_1 – загальний об'єм розчину $KMnO_4$ доданого до проби, см^3; V_2 – об'єм розчину $KMn0_4$, витраченого на окиснювання 20 см щавлевої кислоти (якщо нормальність розчину перманганату точно 0,01 н, то V_2=20 см^3); V – об'єм досліджуваної води, см^3; H – нормальність розчину перманганату; 8 – еквівалентна маса кисню.

4.4.2. Визначення хімічного споживання кисню (біхроматна окиснюваність)

Загальні відомості. Деякі природні води, особливо ті, які містять промислові стічні води з великим вмістом органічних речовин, не окиснюються перманганатом навіть при кип'ятінні. Значно краще (практично повністю) подібні речовини окиснюються за допомогою такого сильного окиснювача, як біхромат калію.

Величина витраченого на окиснення органічних речовин кисню, що виділився з біхромату калію, відповідає біхроматній окиснюваності проби природної води або величині так званого *хімічного споживання кисню* (ХСК). Оскільки ступінь окиснення багатьох присутніх у поверхневих водах органічних речовин біхроматом у сильному розчині сірчаної кислоти близький до 100 %, величина біхроматної окиснюваності використовується для визначення сумарного вмісту цих речовин (C, мг/дм^3). Цей вміст розраховують за формулою

$$C = (x \cdot 12) / 32 \qquad (4.15)$$

де x – величина біхроматної окиснюваності.

Вміст органічного вуглецю знаходять множенням отриманого значення C на 2.

Вивчаючи співвідношення перманганатної та біхроматної окиснюваності природних вод, можна говорити про природу органічних речовин, розчинених у воді.

Відношення біхроматної окиснюваності до органічного вуглецю характеризує ступінь окиснення розчинених органічних речовин, також вказуючи на їх природу та походження.

Треба пам'ятати, що як і у випадку перманганатної окиснюваності, сувора стандартизація методики визначення ХСК є першою і необхідною умовою отримання репрезентативних і порівняних даних про склад природних вод за наявністю в них органічної **речовини**.

Наведена нижче методика призначена для аналізу поверхневих прісних вод із вмістом органічних речовин від 5 мгО/дм^3 і більше.

Реактиви, які використовуються:

1) 0,025 н розчин біхромату калію ($K_2Cr_2O_7$). 1,226 твердого $K_2Cr_2O_7$ розчиняють у 1 дм^3 дистильованої води;

2) 0,025 н розчин залізоаміачного галуну ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 24HгO$).

3) 9,8 г галуну додають у мірну колбу на 1 дм^3, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, додають 20 см^3 концентрованої H_2SO_4, охолоджують і доводять об'єм розчину до 1 дм^3 дистильованою водою;

4) сірчанокисле срібло ($AgSO_4$), 13 г $AgSO_4$ розчиняють H_2SO_4;

5) концентрована сірчана кислота (H_2SO_4);

6) розведена (1:1) сірчана кислота (H_2SO_4);

7) N-фенілантранілова кислота, індикатор 0,20 г N-фенілантранілової кислоти розчиняють у 12 см^3 0,1 н NaOH і розводять дистильованою водою до 250 см^3;

8) 0,1 н розчин їдкого натру (NaOH). 0,1 г твердого NaOH розчиняють у 25 см^3 дистильованої води.

Хід визначення. 20 см^3 проби додають у колбу з повітряним оберненим холодильником для кип'ятіння. Додають 10 см^3 0,025 н розчину біхромату, 30 см^3 розчину $AgSO_4$ в сірчаній кислоті (обережно!) і суміш кип'ятять 1 год. Охолоджують суміш у колбі, додають до неї 100 см^3 дистильованої води, 15 крапель розчину індикатору на надлишок прореагованого біхромату калію і титрують 0,025 н розчином галуну до переходу забарвлення з червонувато-синього в синювато-зелене, перемішуючи розчин інтенсивним струшуванням. Таким же чином проводять холосте визначення.

Величину біхроматної окиснюваності (мгОг/дм^3) розраховують за формулою

$$\mathbf{x} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 8 \cdot 1000}{V}, \qquad (4.16)$$

де V_1 – кількість розчину галуну, витраченого на титрування

холостої проби, см^3; V_2 – кількість розчину галуну, витраченого на титрування досліджуваної проби, см^3; V – об'єм досліджуваної проби, см^3; H – нормальність розчину перманганату; 8 – еквівалентна маса кисню.

4.5. ГОЛОВНІ ЙОНИ, ТВЕРДІСТЬ ВОДИ, СУХИЙ ЗАЛИШОК

4.5.1. Визначення карбонатних і гідрокарбонатних йонів (CO_3^{2-}, HCO_3^-)

Загальні відомості. Розчинні мінеральні сполуки вуглецю в природних водах містяться в основному у вигляді розчинного діоксиду вуглецю (CO_2) та карбонатних (CO_3^{2-}) і гідрокарбонатних (HCO_3^-) йонів. Кількість останніх у розрахунку на CO_2 значно перевищує кількість вільного діоксиду вуглецю, розчинного у воді. Гідрокарбонатні йони перебувають у рівновазі з еквівалентною кількістю йонів маґнію і кальцію. У глибинних і сильномінералізованих водах поряд із значною кількістю гідрокарбонатів часто зустрічаються і карбонати у вигляді солей лужних металів. Співвідношення між величинами HCO_3^- і CO_3^{2-}-йонів залежить, як вже було відзначено, від pH води та інших факторів.

Об'ємний метод визначення йонів CO_3^{2-} і HCO_3^- полягає в титруванні однієї й тієї ж проби соляною кислотою в присутності індикаторів: спочатку фенолфталеїну, потім метилового оранжевого. За наявності карбонатів величина pH води завжди більше 8, тому доданий до неї фенолфталеїн забарвлює розчин у рожевий колір. У такому випадку додають до розчину соляну кислоту до повного знебарвлення розчину. Кислота витрачається на перетворення карбонатних йонів у гідрокарбонатні:

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-. \qquad (4.17)$$

Величина pH води в точці еквівалентності дорівнює 8,3, тому найзручнішим як індикатор при титруванні карбонатних йонів є фенолфталеїн.

При наступному додаванні соляної кислоти гідрокарбонатні йони, які утворилися і були присутні раніше, взаємодіють з кислотою:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O. \qquad (4.18)$$

Величина pH розчину після досягнення другої точки еквівалентності дорівнює 3,9. Тому використовується як індикатор метиловий оранжевий, який змінює свій колір від жовтого (pH > 4) до слабо-рожевого (pH < 4).

Якщо при додаванні фенолфталеїну вода, що досліджується, у рожевий колір не забарвлюється, то карбонати в ній відсутні. У такому випадку у воді визначають тільки гідрокарбонати.

Реактиви, які використовуються:

1) 0,05 н розчин соляної кислоти (HCl). Готують по фіксаналу 0,1 н розчин і розбавляють його в два рази;

2) 0,1%-ний спиртовий розчин фенолфталеїну, індикатору;

3) 0,5%-ний водний розчин метилового оранжевого, індикатору.

Хід визначення. У конічну колбу місткістю 150-200 см^3 за допомогою піпетки вливають 50 см^3 досліджуваної води, додають 0,2 см^3 розчину фенолфталеїну й обережно по краплях титрують 0,05 н розчином соляної кислоти до знебарвлення розчину. Підраховують за шкалою бюретки кількість витраченої соляної кислоти (V_1), додають до досліджуваної проби 2–4 краплі розчину та продовжують титрування до переходу жовтого забарвлення рідини до слабо-рожевої. Роблять другий відлік по бюретці (V_1). Вміст CO_3^{2-} (x_1) і HCO_3^- (x_2) (мг/дм^3) розраховують за формулами

$$\mathbf{x_1} = \frac{\mathbf{2V_1 \cdot H \cdot 30 \cdot 1000}}{\mathbf{V}}, \qquad (4.19)$$

$$\mathbf{x_2} = \frac{\mathbf{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 61 \cdot 1000}}{\mathbf{V}}, \qquad (4.20)$$

де V_1 – об'єм розчину HCl, який був витрачений на титрування води з фенолфталеїном, см^3; V_2 – об'єм розчину HCl, який був витрачений на титрування води з метиловим оранжевим, см^3; H – нормальність розчину HCl; 30 – еквівалентна маса карбонатного іона; 61 – еквівалентна маса гідрокарбонатного йона. Для приведення вмісту йонів CO_3^{2-} і HCO_3^-, вираженого в мг/дм^3, в мг-екв/дм^3 треба одержані величини x_1 і x_2 розділити відповідно на 30 і 61.

4.5.2. Визначення сульфатних йонів (SO_4^{2-})

Загальні відомості. Наявність сульфатів (SO_4^{2-}) у природних водах зумовлена утворенням розчинних неорганічних сполук сірки в процесі вивітрювання гірських порід, хімічними і біологічними перетвореннями, пов'язаними з окисненням сполук сірки низької валентності (наприклад, сульфідів). Води з підвищеним вмістом

сульфатної сірки зустрічаються в районах вулканічної активності. У поверхневих водах підвищений вміст сульфатних йонів часто зумовлений скиданням у них промислових стічних вод.

Турбідиметричне визначення йонів SO_4^{2-} ґрунтується на взаємодії в кислому розчині солей барію із SO_4^{2-} з утворенням важкорозчинного $BaSO_4$, який виділяється із розчину у вигляді осаду. Інтенсивність помутніння при дотриманні певних умов прямо залежить від концентрації сульфатних йонів у досліджуваній воді. Цей метод зручний для використання в польових умовах і дає можливість визначити концентрацію сульфатних йонів у воді в межах від 25 до 70 мг/дм^3 SO_4^{2-}.

Вимірювання інтенсивності помутніння проводиться в спеціальній мутномірній пробірці і ґрунтується на вимірюванні висоти стовпа рідини в цій пробірці, через який спостерігається хрест і точки певного розміру, нанесені спеціальною фарбою на дно пробірки.

Якщо вміст сульфатних йонів у воді більший за 70 мг/дм^3, то її треба попередньо розбавити.

Реактиви, які використовуються:

1) розчинена (1:1) соляна кислота (HCl);

2) 10%-ний розчин хлористого барію (BaCl).

Хід визначення. У мутномірну градуйовану пробірку наливають досліджувану воду до верхньої позначки (100 мм), додають дві краплі розчину соляної кислоти, 0,5 см^3 розчину хлористого барію і добре перемішують розчин. Пробірку вставляють у гніздо мутноміра і залишають на 10 хв. Потім знову перемішують розчин у пробірці і відбирають його піпеткою доти, поки (при спостереженні згори) не з’явиться ледь помітне зображення хреста і точок. Потім додають кілька крапель помутнілої рідини (до зникнення зображення). Вимірюючи висоту стовпа і використовуючи дані табл. 4.6, знаходять концентрацію сульфатних йонів у досліджуваній воді.

Таблиця 4.6. Концентрація **SO_4^{2-} у воді залежно від стовпа рідини в пробірці**

Висота стовпа рідини, мм	Концентрація SO_4^{2-}, мг/дм^3	Висота стовпа рідини, мм	Концентрація SO_4^{2-}, мг/дм^3
100	25	50	50
95	27	45	55
85	30	41	60
75	35	37	65
65	40	35	70
57	45	33	75

Метод об'ємного аналізу використовується для визначення сульфатних йонів з концентрацією SO_4^{2-} понад 70 мг/дм^3. В його

основі є осадження сульфатних йонів розчином хлористого барію відомої концентрації і визначення надлишку останнього розчином трилону Б. Досить надійні результати можливі при аналізі вод з невеликою жорсткістю і при точному дотриманні методики визначення.

Реактиви які використовуються:

1) 0,1 н розчин соляної кислоти (HCl);
2) 0,1 н розчин хлористого барію ($BaCl_2$).

Готують по фіксаналу чи розчиняють 12,214 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ у дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3;

3) 0,1 н розчин хлористого магнію ($MgCl_2$). Розчиняють 4,76 г $MgCl_2$ у дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3;
4) 0,05 н розчин трилону Б. Розчиняють 9,307 г трилону в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3;
5) аміачний буферний розчин. Розчиняють 53,5 г твердого NH_4Cl у дистильованій воді, додають 250 см^3 концентрованого розчину аміаку (25%-ного) і доводять об'єм розчину до 1 дм^3;
6) еріохром чорний Т, індикатор (старанно розтерта суміш реактиву з NaCl у співвідношенні 1:100).

Хід визначення. Перед тим, як розпочати аналіз, необхідно визначити твердість води та орієнтовний вміст йонів SO_4^{2-} (турбідиметрично). Необхідні для аналізу кількості води й розчину осаду вибирають, виходячи з табл. 4.7.

Таблиця 4.7. **Кількість води і розчину осаду, необхідні для аналізу SO_4^{2-}**

Твердість води, мг-екв/дм^3	Об'єм води, см^3	Кількість розчину, мг/дм^3	Кількість $BaCl_2$ для осаджування, см^3
0,5–7,0	50	до 10	4
7,0–15,0	25	10–20	6
Більше 15,0	10	20–25	7

Об'єм води, вибраний відповідно до даних табл. 4.7, поміщають в колбу для титрування і додають краплями 0,1 н розчин HCl до забарвлення паперу конго в бузковий колір. Досліджуваний розчин розбавляють до 50 см^3 дистильованою водою і додають потрібну кількість 0,1 н розчину хлористого барію (див. табл. 4.7), перемішують і залишають на 10 хв. Потім ще додають до нього 5 см^3 буферного розчину, 1 см^3 розчину хлористого магнію, 0,1 н порошку індикатору і титрують 0,05 н розчином трилону до переходу забарвлення з винно-червоного в чисто синє. Якщо перехід нечіткий, то до аналізованого розчину додають ще 1 см^3 розчину $MgCl_2$ і продовжують титрувати так, як вказано вище.

Вміст, сульфатних йонів x (мг/дм^3) розраховують за формулою

$$\mathbf{x} = \frac{[H_1V_1-(HV_2-HV_3-H_2V_4)]}{V} \cdot \mathbf{48} \cdot \mathbf{1000}, \qquad (4.21)$$

де V_1 – об'єм розчину $BaCl_2$, доданого до проби, яка аналізується, см^3; V_2 – об'єм розчину трилону Б, використаного на титрування проби, см^3; V_3 – об'єм розчину трилону Б, використаного на визначення твердості в об'ємі води, взятому для визначення SO_4^{2-}-йонів, см^3; V_4 – об'єм розчину $MgCl_2$, доданого до проби, яка аналізується, см^3; V – об'єм води, взятої для аналізу, см^3; H_1 – нормальність розчину $BaCl_2$; H – нормальність розчину трилону Б; 48 – еквівалентна маса йона SO_4^{2-}; H_2 – нормальність розчину $MgCl_2$.

Для вираження вмісту SO_4^{2-} в мг-екв/дм^3 потрібно одержаний результат (мг/дм^3) поділити на 48.

4.5.3. Визначення хлоридних йонів (Cl^-)

Загальні відомості. Хлоридні йони (Cl^-) головним чином у вигляді натрієвих, рідше калієвих, магнієвих і кальцієвих солей, містяться в більшості природних вод і є важливим показником мінералізації та походження води. Вміст їх змінюється в широких межах: від десятих часточок і цілих міліграмів на дм^3 в атмосферних опадах і прісних поверхневих водах до сотень міліграмів на дм^3 у високомінералізованих підземних водах і розсолах.

У поверхневих водах великий вміст хлоридів зустрічається рідко. Тому підвищений вміст Cl^- в таких водах найчастіше зумовлений забрудненням стічними водами.

Визначення хлоридів у різних водах зручніше проводити об’ємними методами: аргентометрично (метод Мора) чи меркурометрично (з дифенілкарбазоном як індикатором).

Аргентометричний метод визначення Cl^- належить до одного з об'ємно-аналітичних методів – методу осадження. Він ґрунтується на переведенні досліджуваного компоненту (в даному випадку Cl^- йона) у важкорозчинний осад. Робочим розчином є розчин азотнокислого срібла відомої концентрації. Метод базується на кількісній реакції:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3 \qquad (4.22)$$

Як індикатор використовують розчин хромовокислого калію, який має жовтий колір. Хромовокислий калій взаємодіє з

азотнокислим сріблом, утворюючи малорозчинний осад червоно-бурого кольору:

$$K_2Cr_2O_4 + 2\ AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_4\downarrow + KNO_3. \qquad (4.23)$$

Але розчинність його порівняно з AgCl значно більша. Тому з розчину, який містить одночасно Cl^- і $Cr_2O_4^-$-йони, спочатку осідає AgCl. Після повного осадження останнього азотнокисле срібло починає реагувати з хромовокислим калієм і розчин одразу набуває буруватого кольору, який свідчить про кінець титрування.

Аргентометричним методом можна визначити будь-яку кількість хлоридних йонів, але при незначному їх вмісті (менше 10 мг/дм^3) перехід забарвлення, що вказує на досягнення точки еквівалентності, розтягнутий і помилка аналізу зростає. Цей метод не застосовується для аналізу дуже забарвлених вод і вод, які мають pH < 6.

Реактиви, які використовуються:

1) 0,01-0,02 н розчин азотнокислого срібла ($AgNO_3$), 1,7–3,4 г твердого $AgNO_3$ розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3;

2) 0,01 розчин хлористого натрію (NaCl), готується розчином 0,584 г NaCl в 1 дм^3 дистильованої води (чи їх фіксаналу);

3) 10%-ний розчин хромовокислого калію ($K_2Cr_2O_4$).

Хід визначення. 100 см^3 досліджуваної води за допомогою піпетки вливають у конічну колбу для титрування місткістю 250–300 см^3 і додають 1 см^3 розчину хромовокислого калію. Потім пробу титрують стандартним розчином $AgNO_3$ до першої зміни забарвлення.

Правильно відмічена зміна забарвлення титрованого розчину, яка свідчить про закінчення реакції, контролюється додаванням ще 1–2 крапель розчину $AgNO_3$, що викликають зростання інтенсивності забарвлення розчину, яке з'явилось.

Вміст хлоридних йонів x (мг/дм^3) визначають за формулою

$$\mathbf{x} = \frac{V_1 \cdot H_1 \cdot 35{,}5 \cdot 1000}{V}, \qquad (4.24)$$

де V_1 – кількість розчину $AgNO_3$, витрачена на титрування см^3; V – об'єм досліджуваної проби, см^3; H_1 – нормальність розчину $AgNO_3$; 35,5 – еквівалентна маса хлоридного йона.

Для вираження результатів аналізу в мг-екв/дм^3 отриманий результат треба поділити на 35,5.

Примітка. Водний розчин азотнокислого срібла на світлі нестійкий. Його слід зберігати в посудині з темного скла, періодично перевіряючи концентрацію розчину за стандартним розчином NaCl.

4.5.4. Визначення йонів кальцію (Ca^{2+})

Загальні відомості. Кальцій (Ca^{2+}) у вигляді розчинених солей, головним чином гідрокарбонатів кальцію, є постійним компонентом природних вод. У високомінералізованих солоних водах кальцій зустрічається також у вигляді хлористих і сірчанокислих солей.

Вміст солей кальцію змінюється в широких межах і зумовлений контактом природних вод з карбонатами осадових порід ($CaCO_3$; $MgCO_3$), а також з породами, які містять гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Концентрація йонів кальцію залежить від вуглекислотної рівноваги у воді, при порушенні якої надлишок йонів кальцію може виділитися з розчину у вигляді малорозчинних карбонатів.

Об'ємний (трилонометричний) метод визначення кальцію є найбільш поширеним і зручним для користування як в лабораторії, так і в польових умовах. Використовуючи цей метод, при титруванні 100 $см^3$ проби можна визначити від 1 $мг/дм^3$ і більше кальцію.

Кальцій у природних водах зустрічається звичайно разом з маґнієм. Визначення кальцію в присутності маґнію ґрунтується на тому, що комплекс кальцію з трилоном стійкий у сильнолужному середовищі (pH 12–13), у той час як сполуки маґнію з трилоном у такому середовищі не утворюються. Як індикатор при визначенні кальцію використовується мурексид.

При взаємодії мурексиду з кальцієм у сильнолужному середовищі утворюється комплекс, який забарвлює розчин у червоний колір. У той же час вільна форма індикатору змінює фіолетове забарвлення. Оскільки стабільність комплексу кальцію з мурексидом значно менша за стабільність його комплексу з трилоном, то доданий при титруванні проби трилон Б витісняє мурексид з його сполуки з кальцієм. Тому в точці еквівалентності, тобто при повному зв’язуванні йонів кальцію трилоном, спостерігається зміна забарвлення розчину з червоного на фіолетове. Для покращення чіткості переходу до мурексиду додають невелику кількість іншого індикатору – нафтолового зеленого Б.

За наявності в досліджуваній воді значної кількості завислих речовин її попередньо фільтрують. Якщо вода містить велику кількість катіонів деяких металів, наприклад, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Na^{+}, K^{+} то для ліквідації негативного впливу останніх воду розбавляють.

Реактиви, які використовуються:

1) 0,05 н розчин трилону Б;

2) 0,1 н розчин соляної кислоти (HCl). Готують з фіксаналу;

3) 1 н розчин їдкого натру (NaOH). 40 г твердого NaOH розчиняють у дистильованій воді й після охолодження доводять об'єм розчину до 1 дм^3;

4) мурексид, індикатор. Змішують 0,2 г мурексиду, 0,5 г нафтолового зеленого Б з 100 г NaCl і розтирають у тонкий порошок.

Хід визначення. У конічну колбу для титрування місткістю 250 см^3 вміщують за допомогою піпетки 50 см^3 досліджуваної води, кидають у неї шматочок індикаторного паперу конго і додають у колбу краплями, перемішуючи, 0,1 н розчин соляної кислоти доти, поки індикаторний папір не забарвиться в бузковий колір. Потім розчин кип'ятять 5 хв для усунення розчиненого вуглекислого газу, після чого закривають пробкою і охолоджують. До холодного розчину додають 2,5 см^3 1 н розчину їдкого натру і таку ж кількість індикаторної суміші, щоб розчин забарвився в яскравий червоний колір. Титрують пробу 0,05 н розчином трилону Б (у присутності перетитрованої проби як “свідка”) до переходу забарвлення у фіолетове, стійке протягом 3–5 хв.

Вміст йонів Ca^{2+} x (мг/дм^3) розраховують за формулою

$$\mathbf{x} = \frac{V_1 \cdot H_1 \cdot 20 \cdot 1000}{V}, \qquad (4.25)$$

де V_1 – кількість розчину трилону, витрачена на титрування см^3; H_1 – нормальність розчину трилону; V – об'єм води, взятої для визначення, см^3; 20 – еквівалентна маса кальцію.

Для вираження результатів аналізу в мг-екв/дм^3 треба отриману величину поділити на 20.

4.5.5. Визначення йонів маґнію (Mg^{2+})

Загальні відомості. Вміст солей маґнію (Mg^{2+}) в природних водах визначається геологічними умовами формування водоносних шарів і горизонтів. Концентрація йонів Mg^{2+} в природній воді звичайно менша, ніж концентрація йонів Ca^{2+}. При аналізі поверхневих вод вміст маґнію звичайно розраховують за твердістю води і вмістом у ній кальцію. У деяких випадках маґній визначають комплексонометричним методом.

Визначення маґнію розрахунковим методом. Знаючи твердість води і концентрацію йонів кальцію в ній, виражену в мг-екв/дм^3, вміст маґнію (в мг-екв/дм^3), знаходять відніманням другої величини від першої. Для вираження результатів аналізу в мг Mg^{2+} в 1 дм^3 води отриманий результат необхідно помножити на 12,2 (еквівалентна маса маґнію).

Об'ємний (трилонометричний) метод визначення маґнію

ґрунтується на подвійному титруванні досліджуваної проби розчином трилону Б – спочатку з мурексидом при pH 12–13, потім з еріохромчорним Т при pH 10. Першим титруванням знаходять вміст йонів кальцію, другим – йонів маґнію.

Реактиви, які використовуються:

1) аміачний буферний розчин;
2) 0,05 н розчин трилону Б;
3) розчин їдкого натру (NaOH). Розчиняють 40 г в дистильованій воді і після охолодження доводять об'єм розчину до 1 дм^3.
4) 1 н і 0,1 н розчин соляної кислоти;
5) мурексид, індикатор;
6) еріохромчорний Т, індикатор.

Хід визначення. Для титрування в конічну колбу місткістю 250 см^3 вміщують за допомогою піпетки 100 см^3 досліджуваної води і шматочок індикаторного паперу конго червоний. Додають у колбу соляну кислоту (0,1 н розчин) доти, поки індикаторний папір не забарвиться в бузковий колір, потім 2 см^3 розчину їдкого натру, 0,1–0,2 мурексиду і одразу ж титрують трилоном до появи інтенсивного фіолетового забарвлення. Об'єм трилону, використаний на титрування, відповідає вмісту кальцію. Після закінчення титрування розчин нейтралізують 1 н розчином соляної кислоти (1,5–2,5 см^3), потім нагрівають розчин для прискорення розкладу мурексиду в кислому середовищі. До охолодженого розчину додають 5 см^3 аміачного буферного розчину, близько 0,1 г еріохромчорного Т (до забарвлення проби в яскравий винно-червоний колір) і титрують до переходу забарвлення в чисто синє.

Вміст йонів Mg^+ x (мг/дм^3) розраховують за формулою

$$\mathbf{x} = \frac{V_1 \cdot H_1 \cdot 12{,}2 \cdot 1000}{V}, \qquad (4.26)$$

де V_1 – кількість розчину трилону, витрачена на титрування проби з еріохромчорним Т, см^3; H_1 – нормальність розчину трилону; V – об'єм води, взятої для визначення, см^3; 12,2 – еквівалентна маса магнію.

4.5.6. Визначення йонів натрію і калію (Na^+, K^+).

Загальні відомості. Величини концентрацій йонів натрію (Na^+) і калію (K^+). в поверхневих і підземних водах залежать від геологічних умов у басейнах і водоносних шарах, в яких відбувається формування хімічного складу води. Звичайно вміст натрію перевищує вміст калію.

Підвищення концентрації цих елементів може спостерігатися в деяких поверхневих водах (наприклад, річкових), що свідчить про забруднення їх стічними водами чи про змив солей натрію і калію з сільськогосподарських угідь, де вони використовуються як добрива.

Для визначення натрію і калію використовуються різні хімічні методи: ваговий, колориметричний, об'ємний, полум'яно-фотометричний. Останній метод є сьогодні найбільш ефективним і зручним.

Полум'яно-фотометричний метод визначення Na^+ і K^+. Метод ґрунтується на тому, що сполуки лужних металів (зокрема, натрію і калію) при розпиленні в низькотемпературному полум'ї газової горілки переходять в атомарний стан і збуджуються полум'ям. Потім при переході в первинний енергетичний стан вони випускають промені з чітко визначеними довжинами хвиль. За допомогою світлофільтрів, дифракційних ґраток чи призм виділяють ділянки спектра специфічного чи максимального випромінювання цих елементів. Для натрію такою характеристикою є довжина хвилі 589 нм. Для калію характеристична спектральна лінія має довжину хвилі 770 нм. Вимірюючи інтенсивність випромінювання в зазначених ділянках спектра, можна визначити концентрацію натрію чи калію в досліджуваному розчині (інтенсивність спектральних ліній пропорційна вмісту іонів Na^+ чи K^+ в розчині). Метод придатний для прямого визначення від 1 до 100 мг/дм^3 натрію і від 0,1 до 100 мг/дм^3 калію.

Якщо вміст натрію більший, ніж вміст калію, і відношення вмісту натрію до вмісту кальцію перевищує 1:10, то присутність калію і кальцію на визначення натрію не впливає. Якщо вміст натрію більший за 25 мг/дм^3, а кальцію більший за 50 мг/дм^3, результат визначення калію буде завищеним. Для попередження взаємного негативного впливу вказаних катіонів при визначенні одного з них треба будувати калібрувальні графіки, використовуючи стандартні розчини для кожного досліджуваного компонента, які містять відповідні кількості катіонів, що заважають визначенню.

Реактиви, які використовуються:

1) хлористий натрій (NaCl), стандартний розчин. Розчиняють 2,542 г NaCl, висушеного при 105°С, в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3. В 1 дм^3 такого розчину міститься 1000 мг Na^+;

2) хлористий калій (KCl), стандартний розчин. Розчиняють 1,907 г KCl, висушеного при 105°С, в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1 дм^3. В 1 дм^3 такого розчину міститься 1000 мг K^+.

Побудова калібрувального графіка. У кілька мірних колб місткістю 200 $см^3$ вміщують 0,2 та 0,5; 1,0 та 2,0; 4,0 та 8,0 мг стандартних розчинів хлориду натрію чи хлориду калію відповідно і об'єм всіх розчинів доводять до 200 дм Концентрації отриманих робочих стандартних розчинів дорівнюють відповідно: 1,0 та 2,5; 5,0 та 10,0; 20,0 та 40,0 мг Na^+ чи K^+ в 1 $дм^3$. Визначають концентрації робочих стандартних розчинів, як описано в інструкціях до приладу, і у відповідних координатах будують калібрувальний графік.

Хід визначення (загальна схема). Для визначення використовують профільтровану пробу. Включення приладу і підготовку його до роботи виконують згідно з інструкціями, які додаються до приладу. Встановлюють оптимальний робочий тиск газу і регулюють характер полум'я. Мікроамперметр встановлюють на малу чутливість, ручку перемикача фотострумів у положення, яке відповідає досліджуваному елементу, і систему прогрівають 30 хв. Після прогріву через систему 2–3 хв пропускають еталонний розчин, який містить невелику кількість Na^+ чи K^+. Потім промивають систему дистильованою водою і переключають її на обрану чутливість визначення. При постійній подачі дистильованої води в розпилювач встановлюють так званий нуль приладу. Потім виконують фотометрування еталонів, будують калібрувальний графік, за яким знаходять вміст натрію чи калію в досліджуваній пробі.

Розрахунковий метод визначення йонів Na^+ і K^+. Загальний вміст йонів натрію і калію, якщо він не був визначений безпосередньо аналітично, вираховується за різницею між сумою мг-екв аніонів і мг-екв катіонів які містяться в 1 дм При цьому враховуються тільки ті речовини, вміст яких перевищує 0,01 мг-екв/$дм^3$.

Якщо сумарний вміст аніонів, виражений в мг-екв/$дм^3$, виходить меншим, ніж сумарний вміст всіх катіонів, вважають, що йони Na^+ + K^+ в досліджуваній воді практично відсутні. Якщо це відхилення перевищує 3 % щодо суми всіх йонів при загальній мінералізації води 300 мг/$дм^3$ і 5 % при загальній мінералізації води менше 300 мг/$дм^3$, то можна дійти висновку, що при аналізі допущені помилки. Для переведення вирахуваного вмісту суми катіонів Na^+ і K^+ з мг-екв/$дм^3$ в мг/$дм^3$ величину, виражену в мг-екв/$дм^3$, помножують на емпіричний коефіцієнт, який дорівнює 25.

4.5.7. Визначення твердості води

Загальні відомості. Твердість (жорсткість) природної води дорівнює сумі концентрацій йонів кальцію і маґнію незалежно від того, з якими аніонами вони зв'язані. Твердість – це важлива

технологічна характеристика води, яка обмежує її придатність для використання в промисловості і сільському господарстві. Виражається твердість води в ммоль розчинених солей кальцію і маґнію, які містяться в 1 дм^3 води.

Розрізняють кілька видів твердості води: загальну, тимчасову (ліквідовну), постійну (неліквідовну) карбонатну, некарбонатну.

Загальна твердість води характеризується величиною загального вмісту всіх розчинних сполук кальцію і маґнію і може змінюватися в широких межах. При цьому воду із загальним вмістом йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} до 1,5–3,0 ммоль/дм^3 називають м'якою, а воду, в якій сумарний вміст цих йонів перевищує 6–9 ммоль/дм^3, твердою.

Кількість кальцію і маґнію, еквівалентна кількості розчинених у воді карбонатів і гідрокарбонатів, називається *карбонатною твердістю води.*

Некарбонатна твердість води дорівнює різниці між загальною і карбонатною твердістю*:* вона показує частку кальцію і маґнію, яка відповідає аніонам інших кислот. Тимчасова твердість, як і карбонатна, зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатних йонів. Вона характеризує ту частку катіонів кальцію і маґнію, яку можна перевести в нерозчинні карбонати за рахунок руйнування гідрокарбонатних йонів при кип'ятінні води:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3 + H_2O. \qquad (4.27)$$

Внаслідок цієї реакції утворюються карбонати, які мають властивість розчинятися, тому в розчині залишається деяка кількість йонів Ca^{2+} і Mg^{2+}, що перебувають у рівновазі з осадом. Ця кількість йонів кальцію і маґнію і некарбонатна твердість води характеризують величину *постійної твердості.*

Таким чином, між різними видами твердості.існують такі співвідношення:

1) Загальна твердість = карбонатна твердість + некарбонатна твердість.

2) Загальна твердість = тимчасова твердість + постійна твердість.

Зазвичай при проведенні аналізу води визначають загальну твердість. Дуже легко знайти тимчасову твердість, визначаючи вміст йонів кальцію і маґнію після кип'ятіння води і віднімаючи отриманий результат від величини загальної твердості. Карбонатна, некарбонатна і постійна твердість можуть бути знайдені розрахунковим способом.

Визначення загальної твердості. Об'ємне або трилонометричне визначення загальної твердості базується на тому,

що трилон Б у водному середовищі при pH 8–10 утворює з йонами кальцію і маґнію стійкі комплексні сполуки.

Реактиви, які використовуються:

1) 0,025 н (чи 0,05 н) розчин трилону Б;
2) аміачний буферний розчин;
3) еріохромчорний Т, індикатор.

Хід визначення. У колбу для титрування місткістю 200 $см^3$ вміщують необхідний об'єм досліджуваної води, розбавляють її до 100 $см^3$ дистильованою водою, додають 5 $см^3$ буферного розчину і таку саму кількість індикатору, в результаті цього розчин приймає виразний винно-червоний колір. Потім титрують, постійно перемішуючи розчин у колбі, до переходу кольору винно-червоного до чисто синього. Для точного визначення точки еквівалентності зручно використовувати “свідка”, тобто дещо перетитрований розчин. Порівнюючи колір досліджуваного розчину з кольором “свідка”, знаходять кількість розчину трилону, який іде на титрування.

Сумарний вміст йонів кальцію і маґнію *x*, тобто твердість води в ммоль/$дм^3$ розраховують за формулою

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{H \cdot V_1 \cdot 1000}}{\mathbf{V_2}}, \qquad (4.28)$$

де V_1– об’єм розчину трилону Б, використаного на титрування, $см^3$; *H* – нормальність трилону; V_2 – об'єм води, взятої для визначення, $см^3$.

Визначення тимчасової твердості. Пробу води об'ємом 50–100 $см^3$ вміщують у термостійку конічну колбу об'ємом 250–300 $см^3$ і кип'ятять 45 хв обережно, щоб не було розбризкування розчину. Охолоджують вміст колби і титрують Ca^{2+} і Mg^{2+}, що залишилися в розчині так, як описано вище. Відмітивши об’єм розчину трилону, використаного на титрування, розраховують за наведеною вище формулою вміст йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} в пробі, який відповідає постійній (некарбонатній, неліквідовній) твердості.. Тимчасову (карбонатну, ліквідовну) твердість знаходять за різницею між загальною твердістю і величиною постійної твердості, яку отримали.

4.5.8 Визначення сухого залишку

Загальні відомості. Як відомо, у водах у природних умовах містяться розчинені органічні та мінеральні сполуки і завислі речовини.Завислі речовини відокремлюються від розчинених відстоюванням, фільтруванням або центрифугуванням. Кількість завислих речовин визначають шляхом фільтрування та висушування осаду на фільтрувальному папері, до сталої маси при 105°С.

При випарюванні води розчинені в ній речовини випадають в осад, або руйнуються і частково або повністю випаровуються. Кількість (вагова) утвореного сухого залишку пов'язана з мінералізацією води і залежить як від вмісту розчинених неорганічних і органічних речовин, так і від форми, в якій вони містяться у розчині.

Визначення сухого залишку має велике практичне значення. За його величиною можна визначити загальну мінералізацію води, оцінити вміст розчинених органічних речовин.

Сухий залишок досить точно визначається ваговим методом, проте, його величина не збігається з сумарним вмістом йонів, визначених при аналізі. Це зумовлено наявністю у воді розчинених речовин, які не визначаються при аналізі, а також хімічними змінами сольової частини осаду при випарюванні води. Так, при випарюванні руйнуються гідрокарбонати, відбувається гідроліз солей Ca і Mg, не повністю випаровується кристалізаційна вода, що входить до складу сульфатних солей. Тому в ході визначення сухого залишку до води, що аналізується, додають соду, яка переводить розчинні солі в карбонати, що в свою чергу дозволяє зневоднити осад. Сухий залишок поверхневих вод звичайно дещо перевищує суму мінеральних речовин, визначених хімічним аналізом. Проте, якщо його величина, знайдена при аналізі води з незначним вмістом органічних речовин, перевищує на 5 % суму йонів, визначену аналітично, це означає, що при аналізі води допущені помилки.

Хід визначення. Фарфорову чашку, призначену для випаровування досліджуваної проби, висушують при 105–110°C до сталої маси. Потім вносять соду (Na_2CO_3) в кількості, яка перевищує передбачений вміст розчинених солей у досліджуваному об'ємі проби приблизно в 2–3 рази (кількість розчинених солей попередньо підраховують після визначення основного хімічного складу досліджуваної проби води).

Чашку з карбонатом натрію зважують і додають у неї досліджувану воду. Об'єм води вибирають так, щоб маса утвореного сухого залишку становила 50–500 мг. Поміщують чашку з водою на водяну баню і випаровують досуха. Витирають чашку з осадом фільтрувальним папером, ставлять у сушильну шафу і висушують при температурі 150–180°C протягом 2–3 год до сталої маси.

Величину сухого залишку *x* (мг/дм^3) розраховують за формулою

$$x = \frac{(a-b)\cdot 1000}{V}, \qquad (4.29)$$

де *a* – маса чашки із сухим залишком, мг; *b* – маса чашки з содою, мг; *V* – об’єм води, взятий для визначення сухого залишку.

5. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ І КОНТРОЛЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ВОДИ

5.1 Концентрація розчинів

У гідрохімії поширеним є термін *мінералізація* води, під яким розуміють суму всіх знайдених при аналізі мінеральних речовин. В океанології замість мінералізації використовується термін *солоність.*

Крім мінералізації, існує ще близьке до неї поняття суми йонів ($\sum_i$), тобто сума всіх видів йонів в мг/дм^3, концентрація яких перевищує 0,1 мг/дм^3.

У гідрохімічній практиці для вираження результатів аналізу проб води використовуються різні способи:

1) головні йони при загальній мінералізації води понад 1 г/дм^3 звичайно виражаються в % (чи г/кг);

2) розчинені гази (O_2, N_2, CO_2, H_2S, CH_4 та інші) – кількість міліграмів, розчинених в 1 дм^3 води (мг/дм);

3) біогенні елементи (сполуки азоту, фосфору і кремнію) – кількістю міліграмів, які містяться в 1 дм^3 води (мг/дм^3), а інколи і в мікрограмах на 1 дм^3 води (мкг/дм^3); в океанологічній практиці – в мкг чи мк молях індивідуального елемента, що міститься в 1 дм^3 води;

4) мікроелементи – в мг/дм^3 чи мкг/дм^3, або у вигляді степеневого виразу, наприклад, 4 10^{-8} г/дм^3.

Для вираження концентрації розчинів існує кілька способів:

1) масова концентрація – відношення маси якогось певного компонента, який міститься в розчині, до загального об'єму розчину. Вона виражається в г/дм^3, мг/дм^3 чи в кратних їм одиницях;

2) молярна концентрація, чи молярність – відношення кількості речовини, яка міститься в розчині, до об'єму розчину. Приклади молярної концентрації С (х): С(HCl) = 0,1 моль/дм^3; С (NH_4^+)= 0,2 моль/дм^3. Це поняття використовують замість раніше використовуваних грам-молекулярна, грам-йонна;

3) молярна концентрація, чи моляльність – відношення кількості речовини, яка міститься в розчині, до маси розчинника, наприклад (H_2SO_4/H_2O) = 0,1 моль/кг;

4) молярна концентрація еквівалента – відношення кількості речовини еквівалента, який міститься в розчині, до загального об'єму розчину. У деяких реакціях, зокрема нейтралізації, окиснення – відновлення та йонообміну, бере участь не ціла частинка Х, а лише її частина, яка називається еквівалентом. Еквівалентом є 1/Z частини частинки. При Z=1 еквівалент ідентичний самій частинці. Приклади,

коли вказуються еквіваленти концентрації C(1/Z) X, де Z – число чи фактор еквівалентності:

$C(1/2\ H_2SO_4)$ = 0,1 моль/дм^3; (5.1)

$C\ (1/5\ KMnO_4)$ = 0,1 моль/дм^3 (замість 0,1 N) . (5.2)

Ці поняття використовують замість раніше використовуваних грам-еквівалентна концентрація, нормальність чи нормальна концентрація.

При визначенні понять молярна концентрація, мольна концентрація, моляльна концентрація еквівалента використано вираз “кількість речовини”. Кількість речовини це основна величина, яка характеризує розмір порції речовини чисельністю частинок, що в ній міститься. Останні можуть бути атомами, молекулами, іонами, електронами, еквівалентами. Одиницею кількості речовини є моль.

Молярна маса речовини чисельно дорівнює попередньому грам-моль, наприклад, M(Ca) – 40,08 г/моль, M(HCl) = 35,4 г/моль.

Молярна маса еквівалента M (1/ Zx) - це відношення молярної маси, віднесеної до частинок x, тобто до числа еквівалентності (атомної маси)

$$M(1/Z)x = M(x)/Z. \quad (5.3)$$

Числове значення молярної маси еквівалента дорівнює числовому значенню раніше використовуваного грам-еквівалента. Наприклад, M(HCl) = 34,461 г/моль, $M(1/2\ H_2CO_4)$ = 45,019 г/моль.

Приклади розрахунку концентрацій. Розрахувати молярну концентрацію розчину, отриманого розчиненням 5,85 г NaCl в 1 дм^3 води:

$$\mathrm{C(NaCl)} = \frac{5{,}85\ \text{г}}{58{,}5\ (\text{г/моль})\cdot 1\text{дм}^3} = 0{,}1\ \text{моль/дм}^3 \quad (5.4)$$

5.2. Способи вираження експериментальних результатів

Після відбору проби води і виконання аналізу складається таблиця, в яку, крім результатів хімічного аналізу, необхідно вміщувати такі відомості: 1) об'єкт і його місце знаходження; 2) дата відбору проб води (рік, місяць, число). Результати аналізу заносяться в таблицю в трьох формах: в міліграмах (чи грамах / на дм^3), в мілімолях кількості речовини еквівалента на дм^3 і у відсотках кількості речовини еквівалента. У гідрохімічній практиці важливо вміти зробити перерахунок результатів проб води з однієї форми виразу в іншу. Для

переходу від масової концентрації до молярної маси еквівалентів необхідно числове значення молярної маси еквівалента поділити на молярну концентрацію еквівалента. Наприклад, масовій концентрації HCO_3 0,145 г/дм^3 відповідає молярна концентрація еквівалента (число еквівалентності):

$C(HCO_3) = 0{,}145/61{,}018 = 2{,}38 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3, чи 2,38 ммоль/дм^3.

Еквівалентна форма вираження результатів аналізу має особливе значення в гідрохімічній практиці і її використання не виключає одночасного використання інших форм. При використанні еквівалентної форми всі речовини виражені в тих хімічно рівноцінних одиницях, пропорційно яким вони вступають між собою в реакцію та зв'язані в солях, перебуваючи в твердому стані.

При вивченні природних вод, особливо при порівнянні вод різної мінералізації, важливо знати співвідношення між йонами, для чого дуже зручно використовувати відносний вміст кількості речовини еквівалентів (КРЕ) від загальної суми йонів у даній воді. При цьому сума аніонів і катіонів береться за 100 %. Відповідно відносний еквівалентний вміст будь-якого з йонів визначається виразом

$$КРЕ_а = (а \cdot 100) \ / \sum_а; \quad КРЕ_к = (к \cdot 100) \ / \sum_к. \qquad (5.5)$$

де *а* – вміст аніона, ммоль/дм^3; *к* – вміст катіона, ммоль/дм^3.

Еквівалентна форма дає можливість розраховувати деякі головні йони, не виконуючи безпосередньо аналітичного визначення. Так, якщо не вимагається роздільного визначення Na+K, то часто застосовують розрахунок їх суми (Na+K) за різницею сум еквівалентів. Очевидно, що сума еквівалентів (Na+K) буде дорівнювати різниці еквівалентів, а саме:

$$(Na+K) = (HCO_3 + SO_4 + Cl) - (Ca+Mg). \qquad (5.6)$$

Звичайно, дане визначення найменш точне, оскільки воно включає всю суму похибок, які накопичуються при окремих визначеннях інших йонів. Для переведення молярної концентрації еквівалентів (ммоль Na+K) в масову концентрацію в мг/дм , помножують на емпіричний коефіцієнт, який дорівнює для прісних вод 25, а для мінералізованих 24.

Точність аналізу води звичайно не перевищує 1 % і тому достатньо обмежитись трьома значущими цифрами.

У таблиці обов'язково має бути сума йонів, яка характеризує мінералізацію води. Корисно навести величину сухого залишку, якщо він визначався аналітичним шляхом. Йони раціональніше

розміщувати в такому порядку.

Аніони розміщують за порядком їх хімічної активності. Щодо катіонів цього правила не дотримано, оскільки більш активний кальцій стоїть після маґнію. Таке розміщення йонів зручне для комбінування при перерахуванні хімічного складу води з йонної форми в еквівалентну. Об'єднуючи еквівалентні кількості катіонів і аніонів в тому порядку, в якому вони розміщені, отримаємо сольовий склад води.

Формула Курлова. Для наочного зображення даних хімічного складу природних вод використовується формула Курлова. Формула є псевдодробом, у чисельнику якого зліва направо записуються аніони (у відсотках кількості речовини еквівалента) в порядку зменшення. У знаменнику таким же способом записуються катіони. Кількість катіонів і аніонів округлюється до цілих чисел. Зліва від дробу записується значення загальної мінералізації води в г/дм^3 (табл. 5.1). Справа від дробу інколи записується значення температури води (°С).

Таблиця 5.1. **Приклад розрахунку формули Курлова для річкових вод**

Річка	**р. Дніпро-м. Канів**			**р. Сів. Донець-с. Кружилівка**		
Йони	**мг/л**	**Кількість речовини еквівалента**		**мг/дм^3**	**Кількість речовини еквівалента**	
		ммоль/дм^3	**%**		**ммоль/дм^3**	**%**
Катіони						
$Na^+ + K^+$	13,6	0,55	16	186	7,47	43
Mg^{2+}	12,3	1,01	28	34	2,80	16
Ca^{2+}	40,2	2,0	56	144	7,19	41
$\sum_K$	66,1	3,56	100	364	17,46	100
Аніони						
Cl^-	22,1	0,62	17	275	7,76	45
SO_4^{2-}	18,4	0,38	11	270	5,62	32
HCO_3^-	156,	2,56	72	249	4,08	23
$\sum_A$	196,	3,56	100	794	17,46	100
Сума йонів (мінералі-зація)	263			1158		

Формула Курлова

$$0{,}26\frac{HCO_3 72 ClSO_4 11}{Ca56Mg28(Na+K)16}\quad 1{,}16\frac{Cl45SO_4 32HCO_3 23}{(Na+K)43Ca41Mg16} \qquad (5.7)$$

При складанні хімічної назви води необхідно дотримуватися правила мови, згідно з яким основний прикметник пишеться повністю, а прикметник, який вказує на другорядну властивість предмету, подається скорочено. Якщо в хімічному складі води переважають аніони хлоридний і сульфатний, причому сульфатного більше, ніж хлоридного, то воду треба називати хлоридно-сульфатною, а не сульфатно-хлоридною.

У формулі Курлова не існує загальноприйнятого принципу виділення головних йонів. Найчастіше для мінеральних вод як межу беруть 20 %, а для прісних – 25 %. У гідрохімічній практиці до головних відносять ті йони, вміст яких дорівнює чи більший 25 % кількості речовини еквівалента.

Існує кілька десятків класифікацій хімічного складу природних вод, які ґрунтуються на різних принципах і мають різне практичне використання та значення.

Для поверхневих вод найбільш придатною є класифікація О. О. Апекіна. В основу класифікації покладено два принципи: переважаючих йонів і співвідношень між йонами. Переважаючими вважаються йони з найбільшим відносним вмістом у відсотках при перерахунку на кількість речовин еквівалента.

Усі природні води за переважаючим аніоном поділяються на 3 класи: 1) клас гідрокарбонатних вод; 2) клас сульфатних вод; 3) клас хлоридних вод. Виділені 3 класи одразу в загальних рисах характеризують хімічний склад води. До гідрокарбонатного класу належить більша частина маломінералізованих вод річок, озер і деяких підземних вод. До класу хлоридних вод належать переважно високомінералізовані води океану, морів, солоних озер, підземні води закритих структур. Води сульфатного класу за розповсюдженням і мінералізацією є проміжними між гідрокарбонатними і хлоридними водами. Генетично вони зв'язані з різними осадовими породами.

Кожний клас за цією класифікацією поділяється за переважаючим катіоном на 3 групи вод: кальцієву, магнієву і натрієву. Кожна група в свою чергу розділена на 4 типи вод, які визначаються співвідношенням між йонами в еквівалентах.

Перший тип характеризується співвідношенням $HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$. Води цього типу є лужними, м'якими, утворюються при розчиненні продуктів вивітрювання вивержених порід, які містять значну кількість натрію і калію. Вони також можуть утворюватись за рахунок обмінних реакцій між кальцієм вод і натрієм у вбирному комплексі порід. Води першого типу найчастіше маломінералізовані, але в безстічних озерах можуть мати і дуже високу мінералізацію.

Другий тип характеризується співвідношенням

$$HCO_3^- < Ca^{2+} + Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2-}$$

Води цього типу зв'язані з різними осадовими породами і продуктами вивітрювання корінних порід. До цього типу належать більшість вод рік, озер і підземних вод малої та помірної мінералізації.

Третій тип характеризується співвідношенням $HCO_3^- = O$, тобто води цього типу кислі. Тому до класу гідрокарбонатних вод цей тип не входить, і його води містяться тільки в сульфатному і хлоридному класах у групах Ca і Mg, де немає першого типу. До четвертого типу належать води рудні, болотні, вулканічні, а також води сильно забруднені промисловими стічними водами.

Для позначення класів, груп і типів у цій класифікації існують символи. Клас позначається символом відповідного аніона: C - HCO_3^-, S - SO_4^{2-}, Cl - Cl^-, група – символом катіона: Na, Ca, Mg; тип – римською цифрою. Символи пишуться таким чином: C_{II}^{Ca} (гідрокарбонатний клас, група кальцієва, тип другий); S_{II}^{Na} (сульфатний клас, група натрієва, тип другий); для більш різноманітного складу – $ClS_{III}^{Na,Mg}$ (сульфатно-хлоридний клас, група натрієва тип третій). Другий аніон чи катіон вводиться в індекс в тому випадку, якщо його вміст лише небагато (в межах 5 % в перерахунку на кількість речовини еквівалента) поступається першому йону.

Крім того, до індексу додаються значення мінералізації (внизу, з точністю до 0,1 г/дм^3) і загальної твердості (зверху, з точністю до цілих одиниць речовини еквівалента в ммолях/дм^3), наприклад $\mathbf{C_{II0,4}^{Ca6}}$ (клас гідрокарбонатний, група кальцієва, тип другий, мінералізація 0,4 г/дм^3, твердість 6 ммоль/дм^3 кількості речовини еквівалента). Коротко цю воду можна назвати так: гідрокарбонатна кальцієва другого типу.

Якщо розглянути наш приклад з табл. 5.1, то за О.О. Алекіним ці води можна класифікувати таким чином:

р. Дніпро (м. Канів) – $\mathbf{C_{I0,3}^{Ca}}$ (гідрокарбонатний клас, група кальцієва, тип перший, мінералізація 0,3 г/дм^3);

р. Сіверський Донець (с. Кружилівка) – $\mathbf{Cl_{III1,2}^{Na+K}}$ (хлоридний клас, група натрієво-калієва, тип третій, мінералізація 1,2 г/дм^3).

Інколи виникає потреба обчислити йонний стік в даному створі річки *(R_i)* за концентрацією йонів і витратами води. Методика таких розрахунків описана в літературі, ми ж відзначимо її суть. Йонний стік – це кількість розчинених хімічних речовин, яка виноситься з певним об'ємом води за деякий проміжок часу. Тому він обчислюється таким чином (виражений у тоннах):

$$R_i = C \cdot W, \qquad (5.8)$$

де C – концентрація йона у воді, мг/дм^3; W – об'єм водного стоку, м^3 чи км^3.

5.3. Контроль результатів хімічного аналізу води

Здійснюється загальний контроль за еквівалентним вмістом йонів (за умови експериментального визначення всіх головних катіонів і аніонів, в тому числі натрію і калію). Для цього додають вміст аніонів і катіонів (ммоль/дм^3) і вираховують похибку аналізу (x) за формулою

$$x = (A - K) / (A + K), \quad (5.9)$$

A і K суми аніонів і катіонів відповідно, ммоль/дм^3. Ця похибка для вод різної мінералізації не повинна перевищувати значень, наведених у табл. 5.2.

Загальний контроль за сухим залишком. При випаровуванні води речовини, розчинені в ній (крім газів), утворюють сухий залишок. При цьому гідрокарбонати розкладаються:

$$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O. \quad (5.10)$$

Таблиця 5.2. **Допустима похибка хімічного аналізу за різної мінералізації води**

Мінералізація, ммоль/дм^3	Похибка, %
>15	2
5–15	2–5
3–5	5–10

Через це у вигляді діоксиду вуглецю і води втрачається приблизно половина їх масової кількості. Тому сухий залишок має чисельно дорівнювати сумі масових кількостей усіх розчинених твердих речовин, причому кількість гідрокарбонатних йонів у цьому випадку зменшується вдвічі.

Внаслідок того, що природні води містять розчинені органічні речовини, розрахований сухий залишок завжди менший знайденого експериментально.

Допустиме розходження в масі розрахованого та експериментального сухих залишків для вод, окиснюваність яких менша за 5 мг О/дм^3, не повинне перевищувати значень, наведених у табл. 5.3.

Розраховуючи сухий залишок за даними аналізу, треба включати до його величини вміст кремнієвої кислоти у мг SiO_2 в 1 дм^3 води.

Таблиця 5.3. **Допустиме розходження в масі розрахованого та експериментального значень сухого залишку для вод, окиснюваність яких менша за 5 мг О/дм^3**

Розрахований сухий залишок, мг/дм^3	Розходження у масі розрахованого та експериментального сухих
100	30 мг/дм^3
100–500	50 мг/ дм^3
500–5000	10 %
5000–10000	5–10%

Частковий контроль аналізу за результатами окремих визначень. Так, якщо у воді знайдено CO_3^{2-}-йони, то pH води не може бути менше 8,1–8,2. Смакові якості води починають виявлятися при вмісті аніонів сильних кислот (наприклад, Cl^-) близько 10–15 ммоль/ дм^3; помітне забарвлення води мають при значному вмісті органічних речовин (окиснюваність >10 мгО/ дм^3) тощо.

5.4. Мінералізація води

Міінералізація води – сума всіх визначених при аналізі мінеральних речовин у мг/дм^3, г/дм^3 (або г/кг – ‰, якщо сума більша за 1000 мг/дм^3), які містяться у воді.

В океанологічній практиці замість мінералізації використовують поняття солоність води (визначають у проміле – ‰).

Сума йонів – близьке до мінералізації поняття – сума всіх видів йонів у мг/дм^3 або г/дм^3, концентрація яких більша за 0,1 мг/дм^3.

Сухий залишок – загальна маса речовини, отримана після випаровування фільтрованої води і подальшого висушування осаду і прожарюванні при температурі 105°С до постійної маси (мг/дм^3, ‰). Використовується в практиці водопостачання.

Головні йони (макрокомпоненти) – це основні розчинені речовини, що зумовлюють хімічний склад природних вод. До головних йонів, що містяться у природних водах, належать аніони (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}) та катіони (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}).

Вміст хлоридних, сульфатних, гідрокарбонатних солей натрію, маґнію і кальцію становить у прісних водах 90-95 %, а у високомінералізованих – понад 99 % всіх солей. Тому їх ще називають макрокомпонентами. Головні йони зумовлюють хімічний тип вод,

У маломінералізованих водах переважають йони HCO_3^- і Ca^{2+}, у високомінералізованих – Cl^- і Na^+, йони Mg^{2+} мають проміжне положення між Na^+ і Ca^{2+}, подібно до йонів SO_4^{2-} – між HCO_3^- і Cl^-.

Прісні води – природні води з мінералізацією до 1 ‰ (до 1 г/дм^3 або 1000 мг/дм^3). В багатьох країнах це є межою мінералізації води, яка застосовується для питного водопостачання.

У табл. 5.4 наведено класифікація природних вод за ступенем мінералізації.

Таблиця 5.4. **Класифікація природних вод за ступенем мінералізації**

Води	**Мінералізація води, г/дм^3**	**Автор класифікації**
Прісні	< 1,0	В.І. Вернадський (1933-1936)
Солонуваті	1,0 - 10,0	
Солоні	10,0-50,0	
Розсоли	> 50,0	
Прісні	<1,0	О.О. Алекін (1970)
Солонуваті	1,0-25,0	
Морської солоності	25,0-50,0	
Розсоли	>50,0	
Прісні	<1,0	Комісія ЮНЕСКО з використання солоних вод
Мінералізовані	1,0-3,0	
Слабосолоні	3,0-10,0	
Середньосолоні	10,0-35,0	
Океанічні	35,0	
Розсоли	>35,0	
Дуже прісні	< 0,1	В.К. Хільчевський (2003)
Помірно прісні	0,1-0,5	
Прісні з підвищеною мінералізацією	0,5-1,0	
Слабосолоні	1,0-3,0	
Середьосолоні	3,0-15,0	
Солоні	15,0-35,0	
Сильносолоні	35,0-50,0	
Розсоли	> 50,0	

Частина ІІ

ОЦІНКА ЯКОСТІ ВОДИ ДЛЯ ...……...РЕКРЕАЦІЙНИХ ЦІЛЕЙ……

6. ОЦІНКА ЯКОСТІ РЕКРЕАЦІЙНОГО ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

6.1. Якість води і рекреаційне водокористування

Рекреаційне водокористування – це використання акваторії та узбережжя водних об’єктів в рекреаційних цілях, включаючи плавання, відпочинок, релаксацію, фізичні вправи і естетичне задоволення. Воно має значні переваги для відновлення здоров'я людини. Це також приносить значну економічну вигоду на місцевому, регіональному та національному рівнях від туризму. Однак рекреаційне водне середовище містить і потенційні небезпеки, про які необхідно пам’ятати, піклуючись про здоров’я людини.

Під прибережними і прісноводними рекреаційними водними середовищами, згідно з рекомендаціями ВООЗ, розуміють прибережні, гирлові або прісноводні райони водних об’єктів, в яких будь-який тип рекреаційного водокористування здійснюється значною кількістю користувачів. Термін «прибережні» застосовується в значенні «прибережні морські». Спорадичне, але значне використання в рекреаційних цілях, також може мати місце на водних об’єктах, які зазвичай не вважаються місцями відпочинку; наприклад, спортивні змагання на річках або навіть каналах.

Якість води і рекреаційне водокористування. Важливим визначальним чинником використання водних об’єктів для рекреації є якість води. Особливої уваги потребує біологічний (мікробіологічний) блок показників якості води, оскільки до нього належать патогенні мікроорганізми – збудники захворювань.

Добра якість води збільшує задоволення і ефект для здоров’я, які отримує рекреант. Але особливістю цього чинника є те, що людина не завжди усвідомлює низьку якість води або пов'язані з нею ризики. В першу чергу це пов'язано із затримкою хронічних впливів на здоров'я і труднощами в сприйнятті присутності забруднювальних речовин. Людина не може враховувати низький рівень якості води в своєму сприйнятті загального рекреаційного досвіду до тих пір, поки не виникне відчутний негативний результат, пов'язаний з якістю води, такий, наприклад, як захворювання системи травлення. Тому відповідні служби мають здійснювати постійний моніторинг водних об’єктів, задіяних в рекреації.

Варто також усвідомлювати, що рекреаційні водні об'єкти – це екосистеми, які підтримують цілу низку водяних організмів, включаючи риб і молюсків, комах і птахів. Деякі з цих організмів можуть спричиняти незручності, викликати травми (наприклад,

медузи) або нести інші небезпеки для здоров'я людини (наприклад, пташині екскременти). Тому заходи із захисту здоров'я людини повинні бути збалансованими з екологічними цілями захисту водних екосистем.

Всесвітня організація охорони здоров’я (ВООЗ) приділяє значну увагу якості рекреаційної води, розробляючи відповідні документи (огляди, вказівки, рекомендації), які слугують орієнтиром для національних органів, що займаються питаннями рекреації на водних об’єктах. В Європейському Союзі діє «Директива щодо управління якістю води для купання» (2006/7/ЕС) від 15 лютого 2006 р.

Варто відзначити, що в Україні відсутні окремі нормативні документи щодо якості рекреаційної води, або ж води водних об’єктів для купання. На даному етапі це питання вирішується у складі більш загальних нормативних вимог.

Вчені вивчають вплив якості води на рекреаційне водокористування. Дослідження стосуються рибної ловлі, відвідування пляжів, катання на човнах та інших видів водного спорту, мандрівок внутрішніми водними шляхами, розважальних заходів, пов’язаних з водою. Висновки цих досліджень достатньо зрозумілі – добра якість води збільшує привабливість всіх видів рекреаційного водокористування, задоволення та користь для здоров’я, які рекреанти отримують від обраної ними діяльності.

Водночас, відзначається, що забруднення води (особливо шкідливими мікроорганізмами) та евтрофікація водних об’єктів може значно знизити потребу у рекреації. Звертається увага на якість води як предиктор шлунково-кишкових захворювань після попадання води в організм людини під час відпочинку.

Негативним явищем для водної рекреації, як і для екологічного стану водного об’єкта, є цвітіння водоростей. Рекреанти з меншою ймовірністю будуть плавати, кататися на човнах і ловити рибу під час цвітіння водоростей через ризики для здоров'я, несприятливий зовнішній вигляд водного об’єкта і неприємні запахи. В свою чергу, це може мати значні економічні наслідки. Як відзначає В. Додс (2015), в США передбачувані збитки, пов'язані із закриттям рекреаційних зон через гіперевтрофні умови на водних об’єктах, становлять від 182 до 589 млн доларів на рік.

Частка питної води або води для господарсько-питних потреб, що використовується у міжнародній сфері розміщення туристів (готелі, кемпінги, санаторії), в переважній більшості країн становить менше 1% від обсягу водних ресурсів, що використовуються в цілому на національному рівні. Хоча в окремих острівних країнах цей показник може сягати й помітних значень

(Барбадос – 2,6 %; Кіпр – 4,8 %; Мальта – 7,3 %), що вказує на можливість водних конфліктів між користувачами у зв'язку з великою кількістю туристів, оскільки острови мають обмежені водні ресурси

6.2. Рекомендації ВООЗ щодо якості рекреаційної води

У 2021 р. Всесвітня організація охорони здоров'я опублікувала «Рекомендації щодо якості рекреаційної води: Том 1. Прибережні і прісні води», які вийшли на заміну подібного документу, прийнятого у 2003 р. та доповнень до нього 2009 р. Відзначається, що рекомендації необхідно застосовувати поряд із дотриманням заходів з профілактики COVID-19. Зазначимо також, що у цьому документі не вся термінологія співпадає з термінами, прийнятими в українському рекреаційному наративі.

Загальні положення рекомендацій ВООЗ щодо якості рекреаційної води. Рекомендації ВООЗ направлені на охорону здоров'я населення через безпечне управління якістю води для рекреаційних цілей, зокрема:

• встановлення національних цільових показників здоров'я для рекреаційних вод, до яких відносяться: вміст мікробів (від фекального забруднення); ціанотоксини (від шкідливого цвітіння водоростей); якщо необхідно – інші мікробні небезпеки, пляжний пісок і хімічні речовини;

• розроблення і впровадження планів безпеки рекреаційної води (ПБРВ) для пріоритетних місць купання;

• здійснення постійного нагляду та інформування про ризики захворювань, пов'язаних з рекреаційною водою і своєчасне надання громадськості інформації про ризики для здоров'я.

Рекомендації ВООЗ призначені для організацій, які відповідають за безпеку рекреаційної води на кількох рівнях. В першу чергу, це національні та місцеві агентства, що займаються рекреаційним використанням води, такі, як органи охорони здоров'я, охорони довкілля та управління природними ресурсами, які несуть відповідальність за безпечність навколишнього середовища. Також вони зорієнтовані на власників або постачальників послуг на рекреаційних водах, які можуть мати юридичні зобов'язання щодо дотримання належної безпеки акваторії та пляжів.

Рекомендації мають логічну і розгалужену структуру з дев'яти розділів: 1) вступ; 2) цільові показники, пов'язані зі здоров'ям; 3) планування безпеки рекреаційної води; 4) забруднення фекаліями; 5) шкідливе цвітіння водоростей; 6) інші мікробні небезпеки; 7) пляжний пісок; 8) хімічні речовини; 9) естетика та незручності.

У рекреаційному водному середовищі відбувається багато різних видів відпочинку, спорту і дозвілля. При цьому, виділяються дії рекреантів, які відбуваються:

• за прямого контакту з водою;
• на пляжному піску;
• біля урізу води.

Рекомендації ВООЗ розроблено для всіх видів рекреаційних дій, включаючи прямий контакт з водою, вдихання морських бризок і відпочинок на території пляжу.

Виділяються наступні типи користувачів рекреаційним водним середовищем: постійні (місцеві мешканці); сезонні або спорадичні (туристи, рибалки); спеціалізовані (спортсмени: плавці, аквалангісти, серфінгісти, човнярі та ін.) – табл. 6.1.

Таблиця 6.1. **Характеристика типів користувачів рекреаційним водним середовищем**

Типи користувачів рекреаційним водним середовищем		
Постійні	Сезонні або спорадичні	Спеціалізовані
Місцеві жителі	Туристи, рибалки	Спортсмени: плавці, аквалангісти, серфінгісти, човнярі та ін.

Таблиця 6.2. **Характеристика груп людей, які особливо сприйнятливі до небезпеки зараження у рекреаційному водному середовищі**

Особливо сприйнятливі групи людей до зараження у рекреаційному водному середовищі		
Діти	Люди похилого віку і люди з ослабленим імунітетом	Люди з обмеженими можливостями
Можуть піддаватися більшому ризику зараження через небажання дотримуватися формальних правил безпеки і гігієни. Вони також можуть довше гратися у воді і з більшою ймовірністю проковтнути певну кількість води	Більш сприйнятливі до дії патогенних організмів, а тому піддаються більшому ризику несприятливих наслідків для здоров'я від мікробного зараження води. З іншого боку, люди похилого віку, ймовірно, будуть менше ковтати води під час плавання і з більшою ймовірністю будуть дотримуватися правил і попереджень про якість води	Мають нижчу спритність і витривалість, що може обмежувати їхню здатність відновлюватися після проблем, що виникають при зараженні на воді

Нормативні значення якості води запроваджуються для населення в цілому, незалежно від визначених типів користувачів рекреаційним водним середовищем.

ВООЗ також звертає увагу на небезпеки для особливо сприйнятливих людей і груп (табл. 6.2). Так, діти ковтають більше води, ніж дорослі під час відпочинку в результаті активнішої поведінки та тривалішого перебування у воді.

Дослідження свідчать, що діти (6–12 років) ковтають у середньому 36 мл води за одне плавання, тоді як дорослі у віці ≥ 35 років ковтають 9 мл води за одне плавання.

Шляхи впливу на людину інфекційних і токсичних агентів, що знаходяться у воді, залежать від ступеня контакту з водою (табл. 6.3).

Таблиця 6.3. **Характеристика ступеню контакту людини з водою в рекреаційному водному середовищі**

Ступінь контакту з водою в рекреаційному водному середовищі		
Відсутність контакту	Випадковий контакт	Контакт всього тіла
Рекреаційна діяльність, при якій зазвичай немає контакту людини з водою або коли вода є вторинною по відношенню до отримання задоволення від рекреації (наприклад, сонячні ванни на пляжі з контактом з пляжним піском і вдиханням морських бризок)	Рекреаційна діяльність, при якій регулярно змочуються тільки кінцівки людини, а більший контакт (включаючи ковтання води) не є звичним (наприклад, катання на човні, риболовля, перехід вбрід)	Рекреаційна діяльність, при якій все тіло людини знаходиться у воді або змочується бризками, і, ймовірно, деяка кількість води може бути проковтнута (наприклад, плавання, дайвінг, серфінг, вітрильний спорт, кайтбординг, веслування на байдарках і каное)

У рекомендаціях ВООЗ виділяються основні цільові показники стосовно якості рекреаційної води, пов'язані з несприятливими наслідками для здоров'я людини через: фекальне забруднення водного об’єкта (глава 4 рекомендацій ВООЗ) – основними індикаторами є кишкові ентерококи й кишкова паличка; шкідливе цвітіння водоростей або ціанобактерій (глава 5) – небезпечні токсини.

До небезпек, які можуть мати місцеве або сезонне значення, відносяться: інші мікробні небезпеки (глава 6) – аеромонади, лептоспіри тощо; забруднення пляжного піску (глава 7) – кишкові ентерококи, кишкова паличка, бактеріофаги, клостридії. До потенційних джерел хімічної небезпеки (глава 8) відносяться: берегові і морські промислові скиди і розливи; скидання господарсько-побутових стічних вод; скиди вод із забруднених

ділянок; місцеве використання моторизованих суден; станції прийому нафти; пестициди; відходи видобутку копалин; хімічні речовини, що зустрічаються в природі, включаючи токсини водоростей.

Питання естетики і можливих незручностей важливі в сприйнятті людиною рекреаційної акваторії та території пляжу. Опитування рекреантів про бажані характеристики морського курорту показують, що вибір місця залежить від чистоти пляжного піску і води без сміття. Основна естетична проблема – явне забруднення водного об’єкта, висока каламутність води, піна або запах. Інші проблеми, пов'язані зі здоров'ям, включають наявність: медуз; комах; диких птахів; собак; черепашок; устриць. Всі ці питання відносяться до природних екосистем, для яких заходи захисту повинні розглядатися поряд з естетичними проблемами людини і можливими незручностями.

В цілому, рекомендації ВООЗ мають значний обсяг і вимагають окремого опрацювання. Для застосування запропонованих принципів у місцевих умовах слід враховувати соціальні, культурні, екологічні та економічні особливості країни та специфіку рекреаційного водного об'єкта.

6.3. Плани безпеки рекреаційної води

Значна увага в рекомендаціях ВООЗ приділяється розробці та реалізації планів безпеки рекреаційної води – Recreational water safety planning (RWSP). Плани безпеки рекреаційної води (ПБРВ) забезпечують цілісний і практичний підхід до оцінювання і управління ризиками, пов'язаними з використанням води в рекреаційних цілях. Структура і функції ПБРВ ґрунтуються на цілях та ефективності, орієнтованих на здоров'я, які оцінюються за допомогою постійного епідеміологічного нагляду.

Головними організаціями можуть бути оператори або постачальники послуг на водних об'єктах або національні чи регіональні органи охорони здоров'я. У деяких юрисдикціях агентства з охорони довкілля відіграють провідну роль у моніторингу та управлінні безпекою рекреаційної води.

Головна установа формує команду для розробки і реалізації ПБРВ, яка буде керувати всім процесом. В команду повинні увійти представники всіх зацікавлених сторін: органів з охорони здоров'я; органів з охорони довкілля; органів по догляду за земельними і водними ресурсами; місцевої влади; місцевих громад (включаючи групи волонтерів); груп рекреаційних водокористувачів; місцевої індустрії туризму; місцевої галузі водопостачання та каналізації;

агросектору і промисловості; інших зацікавлених сторін (представників гідроенергетики, підприємств аквакультури). До її складу повинні входити фахівці з аналізу ризиків і надзвичайних ситуацій. Слід визначити ролі та обов'язки кожної із зацікавлених сторін в контексті управління рекреаційною водою.

Узбережжя Філд в Англії – успішний приклад управління якістю води в рекреаційних цілях. В районі узбережжя Філд (північний захід Англії, Ірландське море) у 2012 р. виявилося, що за вимогами Водної рамкової директиви ЄС, якість води понад 50 % акваторій для купання буде класифікована як «погана». В результаті, буде втрачене рекреаційне значення регіону, що негативно вплине на економіку краю. Тому в м. Блекпул було сформовано місцеве партнерське товариство «Turning Tides» з метою вирішення проблем якості води і створення відповідних умов для купання**.**

Товариство об'єднало групу зацікавлених сторін, в яку увійшли представники від місцевих органів влади: директорат з охорони громадського здоров'я; регіональна компанія з водопостачання та каналізації; орган екологічного регулювання (від агентства з охорони навколишнього середовища); сільськогосподарська організація (національна спілка фермерів); екологічна громадська організація. Товариство фінансується агентством з охорони навколишнього середовища і регіональною компанією з водопостачання і каналізації та управляється через екологічну громадську організацію.

Алгоритм дій. Спочатку визначили перелік джерел забруднення, які погіршують якість рекреаційних вод: очисні споруди стічних вод; переливи каналізаційних мереж, які погано функціонують; приватні очисні системи на місцях, такі як септики, неправильні підключення; дощовий стік з території міста; сільське господарство; птахи і собаки.

Реалізовані товариством «Turning Tides» заходи включали: зустрічі лідерів зацікавлених сторін (три рази на рік); розробку спільного плану дій; розробку планів дій для кожної ділянки, виділеної для купання; наймання спеціального менеджера по інформаційних кампаніях і комунікаціях для управління роботою товариства і забезпечення виконання дій і робочих програм; пошук інвестицій для поліпшення існуючих активів і створення нових; відкриті комунікації із зацікавленими сторонами та громадськістю. Важливого значення надавалося залученню громадськості через проведення кампанії «LOVEmyBEACH», яка була спрямована на зміну поведінки людей за допомогою цільових кампаній по боротьбі: з твердими відходами; вигулом собак на пляжі; проблемними приватними каналізаційними спорудами; пластиковим сміттям.

У 2015 р. рекреаційні води в районі узбережжя Філд на 100 % класифікувалися як такі, що мали «добру» якість. Пляжі північно-західного узбережжя стали найчистішими і найбезпечнішими для водної рекреації за останні десятиліття в Англії. Цей район також був сертифікований програмою «Блакитний прапор».

6.4. Директива Європейського Союзу щодо управління якістю води для купання

В Європейському Союзі діє «Директива щодо управління якістю води для купання» (2006/7/ЕС).

Вода для купання – це будь-який елемент поверхневих вод, на якому очікується велика кількість людей для здійснення купання і на який не накладено постійної заборони на купання. Директива встановлює вимоги до моніторингу, класифікації та управління якістю води для купання, а також надання відповідної інформації для громадськості. Вона не поширюється на плавальні басейни та басейни для спа–процедур.

Метою директиви є збереження, захист та поліпшення якості довкілля і захист здоров'я людини в доповнення до Водної рамкової директиви 2000/60/ЕС. Директива2006/7/ЕС складається з чотирьох розділів.

Розділ І. Загальні положення. У першому розділі директиви 2006/7/ЕС позначено основні завдання і мета документу. Наведено основні терміни, які використовуються в документі. Частина з них – ті ж самі, що й у Водній рамковій директиві 2000/60/ЕС (поверхневі води, підземні води, внутрішні води, перехідні води, прибережні води, річковий басейн). Нижче наведено кілька характерних термінів.

Забруднення води для купання – наявність мікробіологічного забруднення або інших організмів або відходів, що впливають на якість води для купання та становлять загрозу для здоров'я людей, які відпочивають на воді.

Купальний сезон – період, протягом якого можна очікувати велику кількість людей, які відпочивають на воді.

Заходи з управління водою для купання – заходи, що передбачають: наявність паспорта місця для купання; встановлення календаря моніторингу води для купання; проведення моніторингу; оцінювання якості води; класифікацію якості води; виявлення та оцінку причин забруднення, яке може вплинути на воду для купання та погіршити здоров'я людей, які відпочивають на воді; надання інформації громадськості; вжиття заходів щодо зменшення ризику забруднення води.

Розділ ІІ. Управління якістю води для купання. Управління якістю води для купання починається з моніторингу. В державах-членах ЄС організовується та ведеться моніторинг вод для купання в найбільш напружених точках (місця найбільшої концентрації людей, які відпочивають на воді, або ділянки можливого надходження забруднювальних речовин). Контролюється вміст кишкових ентерококів та кишкової палички, граничний вміст яких наведено у додатку І директиви 2006/7/ЕС.

Оцінювання якості води для купання відбувається за класами якості: *відмінна; добра; задовільна; погана.*

Держави-члени ЄС мали забезпечити до кінця 2015 р. принаймні «задовільну» якість води для купання. Крім того, вжити заходів з метою збільшення кількості місць для купання з водою, що класифікується як «відмінна» або «добра». Якщо вода для купання класифікується як "погана" протягом п'яти років поспіль, необхідно встановлювати постійну заборону на купання. Якщо в паспорті місця для купання (пляжу) вказано на потенційну можливість розмноження ціанобактерій, необхідно проводити відповідний моніторинг для своєчасного виявлення ризиків для здоров'я. Якщо є ризик поширення макроводоростей або морського фітопланктону, повинні бути проведені розслідування для визначення їх прийнятності та ризиків для здоров'я,

Місця для купання (пляжі, акваторії) повинні візуально перевірятися на забруднення маслянистими залишками, склом, пластиком, гумою або будь-якими іншими відходами. Коли таке забруднення виявлено, вживаються адекватні заходи управління, включаючи, у разі необхідності, інформацію громадськості.

Розділ ІІІ. Обмін інформацією. Держави-члени ЄС заохочують участь громадськості в імплементації цієї Директиви та забезпечують надання можливостей зацікавленій громадськості у поданні пропозицій, зауважень або скарг. Це стосується, зокрема, створення, перегляду та оновлення списків місць для купання (пляжів).

Держави-члени ЄС забезпечують отримання інформації для громадськості, яка стає доступною під час купального сезону поблизу кожного місця для купання: про поточну класифікацію якості води для купання; про заборону купання. Необхідно використовувати плакати, знаки тощо. Повинні використовуватися відповідні засоби масової інформації та технології, включаючи Інтернет.

Розділ IV. Заключні положення. Містять технічні рекомендації з імплементації положень директиви 2006/7/ЕС державами-членами.

Додатки. В додатках наведено деякі конкретні санітарно-гігієнічні мікробіологічні параметри (табл. 6.4, 6.5).

Також в додатках деталізуються методичні аспекти оцінювання та класифікації води для купання (відмінна, добра, задовільна, погана), ведення моніторингу вод для купання тощо.

Таблиця 6.4. **Класифікація води для купання за мікробіологічними параметрами (для внутрішніх поверхневих вод) за директивою 2006/7/ЕС**

Параметр	Клас якості води для купання			Методи аналізу
	Відмінна	Добра	Задовільна	
Ентерококи, КУО /100 дм^3	200*	400*	330**	ISO 7899-1 або ISO 7899-2
Кишкова паличка, КУО /100 дм^3	500*	1000*	900**	ISO 9308-3 або ISO 9308-1

Примітки. * - для 95-% проб; ** - для 90-% проб.

Таблиця 6.5. **Класифікація води для купання за мікробіологічними параметрами (для прибережних морських та перехідних вод) за директивою 2006/7/ЕС**

Параметр	Клас якості води для купання			Методи аналізу
	Відмінна	Добра	Задовільна	
Ентерококи, КУО /100 дм^3	100*	200*	185**	ISO 7899-1 або ISO 7899-2
Кишкова паличка, КУО /100 дм^3	250*	500*	500**	ISO 9308-3 або ISO 9308-1

Примітка: * - для 95-% проб; ** - для 90-% проб.

6.5. Особливості нормативного оцінювання якості води для рекреаційних цілей в Україні

Водні об’єкти – це основа водних рекреаційних ресурсів. Водні рекреаційні ресурси – наявність (або сукупність) водних об'єктів зі сприятливими для різних видів рекреаційної діяльності ресурсними, режимними і якісними характеристиками.

Якість води – значимий індикатор рекреаційних водних об’єктів. Якість води серед низки інших характеристик, що впливають на рекреаційне використання водного об’єкта (географічне положення, тип берегів, наявність інфраструктури тощо), є найбільш динамічним предиктором, його значення за певних умов може швидко переважити всі інші. Наведемо два приклади – один стосується мікробіологічного забруднення водного об’єкта, інший – хімічного.

Через зливи, які пройшли в Одесі 12–13 червня 2021 р., велика кількість дощових стічних вод з території міста потрапила в акваторію міських пляжів, значно погіршивши якість морської води, особливо за санітарно-гігієнічними показниками. Управління Держпродспоживслужби в Одеській області рекомендувало тимчасово утриматися від морського водокористування до особливого розпорядження. Метою звернення було недопущення погіршення епідеміологічної ситуації в літній період і профілактика захворювань, що передаються водним шляхом (холера, черевний тиф, паратифи, дизентерія, лептоспіроз, туляремія, бруцельоз, сальмонельоз).

14 вересня 1983 р. відбулося катастрофічне забруднення Дністра, коли в результаті руйнування греблі хвостосховища Стебницького калійного комбінату (Львівська обл.) через річки Солониця і Тисмениця до Дністра потрапили рідкі відходи хлоридів, що призвело до радикального збільшення мінералізаціїї річкової води в той час – до 200 г/дм^3 (ропа). Загинула велика кількість гідробіонтів на ділянці верхнього Дністра та у Дністровському водосховищі, хімічне забруднення завдало значної шкоди рекреаційному потенціалу басейну річки. Наслідки екологічної катастрофи відчувалися протягом багатьох років для рекреаційних водних ресурсів.

Таким чином, дослідження якості води водних об’єктів, що використовуються в рекреаційних цілях, є надзвичайно актуальними.

Аналіз публікацій українських авторів з оцінювання якості води водних об’єктів для цілей рекреації показує, що за методологічними підходами вони поділяються на два напрями: 1) гігієнічний; 2) еколого-географічний.

Висновки досліджень за еколого-географічним напрямом базуються на результатах застосування методики екологічної оцінки якості води за відповідними категоріями [39]. Недоліком такого оцінювання є те, що ця методика не враховує бактеріологічні показники, які можуть нести небезпеку для здоров’я людини. В гігієнічному напрямі це враховується.

Особливістю сучасного періоду є той факт, що в Україні протягом 2014-2022 рр. відбулися зміни нормативної бази оцінювання якості вод для різних цілей, що необхідно враховувати.

До рекреаційних видів діяльності на акваторії водного об’єкта, які вимагають підвищеної уваги до якості води, належать купання, катання на човнах та водні види спорту, рибалка.

Нормативним оцінюванням якості води водного об’єкта для рекреаційних цілей (рис. 6.1) є гігієнічне, яке включає блок

мікробіологічних показників. Про це засвідчено в низці як міжнародних, так і вітчизняних документів. При цьому, екологічне оцінювання якості води водного об’єкта має допоміжне значення.

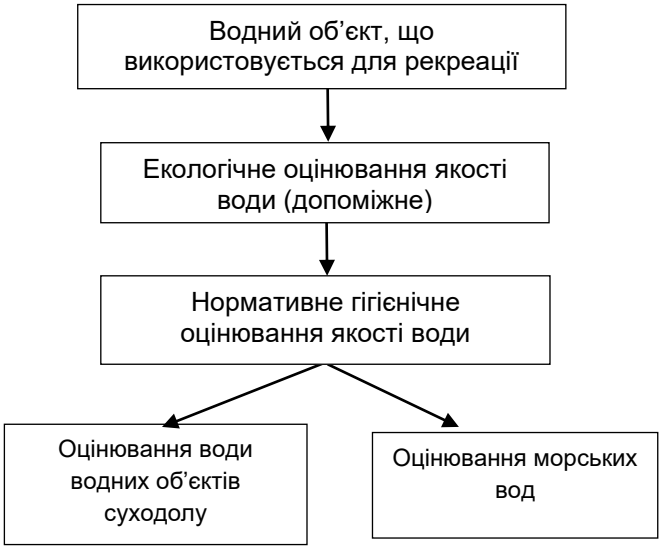

Рис. 6.1. **Алгоритм оцінювання якості води водного об’єкта для рекреаційних цілей**

Екологічне оцінювання якості води водних об’єктів. Програма державного моніторингу вод (2018 р.) передбачає контроль за чотирма групами показників: 1) біологічними; 2) фізико-хімічними; 3) хімічними; 4) гідроморфологічними [96]. У схемі класифікації якості води за Методикою (2019 р.) існує п'ять класів екологічного стану масивів поверхневих вод: I клас – відмінний; II клас – добрий; III клас – задовільний; IV клас – поганий; V клас – дуже поганий Значення цих класів номінально легко зрозуміти, але їхня корисність для рекреаційних водокористувачів може варіюватися в залежності від типу діяльності, в якій вони беруть участь.

Міжнародний досвід показує, що рибалки-любителі більш чутливо реагують на набір критеріїв якості води, які контролюються в біологічній групі показників. Показники якості, що мають відношення до більш поширених видів відпочинку на воді (наприклад, плавання, катання на човні), більше пов'язані з фізико-хімічним станом водойм. Перелік забруднювальних речовин для визначення хімічного стану масивів поверхневих вод складається з 45 речовин. В цілому, варто

також відзначити, що вся система нового державного моніторингу вод [96] проходить етап становлення.

Гігієнічне оцінювання якості води водних об'єктів суходолу. Цей вид нормування якості води відбувається із застосуванням «Гігієнічних вимог до складу та властивостей води водних об'єктів в пунктах господарсько-питного і культурно-побутового водокористування», які є додатком 11 до «Державних санітарних правил планування та забудови населених пунктів» (ДСП 173-96), затверджених наказом МОЗ України від 19.06.1996 р. №173, зі змінами – наказ МОЗ України від 18.05.2018 р. № 952 (див. додаток Д).

У ДСП 173-96 наведено гігієнічні вимоги до складу та властивостей води водних об'єктів, призначених: 1) для господарсько-питного водокористування – централізованого або нецентралізованого господарсько-питного водопостачання, а також водопостачання харчових підприємств; 2) для культурно-побутового водокористування – купання, спорту та відпочинку населення, а також водойм в межах населених пунктів.

Гігієнічні вимоги до складу та властивостей води водних об'єктів встановлено за наступними показниками: суспензовані речовини; плаваючі домішки (речовини); запахи; забарвлення; температура; pH; мінералізація; $БСК_{повне}$; ХСК; збудники захворювань; лактозопозитивні кишкові палички; коліфаги; життєздатні яйця гельмінтів (аскарид, волосоголовців, токсокар, фасціол), онкосфери теніїд та життєздатні цисти патогенних кишкових найпростіших; хімічні речовини – не повинні міститися в концентраціях, що перевищують ГДК або ОДР (орієнтовно допустимі рівні).

Основною гігієнічною вимогою до складу та властивостей води водних об'єктів в пунктах господарсько-питного і культурно-побутового водокористування є відсутність збудників захворювань.

Серед гігієнічних є показники, динаміка яких може вказувати на зміни стану водного об'єкту, які не несуть прямої загрози здоров'ю людини, але погіршують привабливість водного об'єкта. Наприклад, біохімічне споживання кисню (БСК) – показник якості води, який може вказувати на рівень евтрофікації водойми. Підвищені значення БСК у воді пов'язані з низькими вмістом розчиненого O_2. Наприклад, коли у водоймі присутня велика кількість органічних речовин, біохімічне споживання кисню бактеріями випереджає природне поповнення води киснем з атмосфери та за рахунок фотосинтезу. Звісно, що люди, які займаються плаванням, водними видами спорту будуть

найбільш чутливі до евтрофних умов водного об'єкту. Але обмеження і дискомфорт в діяльності на акваторії відповідно знизить і попит на всі види відпочинку біля води.

Фекальні коліформні бактерії (сімейство *Enterobacteriaceae*), які містяться у виділеннях людини і тварин, в основному потрапляють у водний об'єкт з господарсько-побутовими стічними водами і стічними водами тваринницьких господарств. Не всі фекальні коліформні бактерії шкідливі для людини і довкілля, але занадто високий їхній вміст у водному об'єкті вказує на присутність патогенних мікроорганізмів, що передаються через воду і викликають важкі захворювання травної системи у людей. Крім того, аеробне розкладання органічних речовин, в яких містяться фекальні коліформні бактерії, знижує рівень насичення води O_2.

За інформацією Центру громадського здоров'я (ЦГЗ) МОЗ України в літній сезон 2021 р. під контролем Лабораторної служби (ЛС) МОЗ України знаходилося 203 пляжі на річках, водосховищах та озерах в місцях масового відпочинку на водних об'єктах рекреаційного та оздоровчого використання. Моніторинг якості води здійснювався за мікробіологічними та хімічними показниками (табл. 6.6).

***Таблиця 6.6*. Результати моніторингу якості води за мікробіологічними та хімічними показниками в межах організованих пляжів на річках, водосховищах та озерах України** (за даними ЛС МОЗ, 2021 р.)

Дата відбору проб	Мікробіологічні показники		Хімічні показники	
	проб, шт.	проби відповідають нормативам, %	проб, шт.	проби відповідають нормативам, %
10.05.21–27.05.21	199	93,5	144	86,1
28.05.21–03.06.21	143	87,4	96	82,3
04.06.21–10.06.21	213	88,3	100	91
18.06.21–24.06.21	176	85,8	100	77
25.06.21–01.07.21	178	77,5	110	71,8
02.07.21–08.07.21	150	73,3	117	79,5
09.07.21–15.07.21	187	67,4	164	69,5
16.07.21–22.07.21	205	63,4	140	61,4
23.07.21–29.07.21	163	69,9	139	52,5
30.07.21–06.08.21	156	69,2	75	78,7
06.08.21–12.08.21	183	70,5	146	82,9
13.08.21–19.08.21	170	77,1	143	73,4

Щотижневий моніторинг Лабораторної служби МОЗ України, що проводився на річках, водосховищах та озерах в усіх областях

України, крім Закарпатської та Одеської, засвідчив, що протягом травня–серпня 2021 р. переважна більшість проб, відібраних в місцях організованого пляжного відпочинку, відповідала нормативам якості води: за мікробіологічними показниками – на 63,4–93,5 %; за хімічними показниками – на 52,5–91 % (див. табл. 6.6).

Основне відхилення за мікробіологічними показниками в пробах – якість води не відповідала нормативам за індексом ЛКП (лактозопозитивні кишкові палички).

Гігієнічне оцінювання якості морських вод. Кабінетом Міністрів України затверджено «Правила охорони внутрішніх морських вод і територіального моря України від забруднення та засмічення» (постанова КМУ від 29.03.2002 р. № 431), які також поширюються на охорону вод гирлових ділянок річок, які впадають у море, прибережних захисних смуг морів та островів у внутрішніх морських водах. У цих Правилах наведено нормативи ГДК забруднювальних речовин у внутрішніх морських водах (див. додаток Е), що застосовуються для оцінки якості морських вод (табл. 6.7).

В літній сезон 2021 р. під контролем Лабораторної служби (ЛС) МОЗ України знаходилося 49 морських пляжів в місцях масового відпочинку на Чорному та Азовському морях [90]. Моніторинг якості води здійснювався за мікробіологічними та хімічними показниками.

Щотижневий моніторинг Лабораторної служби МОЗ України на морських пляжах Одеської, Миколаївської, Херсонської, Запорізької та Донецької областей засвідчив, що протягом травня–серпня 2021 р. переважна більшість проб, відібраних в місцях організованого пляжного відпочинку, відповідала нормативам якості води: за мікробіологічними показниками – на 85,5–99,1 %; за хімічними показниками – на 84,9–100 % (див. табл. 6.7). Основне відхилення за мікробіологічними показниками в пробах – якість морської води в районі пляжів не відповідала нормативам за індексом ЛКП.

Таблиця 6.7. **Результати моніторингу якості води за мікробіологічними та хімічними показниками в межах організованих пляжів на Чорному та Азовському морях в Україні** (за даними ЛС МОЗ, 2021 р.)

Дата відбору проб	Мікробіологічні показники		Хімічні показники	
	проб, шт.	проби відповідають нормативам, %	проб, шт.	проби відповідають нормативам, %
1	2	3	4	5
10.05.21–27.05.21	66	95,5	29	100
28.05.21–03.06.21	85	97,6	54	100
04.06.21–10.06.21	108	99,1	51	92,2

Закінчення таблиці 6.7

1	2	3	4	5
18.06.21–24.06.21	110	93,6	16	100
25.06.21–01.07.21	108	86,1	53	84,9
02.07.21–08.07.21	113	94,7	49	98
09.07.21–15.07.21	126	93,7	52	92,3
16.07.21–22.07.21	109	87,2	27	96,3
23.07.21–29.07.21	124	85,5	78	88,5
30.07.21–05.08.21	115	94,8	55	92,7
06.08.21–12.08.21	103	94,2	37	97,3
13.08.21–19.08.21	121	94.2	44	93,2

Варто відзначити, що морська вода в районі пляжів мала дещо вищу якість, ніж вода в районі пляжів водних об'єктів суходолу як за мікробіологічними (рис. 6.2), так і за хімічними показниками (рис. 6.3). Про це свідчать результати 12 серій відбору проб води.

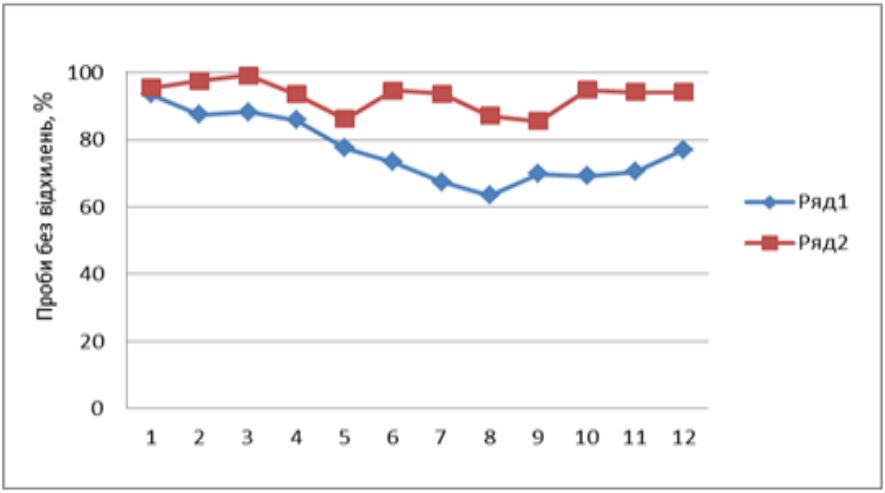

Рис. 6.2. Кількість проб води (в %), відібраних ЛС МОЗ на організованих пляжах України, що відповідають нормативам якості води за мікробіологічними показниками, травень–серпень 2021 р.: ряд 1 (синій) – річкова та озерна вода; ряд 2 (червоний) – морська вода

Спостерігалася також певна тенденція до погіршення якості води (особливо водних об'єктів суходолу) в середині літнього сезону (липень місяць), що пов'язано зі зростанням температури повітря і води (див. рис. 6.2 та 6.3).

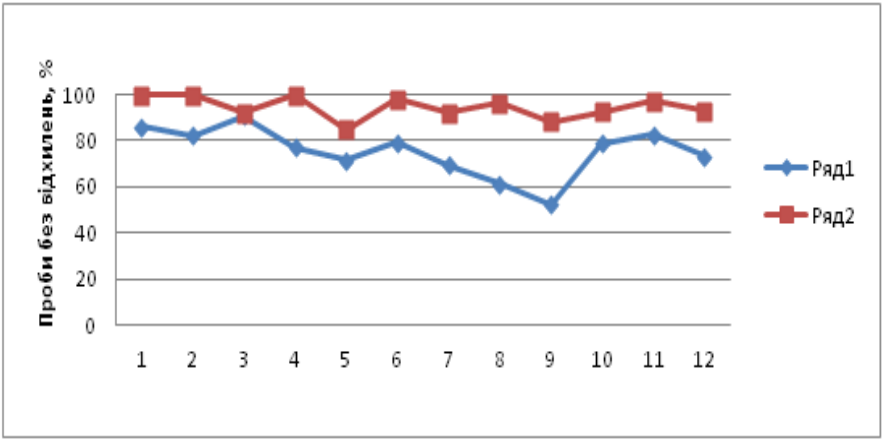

Рис. 6.3. **Кількість проб води (в %), відібраних ЛС МОЗ на організованих пляжах України, що відповідають нормативам якості води за хімічними показниками, травень–серпень 2021 р.: ряд 1 (синій) – річкова та озерна вода; ряд 2 (червоний) – морська вода**

7. ОБЛАШТУВАННЯ, МОНІТОРИНГ ТА ЕКОЛОГІЧНА СЕРТИФІКАЦІЯ ПЛЯЖІВ НА РЕКРЕАЦІЙНИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ

7.1. Поняття про пляжі – географічне, рекреаційне

Пляж – географічне поняття. Географічне значення терміну «*пляж*» – це слабонахилена до моря смуга суходолу, складена піском, гравієм, галькою, валунами, черепашником, що відкладаються під дією прибійного потоку. Для рекреаційних цілей використовуються піщані та галькові пляжі. Найдовшими у світі є морські безперервні пляжі: Прая-ду-Касіно – на бразильському узбережжі Атлантичного океану (довжина до 254 км); «Пляж восьмидесяти миль» – в Західній Австралії на узбережжі Індійського океану (220 км) – рис. 7.1; пляж острова Падре – в Техасі, узбережжя Мексиканської затоки (182 км).

Пляжі на водних об'єктах суходолу (озерах, річках) значно уступають морським за протяжністю. Одним з найдовших є пляж М'яка Карга на озері Байкал (протяжність близько 18 км).

Рис. 7.1. **«Пляж восьмидесяти миль» на узбережжі Індійського океану (Австралія) – один з найдовших у світі**

Пляж – рекреаційне поняття. Оскільки пляж є дуже привабливим місцем для використання водних об’єктів у рекреаційних цілях, то цей термін використовується для позначення локацій масового відпочинку: *пляж* – це полога частина берега моря, річки, озера або ставу, зручна для купання та прийняття сонячних та повітряних ванн (рис. 7.2).

Піщані пляжі займають близько третини світового морського узбережжя. Ці пляжі популярні для відпочинку, вони відіграють важливу економічну та культурну роль. Для підтримки цих цілей на деяких пляжах створена штучна інфраструктура, така як пости рятувальників, роздягальні, душові, тераси та бари. Поблизу них також можуть бути об'єкти гостинності (табори, готелі та ресторани) або житло як для постійних, так і для сезонних жителів.

Туризм та пандемія COVID-19 у світі (від 2020 р.). Пляжі часто є рушійною силою місцевої індустрії туризму. Хоча треба зазначити, що пандемія COVID-19, початок якої визнано Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) 11 березня 2020 р. (у світі станом на 21.12.2021 р. відзначено 275815802 захворювань та 5377164 смертних випадків) змусила уряди країн вжити заходів щодо обмеження свободи пересування та соціального дистанціювання.

Рис. 7.2. **Пляж на узбережжі Чорного моря (Україна, Одеська обл.)**

В результаті карантинних заходів рекреаційна активність на пляжах і в портах значно знизилася. За оцінками Всесвітньої туристичної організації (UNWTO) світовий сектор подорожей та туризму в 2020 р. зазнав збитків у розмірі майже 2,4 трлн доларів США порівняноз 2019 р. (спад по регіонах на 52–78%), за 2020–2021 рр. ці збитки сягнули понад 4 трлн доларів США. На думку експертів UNWTO повернення до рівнів 2019 р. за кількістю прибуття до місць відпочинку з-за кордону може зайняти від 2,5 до 4 років.

Зниження забруднення пляжів та прибережних вод у світі через пандемію COVID-19. Спад рекреаційної активності через пандемію COVID-19 виявив певні позитивні наслідки для довкілля, оскільки туризм чинить сильний тиск на природні екосистеми і прямо чи опосередковано сприяє їхньому забрудненню. Як відзначають деякі дослідники, у світі спостерігається зниження забруднення пляжів та прибережних вод, де існують карантинні заходи. Пляжі в Акапулько (Мексика), Барселоні (Іспанія) та Салінасі (Еквадор) тепер мають набагато прозорішу і чистішу воду, а одне з найбільших озер Індії (Вембанад) містить приблизно на 16% менше завислих речовин, ніж до пандемії. Є повідомлення про появу поблизу пляжів морських ссавців, чого раніше не спостерігалося.

Авторам цієї книги є близькою думка деяких вчених-екологів, що через пандемію COVID-19 з'явилася унікальна можливість створити наукову базу в період зниження впливу на довкілля, оскільки пляжі та прибережні води в деяких регіонах світу набули тимчасових рис морських територій, що охороняються.

Галузь туризму в Україні становить 1,5 % від ВВП, в той час як у світі цей показник до пандемії COVID-19 сягав 10,4 %. Докарантинний рівень в'їзного туризму в Україні не був високим, оскільки його значне падіння сталося після 2014 р. До певної міри українці переорієнтувалися на внутрішній туризм – Чорне та Азовське моря, річки та озера. За даними компанії мобільного зв'язку «Vodafone Україна» на українських південних курортах влітку 2020 р. значно більше було абонентів, порівняно з літом 2019 р. Збільшення на 30 % відзначалося на чорноморському узбережжі, на 100–170 % – на азовському.

7.2. Нормативи з облаштування пляжів та забезпечення їхнього належного санітарного стану в Україні

Питання облаштування узбережжя та естетики довкілля є важливими в сприйнятті людиною рекреаційної акваторії та території пляжу. Дослідження показують, що вибір місця залежить від чистоти

пляжного піску і води без сміття. Важливою естетичною проблемою є явне забруднення водного об'єкта, висока каламутність води, наявність: медуз, комах тощо. ВООЗ виділяє дії рекреантів, які відбуваються на акваторії за прямого контакту з водою, а також на пляжному піску та біля урізу води. Одним з важливих інфраструктурних чинників, від якого залежить певною мірою якість води водного об'єкта, що використовується в рекреаційних цілях, є дотримання відповідних вимог до облаштування пляжів.

Проектування та подальше облаштування пляжів в Україні регламентується державними будівельними нормами ДБН Б.2.2-12:2019 «Планування та забудова територій» (розділ 8 «Ландшафтні та рекреаційні території») [95]. Необхідно враховувати, що пляжі створюються в межах водоохоронних зон, на які поширюється дія нормативу «Порядок визначення розмірів і меж водоохоронних зон та режиму ведення господарської діяльності в них», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 08.05.1996 р. № 486. Нижче розглянемо деякі регламентні положення документу ДБН Б.2.2-12:2019.

Зони відпочинку населення створюються переважно на землях рекреаційного призначення в межах міст (внутрішньоміські), приміських зон (приміські) розселення. Зони короткочасного відпочинку (щоденної, щотижневої регульованої рекреації) рекомендується розміщувати на відстані не більше 30 км від населеного пункту. Зони тривалого відпочинку (стаціонарної рекреації) рекомендується розташовувати за межами населених пунктів у найбільш сприятливих умовах. Сприятливість умов для розміщення зон відпочинку визначається у процесі аналізу та комплексної оцінки природних лікувальних, ландшафтно-рекреаційних і туристичних ресурсів з урахуванням загальної еколого-містобудівної ситуації.

Відстані між зонами короткочасного відпочинку та ділянками автомобільних доріг і залізниць слід приймати не менше 500 м, між ділянками (майданчиками) активного відпочинку та ділянками курортно-рекреаційних закладів, дачної та садової забудови – не менше 300 м.

У зонах відпочинку доцільно передбачати розміщення закладів і підприємств обслуговування шляхом формування громадських центрів. Розміри територій з урахуванням функціонального призначення громадського центру слід приймати, у % від його загальної площі:

а) культурно-видовищних закладів – 1–2;

б) фізкультурно-оздоровчих і спортивних споруд – 2–4;

в) пляжів і пристроїв для відпочинку на воді – 4–8;

г) майданчиків для відпочинку дітей – 3–6;

д) майданчиків для відпочинку та розваг дорослих – 5–7;

е) адміністративно-господарських споруд – 4–5;

е) зелених насаджень і квітників – до 70.

У межах прибережних смуг річок і озер передбачається організація пляжів з розрахунку:

• площа на одного відвідувача – не менше 8 м^2;

• площа для маломобільних осіб – не менше 10 м^2;

• довжина берегової смуги річкових і озерних пляжів – не менше 0,25 м на 1 відвідувача.

На прилеглих до зони пляжів територіях та водних просторах слід створювати припляжну і акваторіальну зони (рис. 7.3).

Рис. 7.3. **Рекреаційний водний об'єкт та території різного функціонального використання навколо нього**

Для розрахунків площі території вказаних зон на одного відвідувача слід приймати: припляжної у прибережній захисній смузі малих і середніх річок та водойм – 10 м^2, великих річок, водосховищ

та озер – 25 м^2; акваторіальної – 5 м^2. Площу території різного функціонального використання у припляжній, пляжній і акваторіальній зонах морів, річок та озер визначають за показниками, наведеними в табл. 7.1.

Таблиця 7.1. **Регламентні вимоги до площі території різного функціонального використання у припляжній, пляжній та акваторіальній зонах морів, річок та озер в Україні** (згідно з вимогами ДБН Б.2.2-12:2019)

Зона	**Сектор**	**Площа сектора, % загальної площі зони**
Акваторіальна	Купання Дитячий Спортивний Риболовства	75-90 3-5 5-10 3-5
Пляжна	Солярію,аерарію Обслуговування і пішохідних комунікацій Дитячий Спортивний Відпочинку на озеленених ділянках	40-60 8-13 5-7 8-10 20-40
Припляжна	Адміністративно-господарський Рятувально-медичний Обслуговування і пішохідних комунікацій Спортивний Відпочинку на озеленених ділянках	3-5 1-2 19-27 7-12 50-70

Мінімальні розміри території морських пляжів, які розташовані на території курортів, слід приймати на одного відвідувача:

• для дорослих – 5 м^2;

• для дітей – 4 м^2;

• довжина берегової смуги морського пляжу на 1 відвідувача – не менше 0,2 м.

Розміри території спеціалізованих пляжів для маломобільних груп населення слід приймати з розрахунку 8–10 м^2 на одного відвідувача.

Кількість одночасних відвідувачів на пляжах слід розраховувати з використанням коефіцієнтів одноразового завантаження пляжів, які визначаються як відношення тих, що знаходяться на пляжі, до загальної кількості відпочивальників.

Для розрахунків слід застосовувати наступні коефіцієнти одноразового завантаження пляжів: а) пляжі санаторіїв

бальнеогрязьових – 0,6; б) санаторіїв кліматичних – 0,8; в) готелів – 0,9.

7.3. Підготовка пляжів до літнього сезону

Місцеві органи виконавчої влади та органи місцевого самоврядування з метою забезпечення охорони життя людей на водних об'єктах України щороку до 1 квітня подають затверджені місцевими комісіями з питань техногенно-екологічної безпеки та надзвичайних ситуацій переліки визначених місць масового відпочинку людей на водних об’єктах територіальним органам Державної служби України з надзвичайних ситуацій, територіальним органам Державної служби України з безпеки на транспорті та атестованим аварійно-рятувальним службам, які обслуговують водні об’єкти у своїй зоні відповідальності.

Після проведення заходів з обстеження та очищення пляжу та дна водного об’єкта аварійно-рятувальною службою замовнику видається паспорт пляжу, який складається з наступних документів: паспорт підводної частини акваторії пляжу (водного об’єкта); акт водолазного обстеження дна акваторії водного об’єкта в районі пляжу; карта виміру глибин дна водного об’єкта в районі пляжу; акт про усунення небезпечних для купання предметів з дна акваторії водного об’єкта. Погодження паспорту пляжу з Держпродспоживслужбою не передбачено, проте спеціалісти Держпродспоживслужби беруть участь у комісійних обстеженнях пляжів.

У період підготовки до оздоровчого сезону спеціалістами при обстеженнях пляжів звертається увага на наявність джерел водопостачання (питні фонтанчики, або інші пристосування), вбиралень, кабінок для переодягання, пунктів надання медичної допомоги, облаштування та санітарний стан території тощо. Працівники Держпродспоживслужби під час комісійних обстежень пляжів з приводу готовності їх до функціонування у літній період керуються вимогами ДСанПіН від 17.03.2011 № 145 «Державні санітарні норми та правила утримання територій населених місць», розділ IV «Прибирання об'єктів з відособленою територією» та ДСП 172-96 «Державні санітарні правила розміщення, улаштування та експлуатації оздоровчих закладів».

Нижче наведено перелік деяких необхідних заходів, що впливають на якість води у водному об’єкті та санітарний стан пляжу:

• Відведення використаних вод дозволяється в проточні водойми на відстані не менше 100 м за течією від межі пляжу.

Забороняється відведення води з питних фонтанчиків у місця, не призначені для цього.

• Щорічно на пляж необхідно підсипати чистий пісок або гальку.

• На піщаних пляжах не рідше одного разу на тиждень необхідно проводити механізоване рихлення поверхневого шару піску з видаленням зібраних відходів. Після рихлення пісок необхідно вирівнювати.

• У місцях, призначених для купання, категорично забороняється прати білизну і купати тварин.

За даними територіальних органів Держпродспоживслужби в літній сезон 2019 р. в Україні нараховувалося понад 350 організованих пляжів на річках та озерах та близько 190 – на узбережжі Чорного та Азовського морів. Перевірку стану підготовки заявлених місць відпочинку на воді до літнього сезону 2019 р. було здійснено у травні–червні у різних областях України. Практично, скрізь при обстеженні пляжів виявлялися недоліки, які полягали: а) в незадовільному стані якості води водних об'єктів за санітарно-хімічними та мікробіологічними показниками; б) недотриманні санітарного стану на території пляжів в місцях організованого відпочинку (табл.7.2).

Таблиця 7.2. **Кількість пляжів в Україні з нормативними якістю води та належним санітарним станом території у червні 2019 р. (за даними Держпродспоживслужби України**)

Область, місто	**Загальна планова кількість пляжів**	**Перевірені пляжі**		**Пляжі з нормативною якістю води та належним санітарним станом території**	
		кіль-кість	**% від загальної кількості**	**кількість**	**% від перевірених**
1	2	3	4	5	6
м. Вінниця	3	3	100	0	0
Волинська обл.	41	13	32	5	38
Дніпропетровська обл.	12	12	100	7	68
м. Житомир	2	2	100	0	0
Запорізька обл..	39	39	100	39	100
Івано-Франківська обл..	3	3	100	2	66
Київська обл.	17	4	24	2	50
Кіровоградська обл.	33	9	27	7	77
Львівська обл.	24	19	79	16	84
Миколаївська обл.	94	19	20	18	95
Одеська обл.	35	12	34	8	66

Закінчення табл. 7.2

1	2	3	4	5	6
Полтавська обл.	28	28	100	19	67
Рівненська обл.	15	-*	-	-	-
Сумська обл.	46	-	-	-	-
Тернопільська обл.	1	-	-	-	-
Харківська обл.	54	43	80	32	75
Херсонська обл.	81	78	96	68	87
Хмельницька обл.	12	4	33	3	75
Черкаська обл.	5	4	80	4	100
Чернівецька обл.	25	5	25	4	80
Чернігівська обл.	-**				
м. Київ	13	11	85	5	46

Примітка: *– на 01.06.2019 р. перевірка не була завершена; **– кількісні дані відсутні.

Перевіркою Держпродспоживслужби було охоплено різну кількість існуючих в регіонах організованих пляжів – від 20 % до 100 % (див. табл. 7.2). В деяких областях станом на 01.06.2019 р. не було завершено опрацювання відібраних проб води, тому дані відсутні (Рівненська, Сумська, Тернопільська області). Відсутні були кількісні показники по Чернігівській області. Звітність подавалася за інтегральним показником: якість води плюс санітарний стан території пляжу.

На початок літнього сезону 2019 р. лише у Запорізькій та Черкаській областях всі перевірені пляжі відповідали нормативним вимогам за якістю води водних об’єктів та санітарним станом території (див. табл. 7.2).

У Вінниці та Житомирі всі міські пляжі не відповідали нормативним вимогам за якістю води водних об’єктів або санітарним станом території. У більшості областей готовність пляжів до літнього сезону становила в середньому 70 %.

7.4. Моніторинг якості води водних об’єктів в місцях організованого пляжного відпочинку

Щотижневий моніторинг Лабораторної служби (ЛС) МОЗ України, що проводився на річках, водосховищах та озерах України в 2021 р. (203 пляжі), засвідчив, що протягом травня–серпня переважна більшість проб, відібраних в місцях організованого пляжного відпочинку, відповідала нормативам якості води: за мікробіологічними показниками – на 63,4–93,5 %; за хімічними показниками – на 52,5–91 %. Основне відхилення від нормативів у

пробах води – за мікробіологічними показниками (за індексом ЛКП – лактозопозитивні кишкові палички).

Моніторинг ЛС МОЗ України на морських пляжах Одеської, Миколаївської, Херсонської, Запорізької та Донецької областей (49 пляжів) протягом травня–серпня 2021 р. показав відповідність нормативам якості води: за мікробіологічними показниками – на 85,5–99,1 %; за хімічними показниками – на 84,9–100 %. Основне відхилення за мікробіологічними показниками в пробах – якість морської води в районі пляжів не відповідала нормативам за індексом ЛКП.

Моніторинг пляжів у Києві. Цікавий досвід було запроваджено комунальноим підприємством виконавчого органу Київської міської ради (Київської міської державної адміністрації) по охороні, утриманню та експлуатації земель водного фонду м. Києва "Плесо". Так, протягом літніх сезонів 2020 р. та 2021 р. на офіційних муніципальних пляжах Києва, які підпорядковані КП «Плесо», діяла відома у світі система різнокольорових прапорів – універсальне оповіщення про поточний статус пляжу – табл. 7.4.

Таблиця 7.3. **Динаміка статусів офіційних муніципальних пляжів Києва в літній сезон 2020 р.**

Назва пляжу	19.06-8.07	9.07-14.07	15.07-21.07	22.07-27.07	28.07-19.08	20.08-24.08	25.08-1.09	2.09-6.09
Венеція	З	Ж	З	Ж	Ж	Ч	ж	Ч
Вербний	Ж	Ж	Ж	Ж	Ж	З	Ч	Ж
Веселка	З	Ж	З	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч
Галерний	З	Ж	З	Ж	Ж	З	Ч	Ч
Дитячий	З	Ж	З	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч
Золотий	З	Ж	З	Ж	Ж	Ч	Ж	Ч
Молодіжний	З	Ж	З	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч
Передміст-на Слобідка	З	Ж	Ч	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч
Пуща-Водиця	З	Ж	Ж	Ж	Ж	Ж	Ч	Ж
Райдуга	З	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч	Ч	Ж
Тельбін	Ж	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч	Ч	Ч
Троєщина	З	Ж	З	Ж	Ж	З	Ч	Ж
Центральний	З	Ж	З	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч
Чорторий	З	Ж	З	Ж	Ж	Ч	Ч	Ч

Примітка: «Зелений прапор» – купання дозволено без обмежень; «Жовтий прапор» – купатися не рекомендовано; «Червоний прапор» – купатися заборонено.

Зелений прапор – означає «купання без обмежень»; жовтий прапор – «купатися не рекомендовано»; червоний прапор – «не купатися». Підставою для надання того або іншого статусу пляжу

були результати щотижневого моніторингу якості води. Динаміку статусів офіційних муніципальних пляжів Києва в літній сезон 2020 р. див. у табл. 7.3, а кількість днів перебування пляжів в різних статусах в літній сезон 2020 р. – в табл. 7.4.

Основними підставами погіршення статусу пляжів Києва в літній сезон 2020 р. було виявлення в результаті моніторингу перевищення індексу лактопозитивної кишкової палички у воді.

Таблиця 7.4. **Кількість календарних днів перебування пляжів Києва в різних статусах в літній сезон 2020 р.**

№	Назва пляжу	Кількість днів із статусом «Зелений прапор»	Кількість днів із статусом «Жовтий прапор»	Кількість днів із статусом «Червоний прапор»
1	Венеція	27	46	19
2	Вербний	5	67	17
3	Веселка	27	35	27
4	Галерний	32	35	22
5	Дитячий	27	35	27
6	Золотий	27	43	19
7	Молодіжний	27	35	27
8	Передмістна Слобідка	20	35	34
9	Пуща-Водиця	20	52	17
10	Райдуга	20	18	51
11	Тельбін	0	33	56
12	Троєщина	32	40	17
13	Центральний	27	35	27
14	Чорторий	27	35	27

Кишкова паличка у воді київських пляжів виявлялася: 9.07–14.07, 15.07–21.07, 22.07–27.07, 28.07–19.08. Причиною цього були сильні дощі; погіршення якості води через цвітіння води в літню спеку (20.08–24.08, 25.08–1.09, 2.09–6.09, 7.09–15.09).

7.5. Міжнародна програма екологічної сертифікації пляжів «Блакитний прапор»

Програма «Блакитний прапор» у світі. Поряд з нормативним оцінюванням стану пляжів з боку контролюючих державних органів у світі розвивається система міжнародної добровільної екологічної сертифікації пляжного господарства. До них належить програма «Blue Flag» («Блакитний прапор») міжнародного Фонду екологічної

освіти – ФЕО (Foundation for Environmental Education – FEE), який є неурядовою некомерційною організацією зі сприяння сталому розвитку через екологічну освіту.

Програма зародилася в 1985 р. у Франції, а вже в 1987 р. ФЕОЄ (Фонд екологічної освіти в Європі) представив її Європейській Комісії. У 2001 р. фонд став всесвітньою організацією (ФЕО). Станом на 2021 р. його членами є 77 екологічних організацій з десятків країн світу. ФЕО співпрацює з Програмою ООН з довкілля (UNEP) та Всесвітньою туристичною організацією (UNWTO), активно реалізує п'ять екологічних програм.

Метою програми «Блакитний прапор» є забезпечення сталого розвитку пляжного господарства і яхтово-катерних стоянок за допомогою впровадження жорстких критеріїв стосовно якості води, екологічного просвітництва та екологічного менеджменту.

Для участі в програмі необхідно бажання муніципалітетів, власників пляжів і причалів, а також наявність національного координатора – громадської організації, яка є членом міжнародного Фонду екологічної освіти (ФЕО) і сприяє поданню заявки. На підставі рішення незалежного міжнародного журі ФЕО відзначає екологічним сертифікатом пляжі в країнах-заявниках за умови відповідності вимогам критеріїв програми «Блакитний прапор». Про присудження сертифікатів ФЕО і право використання прапора на пляжах (рис. 7.4, 7.5) оголошується щорічно: 5 червня для країн-учасниць програми, які розташовані в північній півкулі, і 1 листопада – для країн південної півкулі. За порушення умов відповідності критеріям програми пляжі позбавляються сертифікату.

Рис. 7.4. **Логотип програми «Блакитний прапор» міжнародного Фонду екологічної освіти**

Рис. 7.5. **«Блакитний прапор» піднімають над пляжем «Чорторий», р. Дніпро, м. Київ, 2021 р.**

Критерії для отримання екологічного сертифікату за програмою «Блакитний прапор». Для отримання сертифіката за програмою «Блакитний прапор», необхідною умовою є відповідність пляжу 33 критеріям, які об'єднуються в 4 розділи (табл. 7.5):

- екологічне просвітництво та інформація;
- якість води;
- екологічний менеджмент;
- безпека та обслуговування.

Таблиця 7.5. **Критерії, яким повинен відповідати пляж, який претендує на отримання екологічного сертифікату за програмою «Блакитний прапор» міжнародного Фонду екологічної освіти (FEE), 2021 р.**

Розділ	№ кри-терію	Зміст критерію
1	2	3
Екологічне просвітництво та доступ до екологічної інформації	1	Наявність інформації про програму «Блакитний прапор» на пляжі
	2	Проведення просвітницьких екологічних заходів
	3	Наявність інформації про якість води для купання
	4	Наявність інформації про стан локальної екосистеми та об'єкти культури
	5	Картосхема інфраструктури пляжу
	6	Наявність інформації про кодекс (правила) поведінки на пляжі.
Якість води	7	Відповідність вимогам щодо якості води та частоти відбору проб
	8	Відповідність стандартам та вимогам щодо методів аналізу якості води
	9	Відсутність впливу скидів стічних вод на пляжну зону
	10	Вода для купання повинна відповідати вимогам «Блакитного прапора» за мікробіологічними параметрами. Escherichia coli (бактерії фекальної палички): 250 КУО /100 дм^3 – для прибережних та перехідних вод; 500 КУО /100 дм^3 – для внутрішніх вод. Кишкові ентерококи (стрептококи): 100 КУО /100 дм^3 – для прибережних та перехідних вод; 200 КУО /100 дм^3 - для внутрішніх вод
	11	Відповідність пляжу та акваторії за фізичними та фізико-хімічними параметрами вимогам «Блакитного прапора»
Екологічний менеджмент	12	Організація комітету з управління пляжем місцевою владою (пляжними операторами)
	13	Дотримання місцевою владою (пляжними операторами) законів та вимог ведення бізнесу на

		пляжних територіях
	14	Можливість управління чутливими ділянками
	15	Дотримання критеріїв чистоти
	16	Прибирання з пляжу водоростей, не допущення їхнього накопичення
	17	Наявність у достатній кількості урн та контейнерів для збору сміття та їх своєчасне очищення
	18	Наявність засобів для роздільного збирання відходів, що підлягають переробці
	19	Достатня кількість туалетів і санітарних вузлів
	20	Підтримання туалетів у належному санітарному стані
	21	Наявність контрольованої системи каналізації
	22	Заборона на несанкціоноване розміщення наметів, в'їзд автотранспорту та викид сміття
	23	Наявність системи жорсткого контролю входу із собаками та іншими домашніми тваринами
	24	Підтримка у належному стані будівель та споруд пляжу.
	25	Моніторинг коралових рифів (в регіонах, де вони є).
	26	Зручний під'їзд до пляжу міським транспортом
Безпека та обслуговування	27	Забезпечення відповідних заходів контролю громадської безпеки. Наявність необхідної кількості засобів порятунку на воді
	28	Наявність засобів надання першої медичної допомоги;
	29	Наявність розроблених планів термінового реагування у разі забруднення води або території пляжу.;
	30	Застосування системи інтегрованого управління користуванням пляжу, спрямованого на запобігання конфліктам інтересів між різними господарюючими суб'єктами
	31	Формування системи безпеки для рекреантів і вільного доступу громадськості
	32	Забезпеченість питною водою
	33	Доступність та обладнаність спеціальною інфраструктурою принаймні одного пляжу, відзначеного «Блакитним прапором» в місті, для інвалідів

Оскільки для оцінювання якості води необхідно мати чіткі нормативні параметри, то за основу взято директиву 2006/7/ЕС щодо управління якістю води для купання, прийняту в Європейському Союзі.

У 2019 р. «Блакитним прапором» було відзначено 3797 пляжів та яхтово-катерних стоянок у світі, в лідерах були: Іспанія – 669; Греція – 515; Туреччина – 463.

В 2021 р. було відзначено 4831 пляж та яхтово-катерних стоянок у 50 країнах.

Пляжі, які отримали «Блакитний прапор», вносяться в перелік Всесвітньої туристичної організації, як рекомендовані для відвідування.

7.6. Екологічна сертифікація пляжів за міжнародною програмою «Блакитний прапор» в Україні

Україна підключилася до участі в програмі «Блакитний прапор» в 2010 р. А в 2021 р. 19 українських пляжів були відзначені сертифікатом «Блакитний прапор» (табл. 7.6, рис. 7.6).

Таблиця 7.6. **Морські та прісноводні пляжі в Україні, які відзначені екологічним сертифікатом «Блакитний прапор» міжнародного Фонду екологічної освіти (FEE) в 2021 р.**

№	Назва пляжу	Місце розташування
1	2	3
Чорне море		
1	Центральний пляж	м. Чорноморськ, Одеська обл.
2	Ruta Resort & Event Hotel	селище Затока, Одеська обл.
3	Caleton	м. Одеса
4	Причал №1	м. Одеса
5	SunDali	м. Одеса
6	Zanzibar	с. Фонтанка, Одеський район, Одеська обл.
Азовське море		
7	Чайка-1	с. Генічеська Гірка, Генічеський район, Херсонська обл.
8	Арабатка.club	с. Генічеська Гірка, Генічеський район, Херсонська обл.
9	Центральний пляж	с. Щасливцеве, Генічеський район, Херсонська обл.
Басейн р. Дніпро		
10	Дитячий	м. Київ, Дніпровський район, Гідропарк, р. Дніпро
11	Золотий	м. Київ, Дніпровський район, Гідропарк, р. Дніпро
12	Венеція	м. Київ, Дніпровський район, Гідропарк, р. Дніпро
13	Молодіжний	м. Київ, Дніпровський район, Десенка - протока р. Дніпро
14	Веселка	м. Київ, Дніпровський район, Микільська Слобідка, р. Дніпро

Закінчення табл. 13.6

1	2	3
15	Галерний	м. Київ, Голосіївський район, Галерна затока р. Дніпро
16	Троєщина	м. Київ, Деснянський район, Десенка – протока р. Дніпро
17	Чорторий	м. Київ, Деснянський район, Десенка – протока р. Дніпро
18	Пуща-Водиця	м. Київ, Оболонський район, Пуща-Водиця, став на р. Горенка правій притоці р. Ірпінь
19	Good Zone	с. Піщанка, Новомосковський район, Дніпропетровська обл., р. Самара

Серед них 9 морських пляжів: 6 пляжів на Чорному морі – в Одесі і Одеській області; 3 пляжі на Азовському морі – в Генічеському районі Херсонської області.

Всі 10 відзначених прісноводних пляжів знаходяться на Дніпрі або в його басейні: 9 – в Києві: 1 – в Дніпропетровській області. При цьому, варто відзначити позитивну динаміку цього процесу, наприклад, у Києві у 2017 р. сертифікатом «Блакитний прапор» було відзначено лише три пляжі.

а) пляж «Ruta Resort» – Чорне море, селище Затока, Одеська обл.

б) пляж «Чорторий» – р. Дніпро (протока Десенка), м. Київ

Рис. 7.6. **Пляжі в Україні, що відзначалися міжнародним сертифікатом «Блакитний прапор» в 2021 р.: а) морський; б) річковий**

ДОДАТКИ

Додаток А

Назви хімічних елементів, символи, протонне число згідно з ДСТУ 2439:2018 «Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи» (в таблиці 108 хімічних елементів**)**

Назва українською	Назва англійською	Назва латинською	Сим-вол	Прото-нне число	Атомна маса
айнштайній	einsteinium	einsteinium	Es	99	254
азот	nitrogen	nitrogenium	N	7	14,007
актиній	actinium	actinium	Ac	89	227
алюміній	aluminium	aluminium	Al	13	26,98
америцій	americium	americium	Am	95	243
арґон	argon	argon	Ar	18	39,948
арсен	arsenic	arsenicum	As	33	74,922
астат	astatine	astatium	At	85	210
барій	barium	barium	Ba	56	137,34
берилій	beryllium	beryllium	Be	4	9,012
берклій	berkelium	berkelium	Bk	97	247
бісмут	bismuth	bismuthum	Bi	83	208,98
бор	boron	borum	B	5	10,811
борій	bohrium	bohrium	Bh	107	262
бром	bromine	bromum	Br	35	79.909
ванадій	vanadium	vanadium	V	23	50,942
водень	hydrogen	hydrogenium	H	1	1,008
вольфрам	tungsten	wolframium	W	74	183,85
вуглець	carbon	carboneum	C	6	12,001
ґадолініій	gadolinium	gadolinium	Gd	64	157,25
ґалій	gallium	gallium	Ga	31	69,72
гасій	hassium	hassium	Hs	108	265
гафній	hafnium	hafnium	Hf	72	178,49
гелій	helium	helium	He	2	4,003
ґерманій	germanium	germanium	Ge	32	72,59
гольмій	holmium	holmium	Ho	67	164,93
дармштадтій	darmstadtium	darmstadtium	Ds	110	281
диспрозій	dysprosium	dysprosium	Dy	66	162,5
дубній	dubnium	dubnium	Db	105	262
ербій	erbium	erbium	Er	68	167,26
європій	europium	europium	Eu	63	151,96
залізо	iron	ferrum	Fe	26	55,847
золото	gold	aurum	Au	79	196,967
індій	indium	indium	In	49	114,82
іридій	iridium	iridium	Ir	77	192,2
ітербий	ytterbium	ytterbium	Yb	70	173,04
ітрій	yttrium	yttrium	Y	39	88,905
йод	iodine	iodum	I	53	126,904

Назва українською	Назва англійською	Назва латинською	Сим-вол	Прото-нне число	Атомна маса
кадмій	cadmium	cadmium	Cd	48	112,4
калій	potassium	kalium	K	19	39,102
каліфорній	californium	californium	Cf	98	252
кальцій	calcium	calcium	Ca	20	40,08
кисень	oxygen	oxygenium	O	8	15,999
кобальт	cobalt	cobaltum	Co	27	58,933
коперницій	copernicium	copernicium	Cn	112	285
кремній	silicon	silicium	Si	14	28,086
криптон	krypton	krypton	Kr	36	83,8
ксенон	xenon	xenon	Xe	54	131,3
кюрій	curium	curium	Cm	96	247
лантан	lanthanum	lanthanum	La	57	138,91
ліверморій	livermorium	livermorium	Lv	116	292
літій	lithium	lithium	Li	3	6,939
лоуренсій	lawrencium	lawrencium	Lr	103	256
лютецій	lutetium	lutetium	Lu	71	174,97
маґній	magnesium	magnesium	Mg	12	24,312
манґан	manganese	manganum	Mn	25	54,938
мейтнерій	meitnerium	meitnerium	Mt	109	265
менделєвій	mendelevium	mendelevium	Md	101	257
мідь	copper	cuprum	Cu	29	63,54
молібден	molybdenum	molybdenum	Mo	42	95,94
московій	moscovium	moscovium	Mc	115	288
натрій	sodium	natrium	Na	11	22,990
неодим	neodymium	neodymium	Nd	60	144,24
неон	neon	neon	Ne	10	20,183
нептуний	neptunium	neptunium	Np	93	237
нігоній	nihonium	nihonium	Nh	113	277
нікель	nickel	niccolum	Ni	28	58,71
ніобій	niobium	niobium	Nb	41	92,906
нобелій	nobelium	nobelium	No	102	255
оґанесон	oganesson	oganesson	Og	118	294
олово	tin	stannum	Sn	50	118,69
осмій	osmium	osmium	Os	76	190,2
паладій	palladium	palladium	Pd	46	106,4
платина	platinum	platinum	Pt	78	195,09
плутоній	plutonium	plutonium	Pu	94	244
полоній	polonium	polonium	Po	84	210
празеодим	praseodymium	praseodymium	Pr	59	140,907
прометій	promethium	promethium	Pm	61	147
протактиній	protactinium	protactinium	Pa	91	231
радій	radium	radium	Ra	88	226
радон	radon	radon	Rn	86	222

Назва українською	Назва англійською	Назва латинською	Сим-вол	Прото-нне число	Атомна маса
резерфордій	rutherfordium	rutherfordium	Rf	104	261
реній	rhenium	rhenium	Re	75	186,2
рентґеній	roentgenium	roentgenium	Rg	111	280
родій	rhodium	rhodium	Rh	45	102,905
ртуть	mercury	hydrargyrum	Hg	80	200,59
рубідій	rubidium	rubidium	Rb	37	85,47
рутеній	ruthenium	ruthenium	Ru	44	101,07
самарій	samarium	samarium	Sm	62	150,35
свинець	lead	plumbum	Pb	82	207,19
селен	selenium	selenium	Se	34	78,96
сіборґій	seaborgium	seaborgium	Sg	106	269
сірка	sulfur	sulfur	S	16	32,064
скандій	scandium	scandium	Sc	21	44,956
срібло	silver	argentum	Ag	47	107,87
сурма	antimony	stibium	Sb	51	121,75
стронцій	strontium	strontium	Sr	38	87,62
талій	thallium	thallium	Tl	81	204,37
тантал	tantalum	tantalum	Ta	73	180,948
телур	tellurium	tellurium	Te	52	127,6
теннессин	tennessine	tennessinum	Ts	117	291
тербій	terbium	terbium	Tb	65	158,924
технецій	technetium	technetium	Tc	43	97
титан	titanium	titanium	Ti	22	47,9
торій	thorium	thorium	Th	90	232,038
тулій	thulium	thulium	Tm	69	168,934
уран	uranium	uranium	U	92	238,03
фермій	fermium	fermium	Fm	100	257
флеровій	flerovium	flerovium	Fl	114	289
фтор	fluorine	fluorum	F	9	18,998
фосфор	phosphorus	phosphorus	P	15	30,974
францій	francium	francium	Fr	87	223
хлор	chlorine	chlorum	Cl	17	35,453
хром	chromium	chromium	Cr	24	51,996
цезій	caesium	caesium	Cs	55	132,905
церій	cerium	cerium	Ce	58	140,12
цинк	zinc	zincum	Zn	30	65,37
цирконій	zirconium	zirconium	Zr	40	91,22

Додаток Б

Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води за ДСанПіН 2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною"

№ з/п	Поканик	Одиниця виміру	Номативи для питної води		
			водопровід-ної	з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пуктів розливу та бюветів
1	2	3	4	5	6
1. Органолептичні показники					
1	Запах, при t= 20 ºС	бали	<= 2	<= 3	<= 0 (2) [4]
	Запах, при t= 60 ºС	бали	<= 2	<= 3	<= 1 (2) [4]
2	Забарвленість	градуси	<= 20 (35) [1]	<= 35	<= 10 (20) [4]
3	Каламутність	1 НОК= 0,58 мг/дм^3	<= 1,0 (3,5) [1] <= 2,6 (3,5) [1] - для підз. дж.	<= 3,5	<= 0,5 (1,0) [4]
4	Смак та присмк	бали	<= 2	<= 3	<= 0 (2) [4]
2. Фізико-хімічні показники					
а) неорганічні компоненти					
5	Водневий показник	од. pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5 (>= 4,5) [5]
6	Діоксид вуглецю	%	не визначається	не визначається	0,2 - 0,3 – для слабо газованої; 0,31 - 0,4 – для середньо газованої; >0,4 – для сильно газованої
7	Залізо загальне	мг/дм^3	<= 0,2 (1,0) [1]	<= 1,0	<= 0,2
8	Загальна жорсткість	ммоль/дм^3	<= 7,0 (10,0) [1]	<= 10,0	<= 7,0
9	Загальна лужність	ммоль/дм^3	не визначається	не визначається	<= 6,5
10	Йод	мкг/дм^3	не визначається	не визначається	<= 50
11	Кальцій	мг/дм^3	не визначається	не визначається	<= 130
12	Магній	мг/дм^3	не визначається	не визначається	<= 80
13	Марганець	мг/дм^3	<=0,05 (0,5) [1]	<= 0,5	<= 0,05
14	Мідь	мг/дм^3	<=1,0	не визначається	<= 1,0
15	Поліфосфати (PO_4^{3-})	мг/дм^3	<=3,5	не визначається	<= 0,6 (3,5) [4]

№ з/п	Поканик	Одиниця виміру	Номативи для питної води		
			водопровід-ної	колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пуктів розливу та бюветів
16	Сульфати	мг/дм^3	<=250(500) [1]	<=500	<= 250
17	Сухий залишок	мг/дм^3	<=1000(1500) [1]	<=1500	<= 1000
18	Хлор залишковий вільний	мг/дм^3	<=0,5	<=0,05	<= 0,05
19	Хлориди	мг/дм^3	<=250(350) [1]	<=350	<= 250
20	Цинк	мг/дм^3	<=1,0	не визначається	<= 1,0
21	Хлор залишковий зв'язаний	мг/дм^3	<=1,2	<=1,2	<= 0,05
б) органічні компоненти					
21	Хлор залишковий зв'язаний	мг/дм^3	<=1,2	<=1,2	<= 0,05
1. Санітарно-токсикологічні показники					
а) неорганічні компоненти					
22	Алюміній	мг/дм^3	<= 0,20 (0,50) [2]	не визначається	<= 0,1
23	Амоній	мг/дм^3	<= 0,5 (2,6) [1]	<= 2,6	<= 0,1 (1,2) [1, 4]
24	Діоксид хлору	мг/дм^3	>= 0,1	не визначається	не визначається
25	Кадмій	мг/дм^3	<= 0,001	не визначається	<= 0,001
26	Кремній	мг/дм^3	<= 10	не визначається	<= 10
27	Миш'як	мг/дм^3	<= 0,01	не визначається	<= 0,01
28	Молібден	мг/дм^3	<= 0,07	не визначається	<= 0,07
29	Натрій	мг/дм^3	<= 200	<= 1,0	<= 200
30	Нітрати (за NO_3^-)	мг/дм^3	<= 50	не визначається	<= 50 [4]
31	Нітрити	мг/дм^3	<= 0,5 (0,1) [3]	<= 3,3	<= 0,5 (0,1) [7]
32	Озон залишковий	мг/дм^3	0,1-0,3	не визначається	не визначається
33	Ртуть	мг/дм^3	<= 0,0005	<= 0,05	<= 0,0005
34	Свинець	мг/дм^3	<= 0,010	не визначається	<= 0,010
35	Срібло	мг/дм^3	не визначається	не визначається	<= 0,025

Закінчення додатку Б

36	Фториди	мг/дм^3	клімат. зони: IУ - <= 0,7; III – <= 1,2; II – <= 1,5	<= 1,5	<= 1,5;[6] клімат. зони: IУ - <= 0,7; III – <= 1,2; II – <= 1,5
37	Хлорити	мг/дм^3	<= 0,02	не визначається	не визначається
б) органічні компоненти					
38	Поліакриламід	мг/дм^3	<= 2,0	не визначається	< 0,2
39	Формальдегід	мг/дм^3	<= 0,05	не визначається	<= 0,05
40	Хлороформ	мг/дм^3	-	не визначається	<= 6
в) інтегральний показник					
41	Перманганатна окиснюваність	мг/дм^3	-	не визначається	<= 2,0 (5,0) [4]

Додаток В

Середня концентрація головних йонів і мінералізація води озер Шацької групи, мг/дм^3

Озеро	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	$\sum_i$
Світязь	122	10	13	34	4	15	198
Пулемецьке	134	14	14	40	5	11	218
Луки	85	3	12	20	4	12	136
Люцимир	171	14	18	50	4	18	275
Острів'янське	116	10	14	36	2	12	190
Пісочне	61	9	11	20	3	11	115
Перемут	70	2	12	15	2	15	190
Кримно	140	22	18	40	4	22	246
Чорне Велике	159	13	46	58	2	25	303
Велике Піщанське	79	11	21	24	4	14	163

Середнє значення pH, концентрації кисню, мінеральних сполук азоту та заліза у воді деяких озер Шацької групи, мг/дм^3

Озеро	pH	O_2	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Fe^2+	Fe^3+
Світязь	7,9	10,5	0,1	0,01	1,7	0,0	0,3
Перемут	7,8	11,0	0,1	0,01	1,3	0,0	0,3
Пісочне	7,7	10,9	0,1	0,01	1,3	0,0	0,3

Додаток Г

Середньорічні концентрації головних йонів і мінералізація води річок України, мг/дм^3

№	Річка-пункт	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+	∑i
1.	Тур'я – м. Ковель	264,8	39,5	22,5	84,9	10,8	18,3	441
2.	Стохід – с. Малинівка	267,0	40,5	27,3	89,4	18,2	16,0	458
3.	Стир – м. Луцьк	260,5	32,3	27,7	77,3	14,7	13,3	426
4.	Горинь – с. Оженін	248,9	42,2	22,9	71,5	17,3	15,2	418
5.	Случ – м. Сарни	181,2	26,4	20,4	55,0	10,2	14,9	308
6.	Уж – смт Поліське	82,3	24,6	18,7	22,2	6,77	14,3	169
7.	Тетерев – м. Житомир	231,2	45,3	47,9	65,5	17,2	34,4	442
8.	Ірпінь – с. Мостище	218,5	32,5	25,9	71,1	12,2	16,8	377
9.	Десна – м. Чернігів	205,9	24,0	17,9	58,9	10,9	13,2	331
10.	Десна – с. Розльоти	181,0	17,7	12,6	64,8	12,1	9,0	297
11.	Рось – К.-Шевченківський	299,2	27,7	24,8	64,4	19,7	22,6	458
12.	Тясьмин – с. В. Яблунівка	454,2	70,5	44,6	79,7	30,0	82,7	762
13.	Сула – м. Лубни	405,2	44,4	29,0	89,4	35,5	35,8	639
14.	Псел – с. Запсілля	336,3.	89,5	40,0	80,4	28,5	34,3	609
15.	Ворскла – с. Чернетчина	351,0	75,0	27,4	85,6	20,2	48,7	608
16.	Орель – с. Чорноглазівка	'320,7	625	369	198,9	103,6	250,8	1868
17.	Самара – с. Кочеріжки	306,0	718,5	471,3	226	121,5	228,9	2072
18.	Конка – м. Пологи	–	1065,8	241,2	–	88,9	–	2587
19.	Базавлук – с. К.–Наталівка	312,6	476,8	243,1	165,9	101,3	164,8	1465
20.	Інгулець – м. Кривий Ріг	229,4	427,4	1486,9	198,6	115,4	1073,2	3531
21.	Дніпро – м. Київ	158,7	26,6	20,5	51,8	11,3	13,5	282
22.	Дністер – м. Галич	106,4	64,7	46,9	39,9	12,9	24,1	295
23.	Дністер – м. Могилів-Подільський	203,8	64,9	47,1	65,1	17,0	27,6	426
24.	Дністер – м. Бендери	233,0	96,7	54,3	74,5	24,1	51,7	534
25.	Південний Буг – с. Сабаров	310,9	48,9	25,1	83,1	18,2	21,9	50.8
26.	Південний Буг – с. Олександрівка	298,3	47,1	43,0	71,7	23,5	35,7	519
27.	Інгул – с. Новогорожене	310,6	192,1	126,1	117,6	35,6	104,1	886
28.	Молочна – м. Токмак	317,0	1234,0	319,1	325,7	152,3	309,0	2657

№	Річка-пункт	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+	∑i
29.	Обитічна – м. Приморськ	285,8	2122,8	681,4	500,9	224,2	265,8	4081
30.	Кальчик – м. Маріуполь	206,1	1237,0	540,2	286,3	80,4	510,4	2860
31.	Сів. Донець – с. Огурцеве	379,4	107,1	43,0	106,1	24,2	53,8	714
32.	Сів. Донець – с. Кружилівка	249,1	270,2	275,3	144,1	34,2	186,3	1159
33.	Зах. Буг – м. Сокаль	294,7	67,8	55,1	92,3	15,9	38,5	564
34.	Стрий – с. Н. Кропивник	145,8	29,2	12,1	40,9	10,9	10,4	249
35.	Свіча – с. Зарічне	69,5	29,3	28,0	23,5	6,0	13,4	170
36.	Лімниця – с. Перевозець	76,4	36,6	19,6	28,3	7,4	11,2	180
37.	Уж – м. Ужгород	95,1	27,0	15,7	30,5	8,1	8,5	185
38.	Латориця – м. Мукачеве	109,9	31,1	16,6	31,5	8,9	10,3	208
39.	Тиса – м. Рахів	112,4	21,8	12,0	34,2	7,9	8,8	197
40.	Студений – с. Н. Студений	156,1	25,7	13,1	43,4	10,7	11,1	260
41.	Ріка – м. Хуст	95,2	26,7	15,4	29,1	7,27	11,7	185
42.	Теребля – с. Колочава	80,9	16,0	8,3	23,6	6,5	6,3	142
43.	Прут – м. Чернівці	184,0	44,2	34,0	56,1	10,3	25,0	354
44.	Прут – м. Яремча	106,7	30,2	8,2	30,7	6,9	8,8	192
45.	Тересва – смт Дубове	79,3	17,5	12,7	23,)	9,3	8,8	151
46.	Ріка – с. Міжгір'я	117,2	26,6	23,5	35,5	10,6	27,0	240
47.	Дністер – м. Самбір	180,8	46,0	29,3	56,4	19,0	17,0	349
48.	Уж – с. Жорнава	106,8	24,2	9,8	34,7	7,6	8,8	192
49.	Боржава – с. Шаланки	73,6	21,7	17,1	24,2	7,8	7,2	152
50.	Чорна – с. Чорноріченське	213,2	23,6	14,6	68,1	6,3	9,8	336
51.	Кача – с. Баштанівка	228,9	75,0	16,9	73,3	18,5	18,1	431
52.	Дерекойка – м. Ялта	235,3	50,7	21,9	70,6	15,2	20,3	414
53.	Альма – вдсх Партизанське	239,1	50,5	9,3	63,8	13,2	14,6	391
55.	Салгир – с. Двуріччя	239,3	535,4	520,4	215,0	107,1	266,5	1884
56.	Бурульча – с. Міжгір’я	257,5	22,3	10,4	82,7	6,5	7,7	387
57.	Су–Індолі – с. Тополівка	–	77,0	26,8	–	14,2	–	539
58.	Таракташ – м. Судак	–	440,7	170,3	–	63,6	–	1349

Додаток Д. **Гігієнічні вимоги до складу та властивостей води водних об'єктів в пунктах господарсько-питного і культурно-побутового водокористування за ДСП 173-96 «Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів» (за додатком 11 до ДСП 173-96)**

Показник складу води водного об'єкта	**Категорія водокористування**	
	Для централізованого або нецентралізованого господарсько-питного водопостачання, а також для водопостачання харчових підприємств	Для купання, спорту та відпочинку населення, а також водойм в межах населених пунктів
1	2	3
Суспензовані речовини	Вміст суспензованих речовин не повинен збільшуватись більш ніж на:	
	0,25 мг/дм^3	0,75 мг/дм^3
	Для водойм, які містять у межень понад 30 мг/дм^3 природних мінеральних речовин, допускається збільшення суспензованих речовин у воді в межах 5%. Суспензії із швидкістю випадання понад 0,4 мм/с для проточних водоних об'єктів та понад 0,2 мм/с для водосховищ до скиду забороняються	
Плаваючі домішки (речовини)	На поверхні водойми не повинні виявлятись плаваючі плівки, плями мінеральних масел та скупчення інших домішок	
Запахи	Вода не повинна набувати невластивих їй запахів інтенсивністю більше I бала, які виявляються:	
	безпосередньо або при наступному хлоруванні, або інших засобах обробки	безпосередньо
Забарвлення	Не повинно виявлятися у стовпчику	
	20 см	10 см
Температура, t ^oC	Літня температура води в результаті спуску стічних вод не повинна підвищуватись вище, ніж на 3 ^oC у порівнянні з середньомісячною температурою самого жаркого місяця року за останні 10 років	
Водневий показник - pH	Не повинен виходити за межі 6,5 - 8,5	
Мінеральний склад - $\sum_i$, Cl^-, SO_4^{2-}	Не повинен перевищувати за сухим залишком - 1000 мг/дм^3, у тому числі хлоридів – 350 мг/дм^3, сульфатів - 500 мг/дм^3	
Розчинений кисень, O_2	Не повинен бути менше 4 мг/дм^3 в будь-який період року в пробі, відібраній до 12 години дня	

1	2	3
Біохімічне споживання кисню – БСК повне	Не повинно перевищувати при 20 °С:	
	3,0 мгO_2/дм^3	6,0 мгO_2/дм^3
Хімічне споживання кисню – ХСК	Не повинно перевищувати	
	15,0 мгО/дм^3	30,0 мгО/дм^3
Збудники захворювань	Вода не повинна містити збудників захворювань	
Лактозопозитивні кишкові палички - ЛКП	Не більше 10000 в дм^3	Не більше 5000 в дм^3
Коліфаги (у бляшкоутворюваних одиницях - БУО)	Не більше 100 в дм^3	Не більше 100 в дм^3
Життєздатні яйця гельмінтів (аскарид, волосоголовців, токсокар, фасціол), онкосфери теніїд та життєздатні цисти патогенних кишкових найпростіших	Не повинні міститися в 1 дм^3	
Хімічні речовини	Не повинні міститися в концентраціях, що перевищують ГДК або ОДР	

Додаток Е. **Нормативи гранично допустимих концентрації основних забруднювальних речовин у внутрішніх морських водах та територіальному морі України («Правила охорони внутрішніх морських вод і територіального моря України від забруднення та засмічення /**
Затверджено постановою Кабінету Міністрів України від 29.02.1996 р. № 269; редакція постанови Кабінету Міністрів України від 29.03.2002 р. № 431)

Показник	**Значення**
Розчинений кисень, мг/дм^3	не нижче ніж 4
Завислі речовини, мг/дм^3	фонові значення району водокористування
Солоність, г/дм^3	12–18
Сульфати, г/дм^3	3,5
Хлор-іон, г/дм^3	11,9
Амоній сольовий, мг/дм^3	0,5
Нітрати, мг/дм^3	40
Нафтопродукти, мг/дм^3	0,05
Біохімічне споживання кисню (БСК$_{повне}$), мгO_2/дм^3	не більше ніж 3
Залізо, мг/дм^3	0,05
Рівень токсичності води (на основі біотестування)	нетоксична
Водневий показник, од. pH	6,5–8,5
Колі-індекс, КУО/дм^3	1000 –10000
Індекс колі-фага, БУО/дм^3	не більше ніж 100

БІБЛІОГРАФІЯ

Основна

1. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. К.: Наукова думка, 2007. 456 с.

2. Хільчевський В.К. Хімічний аналіз вод: навч. посібник. К.: ВПЦ ''Київский університет", 2004. 61 с.

3. Хільчевський В.К., Гребінь В.В. Водні об'єкти України та рекреаційне оцінювання якості води: навч. посібник. К.: ДІА, 2022. 240 с.

4. Хільчевський В.К., Забокрицька М.Р. Хімічний аналіз та оцінка якості природних вод: навч. посібник. Луцьк: Вежа-Друк, 2021. 76 с.

Додаткова

5. Кравчинський Р.Л., Хільчевський В.К., Корчемлюк М.В., Стефурак О.М. Моніторинг природних водних джерел Карпатського національного природного парку: монографія / За ред. В.К. Хільчевського. Івано-Франківськ: Фоліант, 2019. 124 с.

6. Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Гідрохімічний довідник: Поверхневі води України. Гідрохімічні озрахунки. Методи аналізу. К.: Ніка-Центр, 2008. 656 с.

7. Плічко Л.В., Хільчевський В.К., Зацерковний В.І. Оцінка стану водних об'єктів з використанням ДЗЗ: монографія / За ред. В.К. Хільчевського. К.: ДІА, 2026. 172 с.

8. Хільчевський В.К. Гідрохімічний словник. К., ДІА, 2022. 208 с.

9. Хільчевський В.К. Моніторинг вод в Україні: методи оцінювання якості води для різних цілей у зв'язку зі змінами нормативної бази (2014-2021 рр.). Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія, 2021. № 3(61). С. 6-19.

10. Хільчевський В.К. Нариси історії гідрохімії в Україні. К.: ДІА. 2020. 136 с.

11. Хільчевський В.К. Оцінювання якості рекреаційного водного середовища: світові тенденції, рекомендації ВООЗ, директива ЄС щодо води для купання. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія, 2021. № 4(62). С. 6-17.

12. Хільчевський В.К., Гребінь В.В. Гідрологія та гідрохімія: навч. посібник. - К.: ДІА, 2025. 352 с.

13. Хільчевський В.К., Забокрицька М.Р. Облаштування, моніторинг та екологічна сертифікація пляжів на рекреаційних водних об'єктах. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія, 2022. № 2(64). С. 40-52.

14. Хільчевський В.К., Забокрицька М.Р. Особливості нормативного оцінювання якості води водних об'єктів для рекреаційних цілей в Україні. Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. 2022. № 1(63). С. 40-53.

15. Хільчевський В.К., Забокрицька М.Р., Карпюк З.К. Гідрохімія: навчально-методичний комплекс. К.: ДІА, 2025. 244 с.

16. Хільчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. Основи гідрохімії. К.: Ніка-Центр, 2012. 326 с.

17. Хільчевський В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. Регіональна гідрохімія України. К.: ВПЦ «Київський університет», 2019. 343 с.

Нормативні документи

18. Водна стратегія України на період до 2050 року. Схвалено розпорядженням КМУ від 9 грудня 2022 р. № 1134-р. Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1134-2022-%D1%80#Text

19. Водний кодекс України від 6 червня 1995 р. № 213/95-ВР. - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/213/95-%D0%B2%D1%80#Text

20. Гігієнічні нормативи якості води водних об’єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення / Затверджено наказом МОЗ України від 02.05.2022 р. № 721, - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22/ed20230222#Text

21. Директива 2000/60/ЄС Європейського парламенту і Ради «Про встановлення рамок діяльності Співтовариства в галузі водної політики» від 23.10.2000 р. - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/994_962#Text

22. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною / Затверджено наказом МОЗ України від 12.05.2010 р. № 400, - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text

23. ДСП 173-96. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів. Додаток 11: Гігієнічні вимоги до складу та властивостей води водних об'єктів в пунктах господарсько-питного і культурно-побутового водокористування / Затверджено наказом МОЗ України від 19.06.1996 р. № 173, зі змінами - наказ МОЗ України від 18.05.2018 р. № 952. - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0379-96#Text

24. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. К., Мінекономрозвитку України, 2014. 25 с.

25. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 36 с.

26. ДСТУ 2439:2018. Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи. К., ДП «УкрНДНЦ», 2019. 12 с.

27. Морська природоохоронна стратегія України / Схвалено розпорядженням КМ України від 11.10.2021 р. №1240-р. – Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1240-2021-%D1%80#Text

28. Перелік забруднюючих речовин для визначення хімічного стану масивів поверхневих і підземних вод та екологічного потенціалу штучного або істотно зміненого масиву поверхневих вод / Затверджено наказом Міністерства екології та природних ресурсів від 06.02.2017 р. № 45. - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0235-17#Text

29. Порядок здійснення державного моніторингу вод / Затверджено постановою Кабінету Міністрів Українивід від 19 вересня 2018 р. № 758. - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/758-2018-%D0%BF#Text

30. Розпорядження Кабінету Міністрів України «Про визнання такими, що втратили чинність, та такими, що не застосовуються на території України, актів санітарного законодавства» від 20.01.2016 р. № 94-р. - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/94-2016-%D1%80#Text

31. Blue Flag. Official website. – Режим доступу: https://www.blueflag.global/

32. Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC. – Режим доступу: https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2006/7/oj/eng

33. Guidelines on Recreational Water Quality. Volume 1. Coastal and Fresh Waters.. Geneva: World Health Organization; 2021. – Режим доступу:: https://apps.who.int/iris/handle/10665/342625

Навчальне видання

Хільчевський Валентин Кирилович

Забокрицька Мирослава Романівна

Хімічний аналіз та оцінка якості води для рекреаційних цілей

Навчальний посібник

Оригінал-макет – авторський
Обкладинка – М. Р. Забокрицька

Зображення на обкладинці:
«Блакитний прапор» міжнародного Фонду екологічної освіти –
міжнародний знак якості для пляжів

Підписано до друку 01.06.2026 р. Формат 60х84 1/16
Умовн. друк. арк. 8

Видавництво «ДІА»
03022, Київ, вул. Васильківська, 45
Тел. (044) 257-16-15. E-mail: dia_1997@ukr.net
Свідоцтво про внесення до
Державного реєстру суб'єктів видавничої справи
ДК № 1149 від 12.12.2002 р.
Надруковано – друкарня ТОВ «ДІА»

ХІЛЬЧЕВСЬКИЙ ВАЛЕНТИН КИРИЛОВИЧ

доктор географічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, почесний працівник гідрометслужби України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, професор кафедри гідрології та гідроекології географічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

ЗАБОКРИЦЬКА МИРОСЛАВА РОМАНІВНА

кандидат географічних наук, доцент кафедри фізичної географії географічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки