

Національний університет "Чернігівський колегіум" імені  
Т.Г.Шевченка

Природничо-математичний факультет  
Кафедра хімії, технологій та фармації

## Кваліфікаційна робота

освітнього ступеня «бакалавр»

на тему

«Дослідження вмісту рухомих форм Феруму,  
Цинку та Плюмбуму в ґрунті»

Виконала:

студентка 4 курсу, 42 групи  
спеціальності 102 Хімія

Савонова Анастасія Олександрівна

Науковий керівник:

к.х.н., доц. кафедри хімії,  
технологій та фармації

Купчик Олена Юріївна

Чернігів – 2020

Роботу подано до розгляду « 09 » 06 2020 року.

Студент(ка)

  
(підпис)

Савонова А.О.

(прізвище та ініціали)

Науковий керівник

  
(підпис)

Купчик О.Ю.

(прізвище та ініціали)

Рецензент

  
(підпис)

Ткачук Ж.В.

(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційну роботу (проект) розглянуто на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації. Протокол № 15 від « 18 » травня 2020 року.

Студент (ка) допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри

  
(підпис)

Курмакова І.М.

(прізвище та ініціали)

|  |    |
|--|----|
| <b>ВСТУП</b> .....   | 6  |
| <b>РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....                                       | 9  |
| <b>1.1 Хімічний склад ґрунтів</b> .....  | 9  |
| <b>1.1.1 Форми сполук хімічних речовин в ґрунті</b> .....  | 10 |
| <b>1.1.2 Важкі метали в ґрунті</b> .....   | 12 |
| <b>1.1.3 Цинк в ґрунті</b> .....   | 15 |
| <b>1.1.4 Плюмбум в ґрунті</b> .....  | 17 |
| <b>1.1.5 Форми залягання Феруму у ґрунті</b> .....   | 19 |
| <b>1.2 Методи аналізу ґрунтів</b> .....  | 24 |
| <b>1.2.1 Фотометрія</b> .....  | 26 |
| <b>1.2.2 Вольтамперометрія</b> .....   | 34 |
| <b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....   | 42 |
| <b>2.1 Апаратура та реагенти</b> .....   | 42 |
| <b>2.2 Проби ґрунту</b> .....  | 42 |
| <b>2.3 Методики аналізу</b> .....  | 44 |
| <b>РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....  | 48 |
| <b>3.1 Визначення вмісту іонів Плюмбуму та Цинку методом інверсійної вольтамперометрії</b> ..... | 48 |
| <b>3.2 Визначення вмісту іонів Феруму (III) методом фотоколориметрії</b> .....                   | 51 |
| <b>3.3 Розрахунок актуальної кислотності за вмістом рухомих форм Феруму</b> .....                | 53 |
| <b>3.4 Кореляційна залежність між вмістом металів</b> .....                                      | 55 |
| <b>ВИСНОВКИ</b> .....  | 59 |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....  | 61 |
| <b>ДОДАТКИ</b> .....   | 62 |

## РЕФЕРАТ

Ґрунт є особливою формою біосфери: його шар не тільки накопичує всі забруднюючі речовини, але і виступає як природний переносник хімічних елементів в атмосферу, гідросферу, рослини, продукти харчування й далі в тварин і людину.

Метали порівняно легко накопичуються в ґрунтах, але важко і повільно з нього видаляються. Тому сьогодні важливо контролювати вміст металів, для запобігання токсичного впливу на навколишнє середовище.

Мета дослідження полягає у визначенні вмісту Феруму, Плюмбуму та Цинку в ґрунтах.

Завдання:

1. Проаналізувати інформаційні джерела та підібрати доцільні методи аналізу рухомих форм Феруму, Цинку та Плюмбуму в ґрунті.
2. Дослідити зразки ґрунту на вміст іонів  $Fe^{3+}$ .
3. Визначити концентрації іонів Цинку та Плюмбуму.
4. Розрахувати теоретичне значення рН та з'ясувати кореляційну взаємозалежність вмісту металів.

## ВИСНОВКИ:

1. Аналіз інформаційних джерел показав, що найбільш доступним методом визначення іонів  $Fe^{3+}$  є фотоколориметрія. В той час, як метод інверсійної вольтамперометрії – один з найточніших методів для визначення іонів  $Zn^{2+}$  та  $Pb^{2+}$ .
2. Представлені значення вмісту рухомих форм заліза збільшуються з глибиною, досягаючи максимальних величин у верстві 60-80 см, що імовірно, пов'язано із зменшенням вмісту кисню у ґрунті та посиленням відновних процесів, внаслідок яких розчинність сполук зростає
3. Визначення концентрацій іонів Плюмбуму та Цинку показало, що отриманні показники знаходяться у межах норми, оскільки діапазон значень знаходиться в межах від 0,00042 до 3,3 мг/кг та від 0,0019 до 0,020

мг/кг для Zn та Pb відповідно. У розчистці 1 динаміка росту вмісту Zn в ґрунті відслідковується до точки №5 (найглибшої точки відбору проб). Тенденції зміни концентрації Pb з поглибленням не виявлено. Встановлено, що у розчистці 2 вміст жодного з металів не залежить від глибини залягання досліджуваного ґрунту.

4. Розраховане теоретичне значення рН, що показало нейтральну реакцію середовища. Встановлено, що кореляційна залежність між металами відсутня.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Одним з найсильніших за дією і найбільш поширеним хімічним забрудненням навколишнього середовища є забруднення важкими металами. До важких металів відносяться більше 40 хімічних елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва, маса атомів яких становить понад 50 атомних одиниць. Іноді важкими металами називають елементи, щільність яких більше 7 - 8 тис. кг/м<sup>3</sup> (крім благородних і рідкісних)[1].

Головним природним джерелом важких металів є породи (магматичні й осадові) і породоутворюючі мінерали. Основними джерелами надходження та їх подальшого розсіювання й міграції важких металів є: ТЕЦ, котельні, автотранспорт, промислові підприємства, сільськогосподарські добрива та ін.[2].

До найбільш токсичних важких металів відносять ті, вміст яких в живих організмах дуже малий і досить невеликого збільшення їх концентрації, щоб зробити її небезпечною для процесів метаболізму. З цієї точки зору особливо токсичними є Hg, Cd, Pb, As, Co, Mo [3].

Утворення комплексних сполук металів з органічною речовиною ґрунту сприяє виведенню зайвих мас металів з міграційних циклів на тривалий час. Міцність фіксації різних металів в органічних сполуках, що містяться в ґрунтах неоднакова. Найбільш міцно закріплюється ртуть, міцно зв'язується свинець, менш міцно - мідь, ще менш – цинк, кадмій та залізо. Забруднення ґрунтів металами призводить до зміни видового складу ґрунтових мікроорганізмів.

Ґрунт є особливою формою біосфери: його шар не тільки накопичує всі забруднюючі речовини, але і виступає як природний переносник хімічних елементів в атмосферу, гідросферу, рослини, продукти харчування й далі в тварин і людину.

Метали порівняно легко накопичуються в ґрунтах, але важко і повільно з нього видаляються. Тому сьогодні важливо контролювати вміст металів, для запобігання токсичного впливу на навколишнє середовище.

**Наукова новизна.** Вперше проведено аналіз ґрунтів смт. Седнів на вміст обраних металів.

**Апробація результатів дослідження.** Досліджень було опубліковано у вигляді тез у матеріалах Всеукраїнської науково-практичної конференції «Крок у науку: дослідження у галузі природничо-математичних дисциплін та методик їх навчання», м. Чернігів, 2019 р.

**Об'єкт дослідження:** кількісне визначення вмісту рухомих форм Феруму, Цинку та Плюмбуму на різних шарах залягання ґрунту.

**Предметом дослідження** в даній кваліфікаційній роботі виступають ґрунти смт. Седнів.

**Мета дослідження** полягає у визначенні вмісту рухомих форм Феруму, Плюмбуму та Цинку в ґрунтах.

**Завдання:**

1. Проаналізувати інформаційні джерела та підібрати доцільні методи аналізу рухомих форм Феруму, Цинку та Плюмбуму в ґрунті.
2. Дослідити зразки ґрунту на вміст іонів  $Fe^{3+}$ .
3. Визначити концентрації іонів Цинку та Плюмбуму.
4. Розрахувати теоретичне значення рН та з'ясувати кореляційну взаємозалежність вмісту металів.

## РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 1.1 Хімічний склад ґрунтів

Ґрунти містять практично всі природні елементи Періодичної системи Д.І. Менделєєва. За вмістом елементів та їх кількісним вмістом вони істотно відрізняються від живих організмів, мінералів і гірських порід. До складу ґрунтів входить велика кількість хімічних елементів у вигляді різних сполук.

Мінеральна частина ґрунту в основному складається з Оксигену і Силіцію. Потім, у порядку спадання йдуть Алюміній і Ферум, Кальцій, Калій, Натрій і Магній. Ці вісім елементів в сумі складають близько 99% мінеральної частини ґрунтів і ґрунтоутворюючих порід. Близько 1% припадає на всі інші елементи. Серед них підвищений вміст мають Титан, Фосфор, Марганець, Сульфур, Хлор, Гудроген та Карбон. Навіть незначну частину ґрунту займають Купрум, Цинк, Молібден, Бор, Плюмбум та ін. [4] У складі ґрунтів більше, аніж в земній корі міститься Карбону (в 20 разів) та Нітрогену (в 10 разів), що пов'язано з діяльністю живих організмів та їх біологічними накопиченнями у складі органічних речовин. Також більше в ґрунтах, ніж в земній корі, міститься Оксигену, Гідрогену та Силіція; менше - Алюмінію, Феруму, Кальцію, Магнію, Натрію, Калію та інших металів, що пов'язано з процесами вивітрювання і ґрунтоутворення (табл.1.1) [5]. В результаті цих процесів накопичується Силіцій в складі мінералів (перш за все, кварц), а за межі ґрунтового профілю виносяться Алюміній, Ферум та інші елементи.



Таблиця 1.1

Середній хімічний елементний склад земної кори, ґрунтів та організмів суші, % маси (Виноградов О.П., 1959)

| Елемент | Вміст         |          |                   |
|---------|---------------|----------|-------------------|
|         | В земній корі | В ґрунті | В організмах      |
| O       | 47.2          | 55.0     | 70.0              |
| Si      | 27.6          | 33.0     | 0.15              |
| Al      | 8.8           | 7.13     | 0.02              |
| Fe      | 5.1           | 3.8      | 0.02              |
| Ca      | 3.6           | 1.37     | 0.5               |
| Na      | 2.64          | 0.63     | 0.02              |
| K       | 2.6           | 1.36     | 0.07              |
| Mg      | 2.1           | 0.63     | -                 |
| H       | 0.15          | 5.0      | 10.5              |
| C       | 0.1           | 2.0      | 18.0              |
| S       | 0.095         | 0.085    | 0.05              |
| Mn      | 0.09          | 0.085    | $7 \cdot 10^{-3}$ |
| P       | 0.078         | 0.08     | 0.07              |
| Cl      | 0.045         | 0.01     | 0.04              |
| N       | 0.01          | 0.1      | 0.3               |
| Cu      | 0.01          | 0.002    | 0.001             |
| Co      | 0.003         | 0.0008   | 0.00001           |
| B       | 0.0003        | 0.001    | 0.001             |
| Zn      | 0.005         | 0.005    | 0.0003            |
| Ti      | 0.6           | 0.46     | $8 \cdot 10^{-4}$ |

### 1.1.1 Форми сполук хімічних речовин в ґрунті

Хімічний склад ґрунту - важливий фактор ґрунтової родючості, оскільки багато елементів живлення рослин не входять до складу мінеральних добрив. В даний час до числа необхідних елементів живлення

рослин відносять 20 хімічних елементів (Нітроген, Фосфор, Калій, Карбон, Сульфур, Кальцій, Магній, Натрій, Аурум, Оксиген, Хлор, Купрум, Цинк, Бор, Молібден, Іод, Манган, Кобальт, Ванадій). Ще 12 елементів вважають умовно необхідними (Силіцій, Алюміній, Аргентум, Літій, Нікель, Флуор, Плюмбум, Титан, Стронцій, Кадмій, Хром, Селен [6].

Кожен елемент виконує певні фізіологічні функції в рослині. При нестачі або надлишку будь-якого елемента рослини гірше ростуть і розвиваються. [7]

Один і той же елемент утворює різні за розчинністю та рухливості сполуки від яких залежать доступність їх рослинам, здатність до міграції, реакція середовища та ін.

Хімічні елементи в ґрунтах знаходяться у формі різних сполук, що відрізняються за будовою, складом, ступенем стійкості до вивітрювання, розчинністю та ін. Виділяють наступні форми хімічних елементів в ґрунтах: первинні і вторинні мінерали, органічні речовини, органо-мінеральні сполуки, обмінні (поглинені) форми, ґрунтові розчини, газоподібні форми в складі ґрунтового повітря.

*Первинні і вторинні мінерали.* У формі первинних і вторинних мінералів знаходиться переважна частина хімічних елементів в мінеральних ґрунтах, як по їх числу, так і по масі: Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум, Кальцій, Магній, Калій, Натрій, Манган, Титан, Хлор, частково Фосфор та Сульфур. Спостерігається приуроченість найважливіших мікроелементів до мінералів. Так, Купрум спостерігається у складі авгіту, апатитів, біотиту, польового шпату і тд. На підставі даних за вмістом хімічних елементів можна отримати наближені відомості про мінералогічний склад ґрунтів і ґрунтоутворюючих порід. [8]

*Органічна речовина.* Гумус і органічні залишки складаються в основному з Карбону (25-65%), Оксигену (30-50%), Нітрогену (1-5%), Гідрогену (2-5%) 39. [9] У складі молекул органічних сполук завжди

присутні Сульфур, Фосфор, а також ряд металів, в тому числі і мікроелементів.

*Органо-мінеральні сполуки.* Ця форма представлена продуктами взаємодії органічних речовин з мінеральною частиною ґрунтів.

*Обмінні іони* в складі ґрунтового поглинаючого комплексу (ГПК). Обмінні іони складають невелику частину від загального вмісту хімічних елементів в ґрунтах. Їх кількість вимірюється одиницями мг-екв на 100 г ґрунту. Оскільки в ґрунтах переважають негативно заряджені колоїди, то в поглиненому (обмінному) стані переважають катіони.

Переважаючими в ГПК та граючими велику роль в ґрунтових процесах і формуванні фізико-хімічних властивостей ґрунтів є катіони:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Присутні також катіони  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ . В поглиненому стані можуть знаходитися і аніони ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  та ін.) на позитивно заряджених ділянках колоїдної міцели.

*Ґрунтовий розчин.* У ґрунтовому розчині містяться мінеральні, органічні та органомінеральні речовини у вигляді іонних, молекулярних і колоїдних форм. В них також присутні розчинені гази:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  та ін. Концентрація ґрунтового розчину зазвичай знаходиться в межах одного або декількох грамів на літр.

*Ґрунтове повітря.* Склад ґрунтового повітря аналогічний атмосферному. У ньому містяться  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , а також в невеликих кількостях метан, сірководень, аміак, водень та ін. На відміну від атмосферного, склад ґрунтового повітря більш динамічний.

### 1.1.2 Важкі метали в ґрунті

1. Важкі метали (ВМ) входять в число забруднюючих речовин, техногенного характеру, які присутні в ґрунті, воді, повітрі та в сільськогосподарській продукції [10] За класифікацією Н. Реймерса, важкими

слід вважати метали з щільністю більше  $8 \text{ г/см}^3$ . Таким чином, до важких металів відносяться Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg.

2. Ґрунт є бар'єром на шляху міграції ВМ у рослини, тварин і людини[11]. Акумуляція ВМ у Ґрунті ускладнює отримання екологічно чистої продукції. Важливе значення мають концентрації цих металів у Ґрунті, оскільки це пов'язано з їх можливою токсичною дією на рослини. Найбільш небезпечні легкорозчинні форми.

Міграційна здатність важких металів в Ґрунтах залежить від рН середовища. Найбільшою рухливістю ВМ володіють в кислих Ґрунтах, оскільки в кислому середовищі слабозчинні оксиди металів і фосфати переходять в іонну форму, легко засвоювану рослинами. Збільшення кислотності Ґрунту на 1,8-2 одиниці призводить до збільшення рухливості іонів Плюмбуму в 3-6 разів, Цинку в 3,8-5,4 рази, що в свою чергу прискорює проникнення іонів важких металів у клітини рослин. [12] Молібден та Хром, мають високу рухливість в слабокислому й лужному середовищах за рахунок утворення солей.

Здатність важких металів до міграційного переміщення визначається процесами адсорбції. Залежно від мінералогічного складу, змінюється адсорбуюча здатність. [13] Навіть при однаковому механічному складі ємність катіонного обміну може відрізнитися, і бути близько до каолініту, або супіщаних та піщаних Ґрунтах. Іони ВМ розміром  $0,052\text{-}0,093 \text{ нм}$  (наприклад, Zn, Mn, Cu, Ni, Co і Cr) вбудовуються замість Al, Fe, і Mg в октаедр мінералів та, навпаки, через великі розміри, свинець та кадмій не поглинається глинами.

Міграція ВМ у Ґрунті знаходиться у взаємозв'язку з валентністю металів та їх окисно-відновним потенціалом (ОВП) в Ґрунті. Зміна умов окиснення-відновлення може призводити до утворення осадів металів. [14]

Акумуляція ВМ залежить від природи органічної речовини, а саме від співвідношення гумінових, фульво- (ФК), оксикарбонових та інших кислот.

Амфотерність гумусових кислот (ГК) позначається на рухливості ВМ в ґрунтах. За рахунок утворення з важкими металами комплексів, розчинні в широкому діапазоні рН і здатних до міграції за профілем ґрунтів.

З ГК через слабку розчинності в кислому середовищі утворюються рухливі комплекси, які накопичуються в гумусового горизонті. ВМ розподіляються в профілі ґрунтів нерівномірно. [15] Їх накопичення, що виявляється, як в збільшенні валового вмісту, так і вмісту рухомих форм, відбувається в поверхневому шарі гумусового горизонту.

Через різну хімічну активність функціональних груп органічні речовини по різному поглинають Cu, Zn, Pb, Mn. Вони більш реакційноздатні по відношенню до ГК, ніж до ФК. ГК і ФК добре зв'язують Купрум та Плюмбум, й менше Ферум та Манган.

Великий вплив на поглинання металів дає кислотність та іонна сила ґрунтового розчину, ступінь покриття поверхні органічними речовинами гумусу. [16] Ряд робіт присвячений [17] взаємозв'язку між поглинанням  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та інших важких сепметалів і вмістом високодисперсних мінералів в ґрунтовому поглинаючому комплексі [18]. Накопичення свинцю пов'язано з високою обмінною ємністю його сполук, але найчастіше це відбувається в наслідок їх високої вибіркової здатності по відношенню до катіонів важких металів.

### 1.1.3 Цинк в ґрунті

Цинк - елемент II групи побічної підгрупи 4-го періоду Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва, з XVI століття відомий в Китаї та Індії. Кадмій і ртуть також входять до цієї підгрупи. Всі три елементи - цинк, кадмій і ртуть - мають на зовнішньому шарі атома два електрона і на передостанніх - вісімнадцять. У атомів вищезгаданих елементів повністю

заповнений *d*-підрівень другого зовнішнього електронного шару, також як і у атомів елементів підгрупи Купруму.

Однак, у елементів підгрупи цинку цей підрівень цілком стабільний і відрив від нього електронів вимагає витрати енергії. Тому цинк і кадмій в своїх сполуках виявляють ступінь окиснення +2, на відміну від ртуті та міді, які можуть утворювати сполуки зі ступенем окиснення +1. [19] У біології та аналітичній хімії радіоактивні ізотопи цинку використовують для вивчення метаболізму цинку в організмах при різних зовнішніх впливах (в експерименті) та в нормі в якості ізотопного індикатора. [20] Як самородний метал цинк в природі не проявляється. Сьогодні відомо близько 66 мінералів, що містять сфалерит, вільєміт, смітсонит, цинкіт, франклініт, каламін. Найбільше значення в промисловості має сфалерит (цинковая обманка  $ZnS$  або  $(ZnFeS)$ ). У породах цинк розподілений дуже нерівномірно. Найважливіший мінерал цинку - сфалерит, також цинк зустрічається в слюдах і амфіболах. Цинк знаходиться в розсіяному стані в кілометровій товщі гранітного шару землі в вигляді свинцево-цинкових руд.

Цинк - один з головних біофільних мікроелементів, він входить до складу декількох ферментів і тому бере участь в білковому, вуглеводному, липідному, фосфорному обмінах речовин. Цинк підвищує жаро- і морозостійкість рослин, бере участь в утворенні попередників хлорофілу. У разі його відсутності або нестачі порушується біосинтез вітамінів та ростових речовин. [21]

При нестачі цинку в рослинах зменшується вміст сахарози та крохмалю, знижується вміст ауксину, порушується синтез білка, пригнічується поділ клітин, що призводить до морфологічних змін листя, порушується розтягнення клітин і диференціація тканин. Знижений вміст цинку найчастіше проявляється на нейтральних і слаболужних карбонатних ґрунтах. У кислих ґрунтах цинк більш рухливий та доступний рослинам.

Коефіцієнт біологічного поглинання цинку в 12 разів вище, ніж у свинцю. Велика частина цинку в рослинах зосереджена в легко руйнуючих тканинах і швидко віддається з рослини. У ґрунтах спостерігається біогенна акумуляція цинку. Велика його частина знаходиться в комплексах з органічною речовиною ґрунту або сорбована плівками гідроксидів заліза. У нейтральних і лужних умовах цинк малорухомий, оскільки гідроксид цинку випадає в осад при рН 6,8.

Однак при подальшому підвищенні рН цинк знову переходить в розчин за рахунок утворення солей цинкової кислоти - цинкатів. На сірководневому бар'єрі цинк накопичується у вигляді практично нерозчинного сульфїду. Накопичення цинку відбувається в зонах напруженого автотранспорту, уздовж автострад, в індустриальних центрах. Деяка кількість цинку надходить в атмосферу, а також при вулканічних виверженнях та в результаті виділення летких органічних сполук бактеріями.

#### **1.1.4 Плюмбум в ґрунті**

Свинець був відомий з початку зародження цивілізацій. Його середня концентрація в корі Землі становить 10 - 15 мг/кг. У вільному вигляді в природі свинець зустрічається рідко. В основному він виявляється у формі солей, в яких може проявляти ступені окиснення +2 та +4. В об'єктах навколишнього середовища свинець широко поширений в результаті природних процесів, включаючи лісові пожежі, ерозію ґрунтів, розпад радону, а також в результаті діяльності людини - відходи від видобутку руди, спалювання етилованого бензину. [22]

Іони Плюмбуму, що надходять в ґрунт, швидко втрачають рухливість внаслідок хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням важкорозчинних хроматів, молібдатів, карбонатів, сульфатів, фосфатів,

гідроксидів, а також за рахунок поглинання мінеральними та органічними колоїдами. Вони міцніше утримуються гумусом ґрунту, ніж інші катіони.

Істотно пригнічує ріст рослин і викликає хлороз дуже високий вміст свинцю в ґрунтах. За відомостями деяких авторів [22], вміст Плюмбуму понад 10 мг / кг сухої речовини є токсичним для більшості культурних рослин.

Цей елемент є високо токсичним: інгібує ферментативні реакції, вступаючи в хімічну взаємодію з білками і осаджуючи їх. Підвищені концентрації становлять загрозу для здоров'я людини. Дія свинцю проявляється в захворюваннях нервової системи, печінки, нирок та інших органів. [23]

Свинець широко використовується в промисловості й на транспорті та разом з відходами виробництва потрапляє в ґрунт. Наприклад, в США тільки за рахунок вихлопних газів автотранспорту в атмосферу потрапляє до 100000т свинцю щорічно. Різке збільшення вмісту свинцю спостерігається в ґрунтах поблизу автомобільних доріг.

Якщо при щільності руху на автостраді 11000 машин на годину вміст Pb у ґрунті було близько 6,4 мг/кг, то при щільності руху 32000 в годину воно зростає до 36-37 мг/кг. [24] Найбільшому забрудненню підлягає прилягаюча до автостради смуга шириною 10-15 м (по обидві сторони дороги). При інтенсивному русі забруднення свинцем простежується в зоні до 100-150 м. Як наслідок, швидко наростаючий вміст рухомих сполук свинцю у ґрунтах призводить до підвищення його вмісту в рослинах.

Найбільший вплив на стан свинцю в ґрунтах надають такі аніони:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Потрапляючи в ґрунт Pb порівняно легко утворює гідроксид в умовах нейтральної та лужної реакції. Якщо ґрунт містить розчинні фосфати, то  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  переходить поступово в  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  або інші важко розчинні фосфати. Ці сполуки визначають рівень концентрації Pb у ґрунтових розчинах. Свинець перебуває в мінеральних добривах, вапна та



перегною, досягаючи в деяких добривах до 300 мг/кг, перегної – до 10, в опадах міських стічних вод – від 13 до 19370 мг на 1 кг сухої маси.

Частка випадання свинцю з опадами – 11-38 %. [25]

У порівнянні з іншими важкими металами він менш рухливий. Його рухливість знижується при вапнуванні ґрунтів. Рухливість Рb обумовлюється утворенням комплексів з органічною речовиною ґрунтів. У лужному середовищі Рb присутній в ґрунті у вигляді гідроксиду, фосфату, карбонату і металохелатних комплексів.

### 1.1.5 Форми залягання Феруму у ґрунті

Ферум - один з поширених в природі елементів, джерело отримання металу, що грає важливу роль в історії людства починаючи з залізного віку. Якщо в недалекому минулому вміст заліза в породах літосфери збільшувалася з глибиною, то зараз можна вважати, що значна його частина, добута з доступних людині надр, знаходиться в поверхневому шарі літосфери - в ґрунтовій плівці Землі.

На таку можливу зміну розподілу Феруму звертається мало уваги, а тим часом людство, ймовірно, вже вступило в період антропогенного "озалізнення" ґрунтової товщі в результаті повернення заліза у вигляді різного роду побутових і промислових відходів. Свою частку в цей процес внесла і друга світова війна, викинувши в ґрунтову товщу мільярди тон сталі, чавуну та ін.

Вміст Феруму в земній корі досягає 5,1%. Воно займає четверте місце після Оксигену (49,4%), Силіцію (28,6%) і Алюмінію (8,32%).

Ферум присутній майже у всіх гірських породах і становить в кислих породах 2-3% (граніти), в основних породах від 7-8 до 12-14% (базальт, габро, діабаз та ін.) та в ультраосновних породах 15-16% (перидотити). У гідросфері вміст Fe досягає  $5 \cdot 10^{-6}$  мг/л. Залізо в земній корі знаходиться в

самородному стані, в складі хромітових, ільменітових, магнетитових, гематитових окисних рудах та у складі багатьох первинних і вторинних мінералів. [26]

Головними джерелами накопичення заліза у ґрунтах є первинні мінерали ґрунтоутворюючих порід. В результаті вивітрювання і ґрунтоутворення залізо з них вивільняється і переходить як в колоїдні, так і у вторинні (глинисті) мінерали.

З аморфного заліза, що з'являється в результаті руйнування первинних і вторинних мінералів, утворюються такі окисні і гідроокисні мінерали, як гематит, маггеміт та ін. В результаті в ґрунтах відбувається накопичення заліза, і його вміст у різних їх типах коливається від 1 до 25%, підвищуючись в тонких фракціях до 45%, а в тропічних ґрунтах, розвинутих на серпентинітах кількість його може досягати 71,12%. [27]

В цілому сучасні процеси вивітрювання призводять до накопичення заліза в ґрунтовій товщі літосфери. Пов'язано це насамперед з вкрай слабкою розчинністю і рухливістю Феруму, а також з його осадженням, що відбувається під впливом невеликих змін середовища в якій воно знаходиться.

Однією з важливих для генезису ґрунтів особливостей Феруму є його здатність змінювати валентність. Присутність Феруму в ґрунтах у вигляді  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  обумовлюється ґрунтовими режимами. В аеробних умовах воно тривалентне, а в анаеробних - двовалентне.  $Fe_2O_3$  - оксид, практично нерозчинний в ґрунтових водах, а  $FeO$  - найбільш розчинний і рухомий. При доступі кисню в результаті окислення  $FeO$  переходить в  $Fe(HCO_3)_2$  і осідає як в ґрунтах, так в морських і озерних мілководдях.

Крім того, Ферум може переноситися в істинних колоїдних розчинах, а також в псевдорозчинах (Дюшофур, 1970) в ґрунтові води, а потім у річки і моря. Однак цей виніс з ґрунтів, цілком ймовірно, компенсується біологічним накопиченням і атмосферно-водним привносом. В сучасну фазу

грунтоутворення міграція Феруму порівняно обмежена і пов'язана головним чином з різними типами надмірного зволоження ґрунтів, що визначають постійний або сезонний анаеробіозис. [28]

Зазначені фактори в зоні гіпергенезу дуже мінливі в часі та просторі, що позначається і на ґрунтових сполук Феруму. По-перше, скупчення заліза в ґрунтах можуть бути як реліктовими, так і сучасними, а по-друге, залізо в них представлено найбільшою кількістю мінералів, а також сполуками з різними ступенями окристалізованості та розчинності.

У хімії ґрунтів визначався не тільки валове, а й розчинне у солянокислих та сульфатнокислих витяжках різних концентрацій Феруму, а також водорозчинні форми його сполук. На основі отриманих даних робилися проблематичні висновки про розчинність та рухливості Fe (часто незалежно від стану середовища, в якій відбувається перерозподіл Феруму). Саме в цей період сформувалися положення про міграцію та винесенні заліза за межі ґрунтової товщі, про утворення з його участю ілювіальних горизонтів В у багатьох ґрунтах і елювіровані щодо Fe горизонту А. Всі ці процеси розглядалися з позицій неясно сформульованих положень щодо іонного пересуванні Fe.

Такі уявлення зберігалися аж до 1934 р, коли були опубліковані описи двох способів визначення окисного некристалізованого заліза. Це оксалатний метод Тамма для визначення аморфних сполук Феруму і гідросульфідний метод, вперше застосований Є. Галабутською та Р. Говоровою для відбілювання каоліну (розчинення плівок заліза).

З прийняттям на озброєння цих двох методів було започатковано новий успішний період диференціації визначення вільних сполук Феруму та їх ідентифікації з залізистими мінералами за ступенем окристалізованості та розчинності в реактивах різної жорсткості. Одночасно були запропоновані пірофосфатно-натрієві, пірофосфатно-калієві та інші методи.

Загальноприйнятої схеми поділу сполук Феруму на форми не існує. В першу чергу для їхнього поділу використовують хімічні і біохімічні методи. Однак вони не дозволяють виділити одну форму, не зачіпаючи інші. Застосування рентгеноструктурного, термічного та інших мінералогічних аналізів дає уявлення про якісний склад мінералів, але недостатньо інформує про їх кількісне співвідношення.

*Загальний або валовий вміст заліза* складається з двох основних груп сполук:

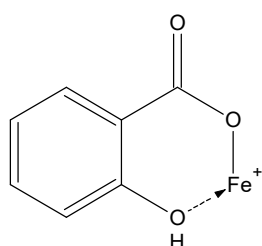
а) силікатної, що входить до складу кристалічних решіток первинних і вторинних мінералів;

б) несилікатного, або вільного, що не перебуває в решітці мінералів.

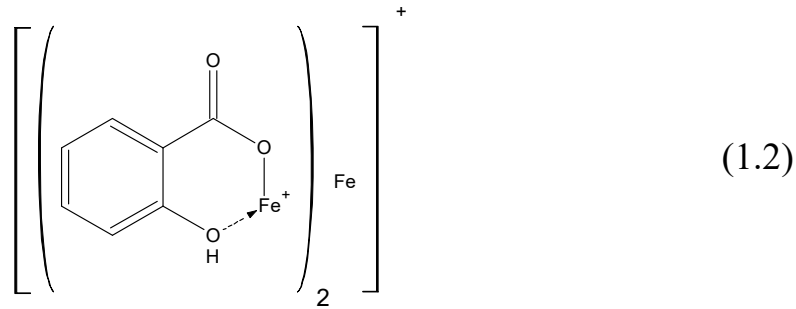
Якщо по відношенню до силікатного заліза понятійних розбіжностей немає, то щодо вільного вони існують. Дуже часто як синонім вільного заліза застосовується поняття рухливе залізо, що неправомірно, тому що велика частина сполук заліза, що об'єднуються цим поняттям, нерозчинні і нерухомі й тому не можуть мігрувати в ґрунтово-корівій товщі.

*Вільне залізо* - синонім несилікатного. Воно не входить до складу силікатів (первинних і вторинних), а являє собою групу окисних, гідроокисних и закисних сполук, як в різних ступенях окристалізованих, так і аморфних, що включають залізоорганічні, обмінні й водорозчинні сполуки.

*Рухоме залізо, або рухомі залізисті сполуки* - поняття, що застосовується переважно до орґано-мінеральних і водорозчинних форм сполук. Ферум може утворювати різноманітні комплекси з органічними сполуками. [29] Наприклад, саліцилати (формули 1.1 та 1.2):



(1.1)



Продукти взаємодії Феруму в лужному середовищі з фенолами, наприклад пірокатехін (формула 1.3):



Всі інші форми заліза, нерозчинні, не можуть мігрувати і тому не можуть відноситися до рухомих. Їх кількості, що визначаються з використанням різних розчинників, відображають перерозподіл заліза в розчинних формах.

#### *Первинні (силікатні) залізисті мінерали*

Залізо силікатних мінералів - потенційний резерв вільного (несилікатного) заліза. Згідно Сегалену, силікатні мінерали поділяються на такі групи.

- 1) Мінерали первинні, складаються з двох груп:
  - а) мінерали кристалічних порід;
  - б) мінерали осадових порід.
- 2) Мінерали вторинні (грунтові).

Мінерали первинні представлені такими групами:

- а) сірчистими: троїліт -  $\text{FeS}$ ; халькопірит -  $\text{FeCuS}$ ; марказіт -  $\text{FeS}_2$  та ін.;
- б) шпінелей: герцініт -  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ; магнійферит -  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ; франклініт -  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ; яacobсит -  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; треворит -  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; хроміт -  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

в) молібдато-вольфрамовими: вольфраміт —  $\text{WO}_4$  (Mn, Fe); ферберит -  $\text{FeWO}_4$ ;

г) арсенатів: симплезит -  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; скородит -  $\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

2. Мінерали осадових порід включають такі групи мінералів:

а) шпінелевих: магнетит -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ільменіт -  $\text{FeTiO}_3$ ;

б) гранати: альмандин –  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ ; андрадит -  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ .

Силікатні форми входять до складу кристалічних решіток первинних і вторинних мінералів. До основних ґрунтоутворюючих мінералів заліза відносяться наступні: гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), переважно зустрічається в ґрунтах аридних, семіаридних і тропічних регіонів; маггеміт ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), що формується в ґрунтах тропічних зон; гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), широко поширений в ґрунтах всіх кліматичних зон; лепідокрокит ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), характерний для слабо дренованих ґрунтів, його утворення зазвичай відбувається при низьких значеннях рН і температури; пірит ( $\text{Fe}_2\text{S}_2$ ), сульфід заліза ( $\text{FeS}$ ) і ярозит  $\text{K}(\text{Fe}^{3+})_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$  поширені в багатих сіркою затоплюваних ґрунтах.

## 1.2 Методи аналізу ґрунтів

Ґрунт - відкрита підсистема в геохімічному ландшафті, потоки речовини в якій пов'язані з приземної атмосферою, рослинністю, з поверхневими та ґрунтовими водами. Ґрунти регулюють процеси міграції речовин в ландшафтах, проявляючи буферність щодо забруднюючих речовин; кислі ґрунти можуть нейтралізувати лужні сполуки, карбонатні – кислі. [30] Значна частина елементів, що надходять на поверхню ґрунтів з техногенними потоками, затримується у верхньому горизонті ґрунту. Склад і кількість утримуваних елементів залежить від змісту та складу гумусу, кислотно-основних і окисно-відновних умов, сорбційної здатності, інтенсивності біологічного поглинання. Інші елементи проникають всередину ґрунтової товщі за рахунок діяльності ґрунтової фауни.

З метою моніторингу стану ґрунтів виділяють:

- прямі показники забруднення ґрунтів;
- показники зміни властивостей ґрунтів під дією забруднюючих речовин;
- показники здатності ґрунтів перешкоджати забрудненню.

Залежно від рівня вмісту в ґрунті компонента, що досліджується і його природи в моніторингу ґрунтів використовують хімічні, фізико-хімічні та фізичні дистанційні методи (табл.1.2).

Для визначення макрокомпонентів ґрунтів використовують, головним чином, хімічні методи аналізу. З фізико-хімічних методів аналізу при моніторингу ґрунтів найбільш часто використовують фотометричні та спектрофотометричні методи, іонометри, атомну абсорбційну спектрометрію, флюорометрію та інші.

Для визначення вмісту та катіонно-аніонного складу солей в ґрунтах, а також інших водорозчинних речовин використовують розчин, отриманий при додаванні дистильованої води до ґрунту. Такий розчин називається водною витяжкою.

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні методи, що використовують при моніторингу ґрунтів

| Компонент (елемент)   | Принцип визначення  |
|---|---|
| <i>Методи фотометрії і спектрофотометрії</i><br>(Засновані на вимірі інтенсивності поглинання випромінювання кольорових розчинів сполук досліджуваних компонентів)  |   |
| Ферум (III)   | По забарвленню комплексів Fe (III):<br>- с батофенантроліном після відновлення до Fe (II);<br>- роданідом амонієм;<br>- сульфосаліциловою кислотою при рН 8 – 10 та ін. |
| Потенціометрія (іонометрія)   |   |
| Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> | За потенціалом відповідного іонселективного електрода в аналізованому розчині (при постійній іонній силі розчину та в певному інтервалі рН)                             |

|  |  |
|--|--|
| та інші  |  |
| <b>Вольтамперометрія (полярографія)</b>  |  |
| Важкі метали,<br>багато аніонів,<br>органічні речовини,<br>здатні до<br>електрохімічного<br>окиснення або<br>відновлення | Заснований на залежності між потенціалом поляризованого робочого електрода та силою струму, що протікає через розчин. Сила струму пропорційна концентрації, що досліджуваного компонента |

### 1.2.1 Фотометрія

Фотометрія – це розділ загальної фізики, що займається вимірюванням світла. Фотометрія широко застосовується як вид молекулярно-абсорбційного аналізу, заснованого на пропорційній залежності між концентрацією однорідних систем (наприклад, розчинів) та їх здатністю до світлопоглинання у видимій, інфрачервоній та ультрафіолетових областях спектру. [31] Фотоколориметричний метод заснований на визначенні вмісту речовин в розчинах по поглинанню немонохроматичного випромінювання світла у видимій області спектра. Цим методом можна за інтенсивністю забарвлення розчину встановити концентрацію аналізуючої речовини в розчині.

В основу методу покладено властивість забарвлених розчинів поглинати проходження через нього світло певної довжини хвилі. Зниження інтенсивності світла при проходженні його через розчин тим більше, чим інтенсивніше забарвлений розчин і чим більше шар рідини, через який він проходить. Цей вимір і проводять за допомогою спеціального оптичного приладу - фотоколориметра.

Більшість металів і металоїдів здатні до утворення різних забарвлених комплексних сполук, тому область застосування фотометричних методів аналізу практично не має обмеження. Для фотометричних методів найважливіше значення мають правильно вибрані умови виконання хімічної



реакції для переведення аналізуючого елемента в забарвлену сполуку і знання умов поглинання світла забарвленими розчинами.

Фотометричний метод включає візуальну фотометрію (колориметрію), фотоколориметрію та спектрофотометрію. Фотометричні методи підрозділяють на прямі і непрямі (фотометричне титрування). У прямих визначальний іон переводять в здатну до світлопоглинання (як правило, комплексну) сполуку, а потім за вимірними величинами світлопоглинання знаходять вміст іона в розчині.

Як непрямий метод фотометрію використовують для індикації моменту еквівалентності при титруванні, коли в цей момент титруючий розчин змінює світлопоглинання за рахунок руйнування або утворення кольорових комплексів.

З безлічі фізико-хімічних методів аналізу фотометричні методи найбільш поширені, внаслідок порівняльної простоти обладнання, високої чутливості й можливості використання для визначення майже всіх елементів як при великих концентраціях (20-30%), так і в мікрокількостях ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}\%$ ).

Фотометричні концентраційні вимірювання полягають в реєстрації величини поглинання немонахроматизованого або монахроматизованому (тобто одноколірного з одною довжиною хвилі) випромінювання, що пройшло через однакові порції досліджуваного та стандартного розчину.

Для забезпечення світлопоглинання розчину використовують забарвлення досліджуваного розчину та монахроматизацію світлового потоку, що пропускається через нього. Забарвлення зазвичай проводять комплексотворенням іонів досліджуваної речовини. Забарвлення комплексних іонів визначається наявністю в них хромофорних груп. Хромофори в найбільшій мірі поглинають світловий потік з кольором додатковим до їх кольору.

Додатковим кольором світлового потоку (з довжиною хвилі  $\lambda$ ) називається той, який при змішуванні з даними (з  $\lambda_0$ ) дає білий або сірий.

Додатковий колір поліхромного світлового потоку отримують його монохроматизацією (виділенням однієї з його складових) за допомогою світлофільтрів, призми і дифракційних решіток.

Інтенсивність світла, що пройшло через забарвлений розчин  $I$ , відрізняється від інтенсивності світла, що пройшло через розчинник  $I_0$  на величину поглинання світла забарвленим розчином (рис.1.1). Втрати при відображенні та розсіюванні будуть практично одні й ті ж при проходженні обох пучків, так як форма і матеріал обох кювет однакові, і вони містять один і той же розчинник.

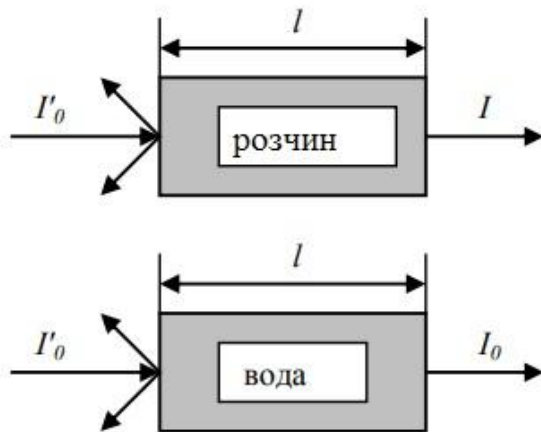


Рис.1.1 Схема проходження світла через забарвлений розчин та розчинник (воду).

### Умови проведення кількісного аналізу в фотометрії

Для кількісного аналізу однокомпонентних розчинів використовують метод фотометрії, вимірюючи оптичну щільність при обраної довжині хвилі у видимій області спектра. В основі методу лежить основний закон світлопоглинання:

$$A = \varepsilon lc \quad (1.4)$$

Рівняння 1.4 показує, що основними параметрами фотометричного визначення є довжина хвилі  $\lambda$ , при якій проводиться вимір оптичної щільності, так як  $\varepsilon = f(\lambda)$ , величина оптичної щільності  $A$  (абсорбції),

довжина оптичного шляху - товщина кювети  $l$  і концентрація забарвленого розчину  $c$ .

Крім того, слід враховувати хімічні чинники, пов'язані з повнотою та умовами протікання фотохімічної реакції, концентрацією забарвлених та інших реактивів, їх стійкістю.

Кожне колориметричне визначення складається з двох стадій:

1) розчинення аналізованого зразка і відповідна обробка отриманого розчину - оскільки більшість аналізованих речовин не має забарвлення, необхідне введення додаткових реактивів, які в результаті хімічної взаємодії з аналізованою речовиною утворюють інтенсивно забарвлені сполуки (в більшості випадків використовуються реакції комплексоутворення);

2) вимір оптичної щільності  $A$  чи відносної інтенсивності світлопоглинання забарвлених розчинів і визначення концентрації досліджуваної речовини одним з методів фотометрії.

Залежно від властивостей аналізованої системи та характеристик використовуваного приладу вибирають певні умови аналізу.

#### 1. Вибір світлофільтра.

При визначенні в розчині однієї світлопоглинаючої речовини аналітичну довжину хвилі вибирають на максимумі смуги поглинання. При цьому досягається найбільш висока чутливість визначення.

Вимірювання оптичної щільності на фотоколориметрі проводять в наближено монохроматичному світлі, для отримання якого використовують світлофільтри. У цьому випадку колір обраного світлофільтру є додатковим до кольору фотометруючого розчину, тобто світлофільтр повинен пропускати світло в інтервалі довжин хвиль, який поглинається аналізованим розчином (рис.1.2).

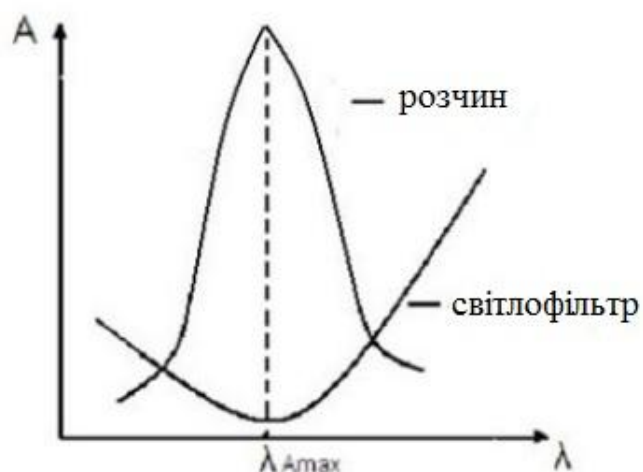


Рис. 1.2 Спектр поглинання досліджуваної речовини і відповідного світлофільтра

Оптична щільність аналізованого розчину при постійній концентрації для даного розчину при обраному світлофільтрі повинна бути максимальною. Тому, якщо невідомий колір світлофільтру або інтервал довжин хвиль, в якому відбувається максимальне поглинання світла, вибір світлофільтру здійснюють виміром абсорбційної аналізованого (або стандартного) розчину при різних світлофільтрах.

## 2. Оптична щільність.

На оптичну щільність розчину впливає ряд факторів: природа розчинника, рН розчину, температура, концентрація електроліту і присутність сторонніх речовин. Необхідно вибрати аналітичні умови так, щоб невеликі зміни цих факторів істотно не змінювали оптичну щільність. Одним з способів є проведення вимірювання оптичної щільності щодо розчину порівняння, в якості якого може бути використана нульова проба: розчинник, проба без забарвлених реагентів, розчинник з реагентами.

Основним джерелом випадкових помилок при фотометричному аналізі є вимір оптичної щільності, тобто вимір інтенсивності світлового потоку після проходження через досліджуваний розчин, а також через розчин порівняння. Показано, що визначення концентрації методом фотометрії

здійснюється з помилкою 1-2%, якщо концентрація аналізованого речовини така, що величина оптичної щільності знаходиться в інтервалі 0,1 - 1,0. Це зв'язано з тим що розподіл похибки в фотометрії має вигляд, представлений на рисунку 1.3.

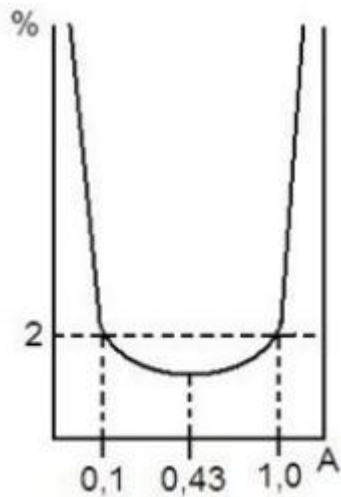


Рис. 1.3 Відносна похибка фотометричного дослідження

### 3. Вибір кювет.

Набір кювет з різними відстанями між внутрішніми робочими гранями дозволяє підібрати кювету такої робочої довжини, щоб вимірювання проводилися на ділянці шкали оптичної щільності, що дає найменші відносні помилки вимірів. Можна вважати кювету правильно підбраною, якщо для найбільш концентрованого розчину значення оптичної щільності не перевищує величину 0,7 - 0,8. Робочі грані кювети в кюветотримач встановлюють перпендикулярно пучку світла.

Слід пам'ятати, що на одній з двох робочих плоскопаралельних граней кювети нанесені цифри, які вказують товщину світлопоглинаючого шару розчину в міліметрах. При роботі ці межі повинні бути чистими, без крапель рідини і відбитків пальців. Розчин в кювету наливають трохи вище риски, яка нанесена на одній з граней кювети.

### 4. Нижня межа виявлення речовини фотометричним методом

Мінімальну концентрацію, яку можна визначити фотометричним методом, зазвичай розраховують за співвідношенням (1.5):

$$C_{min} = \frac{A_{min}}{(\epsilon l)} \quad (1.5)$$

Якщо для орієнтовних розрахунків прийняти, що  $A_{min} = 0,01$ ,  $l = 1$  см та  $\epsilon = 10^3$ , то (формула 1.6)

$$C_{min} = \frac{0.01}{10^3 \cdot 1} = 10^{-5} \text{ моль / л} \quad (1.6)$$

Це не мінімальна концентрація фотометричного методу, так як  $\epsilon$  може бути і більше, проте значення  $\epsilon = 10^3$  властиво багатьом кольоровим сполукам, і, таким чином, воно в якійсь мірі характеризує метод. Іноді в якості показника чутливості фотометричної реакції вказують просто величину  $\epsilon$ , відомі й інші характеристики чутливості. Точність фотометричних методів залежить від індивідуальних особливостей фотометричної реакції, характеристик застосовуваного приладу та інших факторів і змінюється в досить широких межах.

У фотоколориметрії зазвичай використовують чотири методи визначення концентрації за вимірною величиною абсорбції досліджуваного розчину: метод калібрувального графіка, метод порівняння, метод стандартних добавок і метод диференціальної фотометрії.

У перших трьох методах в якості розчину порівняння використовують розчинник або розчин, приготований з додаванням всіх реагентів, але без визначуваної речовини ("нульовий" розчин).

Найчастіше використовують метод калібрувального графіку, адже його доцільно використовувати при великій кількості вимірювань однієї і тієї ж речовини за відсутності компонентів, що заважають досліджуваному розчину. Для нього в мірних колбах готують ряд стандартних розчинів з точно відомою концентрацією, додають відповідні реактиви (реагенти),

необхідні для утворення забарвленої сполуки, доводять об'єми розчинів до мітки розчинником та вимірюють оптичну щільність отриманих розчинів.

За даними вимірювання будують графік залежності в координатах: абсорбційна ( $A$ ) - концентрація ( $c$ , мг в обсязі мірної колби), який повинен мати лінійний характер при виконанні закону Бугера - Ламберта - Бера (рис. 1.4). Причому для побудови калібрувального графіка необхідно приготувати 5-7 стандартних розчинів з різною концентрацією і провести не менше 5 паралельних вимірювань оптичної щільності розчинів кожної концентрації. Це дозволить з мінімальною похибкою побудувати калібрувальний графік з використанням методу математичної статистики - методу найменших квадратів (МНК).

Аналогічно приготуванню стандартних розчинів готують розчин досліджуваного (аналізованого) розчину, вимірюють його оптичну щільність і, користуючись побудованим калібрувальним графіком, визначають вміст речовини в обсязі аналізованої проби.

Шукану концентрацію можна визначити розрахунковим шляхом, виходячи з рівняння отриманої прямої  $A = b \cdot c$ , де  $b = \text{tg}\varphi$ , а  $\varphi$  - кут нахилу прямої. Тоді  $c = A / \text{tg}\varphi = A \cdot k$ , де  $k = \text{ctg}\varphi$  і називається коефіцієнтом калібрувальної прямої. Формульне вираження калібрувальної залежності дозволяє проводити комп'ютерну обробку результатів вимірювання.

Якщо залежність нелінійна, тобто закон Бугера - Ламберта - Бера не виконується, для знаходження концентрації за величиною оптичної щільності користуються тільки калібрувальним графіком.

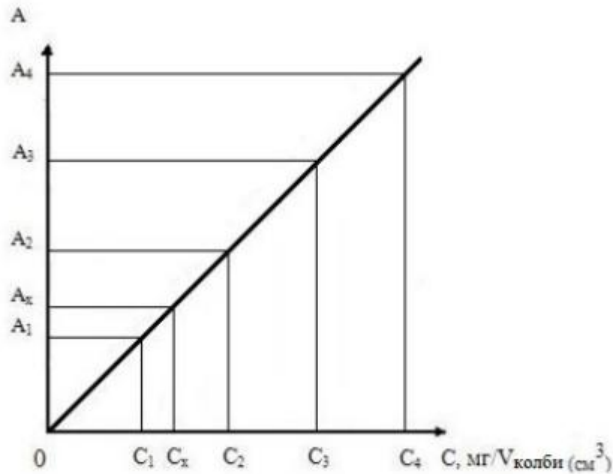


Рис. 1.4 Калібрувальний графік

Фотометричні методи набули поширення через простоту обладнання, високу чутливість та можливість визначення майже всіх елементів.

### 1.2.2 Вольтамперометрія

Вольтамперометрія – один з електрохімічних методів аналізу, що заснований на вивченні залежності сили струму в електролітичному осередку від потенціалу зануреного в аналізований розчин індикаторного мікроелектрода, на який реагує аналізуюча електрохімічно активна речовина.

Електроліт із зануреними в нього електродами знаходиться у вольтамперометричній комірці, яка в найпростішому випадку містить індикаторний електрод і у багато разів перевершуючий його за площею допоміжний електрод. При цьому щільність струму на допоміжному електроді дуже мала в порівнянні з індикаторним електродом, тому потенціал допоміжного електрода можна вважати постійним.

Для зменшення опору розчину в нього додають індиферентний (фоновий) електроліт. У цих умовах напруга між зовнішніми кінцями електродів практично дорівнює різниці їх потенціалів або, інакше кажучи,



потенціалу індикаторного електрода, виміряного щодо постійного потенціалу другого електрода.

Таким чином, реєструєма напруга між електродами та струм у зовнішньому ланцюзі відображають електродні процеси на поверхні індикаторного електрода. При цьому через мале падіння напруги транспорт електроактивної речовини в розчині відбувається в основному за рахунок дифузії.

Присутність електроактивних частинок відбивається на реєстрованій вольтамперній кривій в залежності від способу її отримання у вигляді характерних ступенів (хвиль) або піків. При цьому їх положення на осі потенціалів є показником, що дозволяє ідентифікувати досліджувані речовини, а висота  $I$  несе інформацію про їх концентрації в розчині.

У вольтамперометрії в якості електричного впливу може використовуватися або заданий потенціал індикаторного електрода, що змінюється в часі по деякому закону  $E(t)$ , або заданий струм  $I(t)$ . У першому випадку аналітичним сигналом є струм, у другому - електродний потенціал. Відповідно з цим апаратурні методи вольтамперометрії можуть бути або з контрольованим потенціалом - потенціостатичні методи, або з контрольованим струмом - гальваностатичні методи.

В якості індикаторних мікроелектродів використовують стаціонарні та обертові - металічні (платинові, срібні), вуглецевих матеріалів (наприклад, графіт), а також капаючі електроди (ртуть). Останні являють собою капіляри, з яких по краплях витікає рідкий метал.

В залежності від типу індикаторного електрода вольтамперометричні методи прийнято ділити на полярографію та вольтамперометрію. Якщо в якості індикаторного електрода використовують ртутний капаючий електрод, то отримані залежності сили струму від напруги називають полярограмою та відповідно метод аналізу – полярографією. Вольтамперометрія проявляється

при роботі з будь-яким іншим індикаторним електродами, в тому числі і зі стаціонарним ртутним.

Розрізняють пряму, інверсійну та непряму вольтамперометрію (амперометричне титрування). Індикаторним електродом зазвичай служить обертаючийся платиновий або графітний електрод. Вони відрізняються від крапельного ртутного електрода тим, що мають іншу область поляризації та їх поверхню під час реєстрації вольтамперограми не відновлюється.

Інверсійна вольтамперометрія – найчутливіший вольтамперометричний метод. [32]

Метод ІВА заснований на електрохімічному концентруванні електроактивних компонентів розчину (металів) при постійному потенціалі на поверхні індикаторного електрода та подальшому розчиненні отриманого концентрату при заданій швидкості зміни потенціалу. [33]

Електролітичне накопичення проводять при потенціалі граничного струму відновлення або окиснення речовини при енергійному перемішуванні розчину. Для повного виділення речовини з розчину знадобилося б нескінченно великий час, що непридатне для аналізу, тому електроліз проводять протягом 1-5 хв.

Якщо умови експерименту (величина поверхні електрода, потенціал і час електролізу, швидкість перемішування розчину) строго контролюються та відтворюються, на електроді виділяється пропорційна, добре відтворювальна частина досліджуваної речовини. Потім протягом 20-30 с проводять заспокоєння розчину. Після цього включають розгортку потенціалу і реєструють вольтамперограму розчинення сконцентрованої на електроді речовини [34].

Якщо в процесі електролізу аналізуюча речовина накопичується на електроді у вигляді продукту відновлення (наприклад,  $\text{Pb}^{2+} + 2e + \text{Hg} \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg})$  амальгама), то при розгортці потенціалу реєструють анодний струм розчинення отриманої амальгами:  $\text{Pb}(\text{Hg}) \text{ амальгама} - 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Hg}$

Після реєстрації вольтамперограми електрод піддають електрохімічній регенерації для очищення поверхні від свинцю за допомогою декількох анодних розгортки потенціалу. Цей варіант методу називають анодною інверсійною вольтамперометрією.

Вольтамперометричним методом можна визначати практично всі катіони металів, багато аніонів, неорганічні та органічні речовини, що здатні до електрохімічного окиснення або відновлення.

Амперометричне титрування представляє собою полярографічний метод індикації точки еквівалентності при титруванні: реєструється зміна струму при потенціалі, відповідному до граничного дифузійного струму (на вольтамперній кривій) одного з учасників хімічної реакції. За залежністю між струмом та об'ємом титранту знаходять точку еквівалентності.

Аналітичні можливості методу амперометричного титрування широкі, адже вони дають змогу дослідити майже всі елементи та велику кількість органічних сполук.

Якщо в розчині присутні речовини, що здатні електрохімічно відновлюватися або окиснюватися (так звані деполіаризатори), то при накладенні на електрохімічну комірку лінійно змінюючогося потенціалу реєструється вольтамперна крива у вигляді хвилі (рис. 1.5).

При низьких значеннях потенціалу (ділянка 1 на рис. 1.5), величина якого недостатня для того, щоб на робочому мікроелектроді проходила електрохімічна реакція, через комірку проходить дуже незначний залишковий струм. Залишковий струм обумовлений насамперед струмом заряджання подвійного електричного шару, який утворюють іони розчину на катоді, коли потенціал електрода недостатній для їх розряду, та присутності в розчині більше електрохімічно активних, ніж досліджувана речовина (домішок).

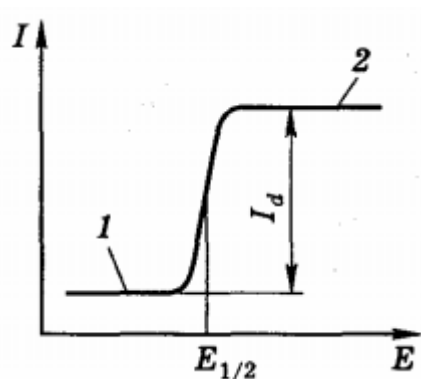


Рис. 1.5 Класична полярограма:

1 - залишковий струм; 2 - дифузний струм

При збільшенні потенціалу електрохімічно активних речовин - деполяризатор вступає в електрохімічну реакцію на електроді, наприклад (формула 1.7):



Тоді в результаті цього струм буде різко зростати. Це так званий фарадеевський струм. З ростом потенціалу струм зростає до деякого граничного значення, залишаючись потім постійним (ділянка 2, рис.1.5).

Граничний струм обумовлений тим, що в даній області потенціалів практично весь деполяризатор з приелектродного шару вичерпаний в результаті електрохімічної реакції, а збіднений шар збагачується за рахунок дифузії деполяризатора з об'єму розчину. Швидкість дифузії деполяризатора в цих умовах контролює швидкість електрохімічного процесу в цілому, і струм перестає залежати від накладеної напруги. Такий струм називають гранично дифузійним.

Для того щоб виключити електростатичне переміщення деполяризатора (міграцію) в полі електродів та знизити опір комірки, вимірювання проводять в присутності великого надлишку сильного електроліту, що називають фоновим електролітом або фоном. Будучи хімічно індиферентним, він не бере участі в електродній реакції, але його іони

екранують електрод, зменшуючи тим самим рушійну силу міграції під дією електричного поля практично до нуля.

Полярограма містить цінну аналітичну інформацію: якісною характеристикою деполаризатора є потенціал напівхвилі  $E_{1/2}$  - потенціал, при якому струм дорівнює половині величини дифузійного струму. Потенціал напівхвилі  $E_{1/2}$  не залежить від сили струму та концентрації відновлюючого іона, а залежить від його природи. Визначення  $E_{1/2}$  становить основу якісного полярографічного аналізу.

Граничний дифузійний струм  $I_d$  лінійно пов'язаний з концентрацією деполаризатора в об'ємі розчину, і ця залежність є основою кількісного полярографічного аналізу. Зв'язок  $I_d$  з концентрацією іона  $C_m$  виражається рівнянням Ільковича (формула 1.8):

$$I_d = 605 n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot C_m, \quad (1.8)$$

в якому  $n$  – заряд іона;  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $m$  – швидкість витікання ртуті,  $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $t$  – час утворення каплі (період капання), с;  $C_m$  – концентрація деполаризатора, ммоль/л;  $I_d$  – струм, мкА.

Вольтамперограми, отримані за допомогою обертового або капаючого електрода при монотонній зміні напруги, мають вигляд, схематично представлений на рис. 1.6.

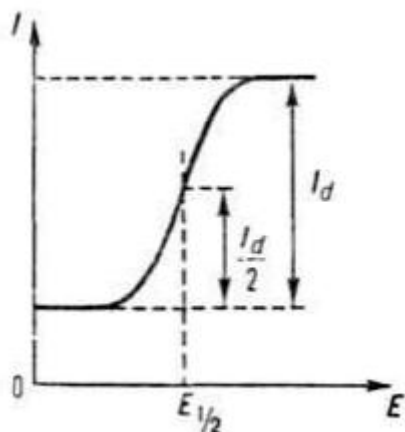


Рис. 1.6. Вольтамперограма

Ділянку збільшення струму називають хвилею. Хвилі можуть бути анодними, якщо електроактивна речовина окиснюється, або катодними, якщо вона відновлюється. Коли в розчині присутні окиснена (*Ox*) і відновлена (*Red*) форми речовини, що досить швидко (оборотно) реагують на мікроелектроді, на вольтамперограмі спостерігається безперервна катодно-анодна хвиля, що перетинає вісь абсцис при потенціалі, відповідному окисно-відновного потенціалу системи *Ox/Red* у даному середовищі.

Якщо електрохімічна реакція на мікроелектроді повільна (незворотна), то на вольтамперограмі спостерігаються анодна хвиля окиснення відновленої форми речовини і катодна хвиля відновлення окисненої форми (при від'ємному потенціалі). Утворення майданчику граничного струму на вольтамперограмі пов'язано або з обмеженою швидкістю переносу маси електроактивної речовини до поверхні електрода шляхом конвективної дифузії (граничний дифузійний струм  $I_d$ ), або з обмеженою швидкістю утворення електроактивної речовини з визначального компонента в розчині. Такий струм називають гранично кінетичним, а його сила пропорційна концентрації цього компонента.

Коефіцієнт дифузії - величина, що залежить від природи відновленого іона, присутності сторонніх електролітів, а також рН середовища.

Коефіцієнт дифузії, а отже, і струм залежать від в'язкості середовища. Сила струму обернено пропорційна квадратному кореню з відносною в'язкості середовища. Це співвідношення справедливо за відсутності колоїдальних речовин в розчині, але порушується при збільшенні в'язкості за рахунок додавання гідрофільних колоїдів (наприклад, желатин). Величина граничного струму залежить і від концентрації фонового електроліту.

## РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Апаратура та реагенти

#### Обладнання:

- аналітичні ваги;
- набір сит з отворами різного діаметру;
- фотоелектроколориметр КФК-2;
- вольтамперометричний аналізатор ТА-Lab;
- електропіч ПДП – Lab;
- хлорсрібні та амальгамні електроди.

#### Реагенти:

- персульфат амонію, х.ч., кристалічний;
- амоній або калій роданистий, 50% -вий розчин;
- кислота хлоридна 1,12 г/см<sup>3</sup>;
- стандартний розчин феруму (III) з концентрацією 0,1 мг/мл;
- концентрована нітратна кислота;
- концентрована метанова кислота;
- пероксид водню, 30%-вий розчин;
- державний стандартний зразок складу водного розчину свинцю;
- державний стандартний зразок складу водного розчину цинку.

### 2.2 Проби ґрунту

При хімічному моніторингу ґрунтів важливим етапом є відбір проб для аналізу. Відбір проб ґрунту проводять відповідно до ДСТУ ISO 10381-2:2004 «Якість ґрунту. Відбирання проб. Частина 2. Настанови з методів відбирання проб». [35] Стандарт призначений для контролю загального і локального забруднення ґрунту в районах впливу промислових, сільськогосподарських, транспортних й господарсько-побутових джерел забруднення.

Точкові проби відбирають методом конверта, по діагоналі або іншим способом, виходячи з того, щоб кожна проба була частиною ґрунту, типовою для генетичного горизонту. [36]

Об'єднану пробу готують з точкових проб. При визначенні в ґрунті поверхнево-розподіляючих речовин (нафта, нафтопродукти, важкі метали) точкові проби відбирають пошарово масою до 0,2 кг. При аналізі забруднення ґрунту летючими забруднювачами точкові проби відбирають по всій глибині ґрунтового профілю та поміщають в скляні ємності, що закриваються герметично кришками.

Ґрунт аналізують в день відбору проб. При неможливості швидкого аналізу проби зберігають у певних умовах, описаних в методиках. При необхідності тривалого зберігання (понад місяць) в проби додають консервуючі речовини, рекомендовані в методиках в кожному випадку для конкретних речовин.

Проби ґрунту відбирали у смт. Седнів на двох розчистках задля покращеного вивчення ґрунтового горизонту данного району. Вони були відібрані та надані для аналізу доц., к.геогр.н., зав.каф. географії Національного університету "Чернігівський колегіум" ім. Т.Г. Шевченко Пархоменко А.Г.

Ґрунт відноситься до дерново-підзолистого типу. Глибина залягання проб представлена в табл. 2.1.

Таблиця 2.1а

Розчистка №1

| Номер проби | Глибина залягання, см |
|-------------|-----------------------|
| 1.          | 10-20                 |
| 2.          | 30-40                 |
| 3.          | 50-60                 |
| 4.          | 60-70                 |
| 5.          | 80-90                 |

Таблиця 2.1б



## Розчистка №2

| Номер проби | Глибина залягання, см |
|-------------|-----------------------|
| 6.          | 10-15                 |
| 7.          | 20-30                 |
| 8.          | 35-45                 |
| 9.          | 50-60                 |

Водну витяжку традиційно використовують при дослідженні та контролі сольового режиму ґрунтів. Згідно ДСТУ 7534:2014 «Ґрунти тепличні. Метод приготування водної витяжки» водні витяжки готують з ґрунтів при відношенні ґрунту до води 1: 5 та збовтуванні протягом 3 хв або ж при настоюванні суспензії протягом 5 хв.

Водну витяжку аналізують безпосередньо після її отримання. Її використовують для визначення активної кислотності ґрунтів, хлорид-іонів аргентометричним методом, сульфат-іонів, вмісту кальцію і магнію комплексонометричним методом, натрію і калію методом полум'яної фотометрії.

Для вилучення рухомих форм мікроелементів і важких металів використовують розчини розбавлених кислот, солей та комплексоутворювачі.

### 2.3 Методики аналізу

#### **Визначення концентрації іонів Плюмбуму та Цинку методом інверсійної вольтамперометрії**

##### Методика визначення

Для визначення вмісту важких металів в об'єктах навколишнього середовища частіше за все необхідне руйнування органічної матриці. Досягають цього озоленням проб з подальшим розчиненням зольного залишку в кислотах. Існують різні способи озолення: сухе, мокре та комбіноване.

Сухе озолення – озолення проб у фарфорових тиглях в муфельній печі протягом кількох годин при ступінчатому підвищенні температури до 450-

600°C. При подальшому підвищенні температури можлива втрата аналізуючих хімічних елементів. Так для Fe можливе нагрівання без істотних втрат до 600-700°C. Для Pb втрати 7% при 570-600°C, Zn до 500°C, при 600°C втрати 20%, при 700°C – 30%.

Мокре озолення – озолення за допомогою різноманітних кислот. Однак при мокрому озоленні не відбувається значних втрат хімічних елементів, як при сухому, але з'являється загроза забруднення проб аналізуючими елементами за рахунок внесення їх з використовуваними реагентами, в наслідок чого при мокрому озоленні необхідно використовувати кислоти особливої чистоти. При проведенні аналізу можна об'єднати методи, що дасть змогу зменшити час пробопідготовки та уникнути недоліків кожного з методів.

Мінералізація шляхом поєднання «морого» і «сухого» озолення. «Мокра» мінералізація проб за допомогою азотної кислоти і пероксиду водню дозволяє ефективно окислити органічну матрицю, крім того, видалити хлорид іони з розчину, щоб запобігти випаровування в подальшому хлоридів металів при «сухий» мінералізації.

#### Виконання пробопідготовки:

Наважку проби повністю випаровували при температурі до 300°C. Потім пробу обробляли, додаючи 2,5-3,0 см<sup>3</sup> концентрованої нітратної кислоти та знову випарювали до  $\frac{1}{3}$  початкового об'єму. Якщо при цьому проба не розчинилася – дію виконували повторно.

Після розчинення проби її повторно обробляли, додаючи 1,5-2,0 см<sup>3</sup> концентрованої нітратної кислоти та 1,0-1,5 см<sup>3</sup> пероксиду водню. Тигель з пробою поміщали в муфельну піч при температурі 300°C.

Мінералізацію проб проводили в камері озолення поступово підвищуючи температуру до 450°C (кожні 30 хв підвищували температуру на 50°C). Утворену золу білого кольору розчинили в мурашиній кислоті та дистильованій воді.

### Виконання аналізу

Реєструють вольтамперограму фоновому розчину. Значення потенціалу піку є якісною характеристикою досліджуваного металу: Pb (-0,4 В), Zn (-1,0 В). Вводять в комірку піпеткою добавку робочих стандартних розчинів досліджуваних елементів з відомими концентраціями металів (наприклад, 10 або 1000 мкг/см<sup>3</sup>), так, щоб висоти піків збільшилися в 1,5 - 3 рази.

Реєстрація вольтамперограми проби з добавками проводиться в тих же умовах і з тими ж параметрами приладу, що і для проби без добавок. Загальний обсяг доданих розчинів не повинен перевищувати 5% від початкового об'єму розчину в комірці.

Після проведення серії аналізів в кінці роботи комірку ретельно промивають дистильованою водою.

### **Визначення концентрації рухомого Феруму (III) методом фотоколориметрії**

Метод заснований на взаємодії Феруму (III) у сильноокислому середовищі з роданід-іонами з утворенням забарвленої в червоний колір комплексної сполуки:  $Fe^{3+} + 6CN^{-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$ . [37]

Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації Феруму. Чутливість методу - 0,05 мг/л Fe.

### Побудова калібрувального графіка

Для побудови калібрувального графіка готують робочий стандартний розчин з концентрацією 0,01 мг/л розведенням основного стандартного розчину в 10 разів дистильованою водою.

У мірні колби місткістю 50 мл вносять 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл приготованого робочого розчину та доводять дистильованою водою до мітки. Отримують серію розчинів з концентрацією Феруму (III) 0,0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/л.

До стандартних розчинів й розчину порівняння додають по 1 мл розчину HCl ( $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$ ) і кілька кристалів персульфата амонію для окислення феруму (II). Вміст колб ретельно перемішують. Потім в кожному колбу додають по 1 мл розчину роданіду калію або амонію, вміст перемішують і відразу ж вимірюють оптичну щільність в кюветі з товщиною шару 5,0 см. Роданід калію додають безпосередньо перед вимірюванням оптичної щільності. Оптичну щільність вимірюють застосовуючи синьо-зелений світлофільтр ( $\lambda = 400 - 500 \text{ нм}$ ).

#### Хід аналізу

У мірну колбу місткістю 50 мл відбирають 50 мл досліджуваної водної витяжки. Потім додають 1 мл HCl ( $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$ ), кілька кристаликів

персульфату амонію, перемішують та додають 1 мл роданіду. Вміст колби ретельно перемішують та вимірюють оптичну щільність аналізованого розчину в кюветі з товщиною шару 5,0 см. Вміст Феруму в досліджуваній витяжці знаходять по калібрувальному графіку.

За остаточний результат приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати 25%.

## РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 Визначення вмісту іонів Плюмбуму та Цинку методом інверсійної вольтамперометрії

Концентрацію іонів Плюмбуму та Цинку визначали за допомогою вольтамперометричного аналізатора TA-Lab в трьохелектродній електрохімічній комірці. Індикаторним електродом слугував амальгамовий електрод. В якості допоміжного та порівняльного електроду використовували хлорсрібний електрод, що був заповнений розчином 1М хлориду калію. Вміст Плюмбуму в комірці встановлювали за допомогою методу добавок. Для цього біли використанні розчини, в яких містилася встановлена кількість Плюмбуму. Розчин з добавкою був приготовлений на основі стандартного зразка та бідистильованої води.

Аналіз зразків ґрунту проводили за допомогою стандартної методикою для стічних вод, так як для дослідження використовувалася водна витяжка. Виконувалися наступні умови:

- Протягом 15 секунд при потенціалі в +0,050 В відбувалася електрохімічна очистка індикаторного електрода;
- при потенціалі -1,500 В на протязі 30 с на поверхні індикаторного електрода відбувалося накопичення металів;
- Протягом 5 секунд при потенціалі -1,300 В проходило заспокоєння.

Швидкість розгортки потенціалу - 80 мВ/с.

Проба зразка паралельно аналізувалася у трьох дослідах. Результати були оброблені методами математичної статистики, а саме: розраховане середнє та інтервальне значення з довірчою імовірністю 95%.

В ході аналізу отримано вольтамперограми (рис. 3.1. та рис. 3.2) на яких видно, що в межі потенціалів від - 1100мВ до +70мВ на кривій 1

відсутні піки струму, це значить, що у фоновому електроліті відсутні іони Плюмбуму та Цинку, оскільки під час реєстрації вольтамперної кривої відбулося анодне розчинення цих іонів, котрі були раніше сконцентровані на індикаторному електроді. На вольтамперних кривих проби ґрунту № 2 є піки максимуми струму при потенціалах  $-900\text{мВ}$  та  $-320\text{мВ}$ , які відповідають процесам анодного окиснення цинку та свинцю відповідно. Після додавання у розчин добавки зі стандартним розчином металу на вольтамперних кривих піки струму окиснення (крива 3) зростають прямопропорційно до підвищення їх концентрації.

Для об'єктивної оцінки якості проб використовували окреме визначення металів.

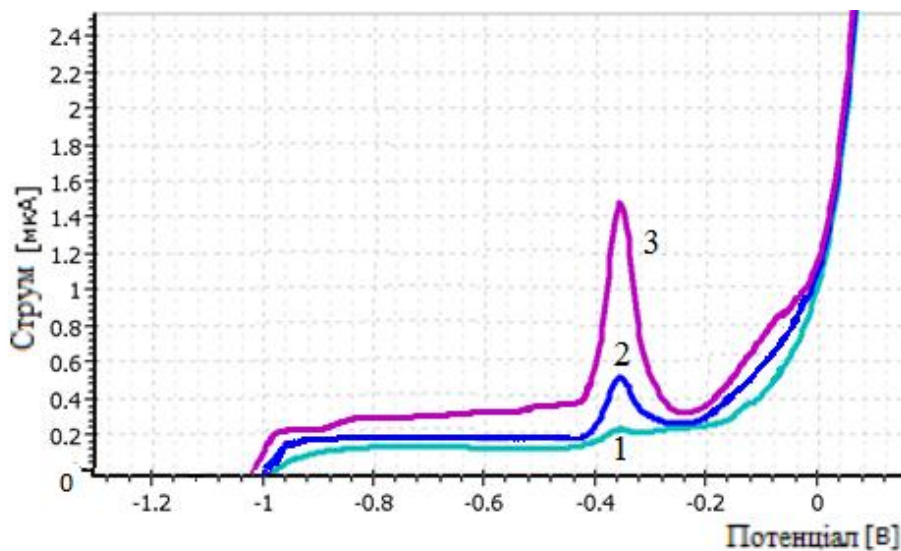


Рис. 3.1. Вольтамперограма для Плюмбуму

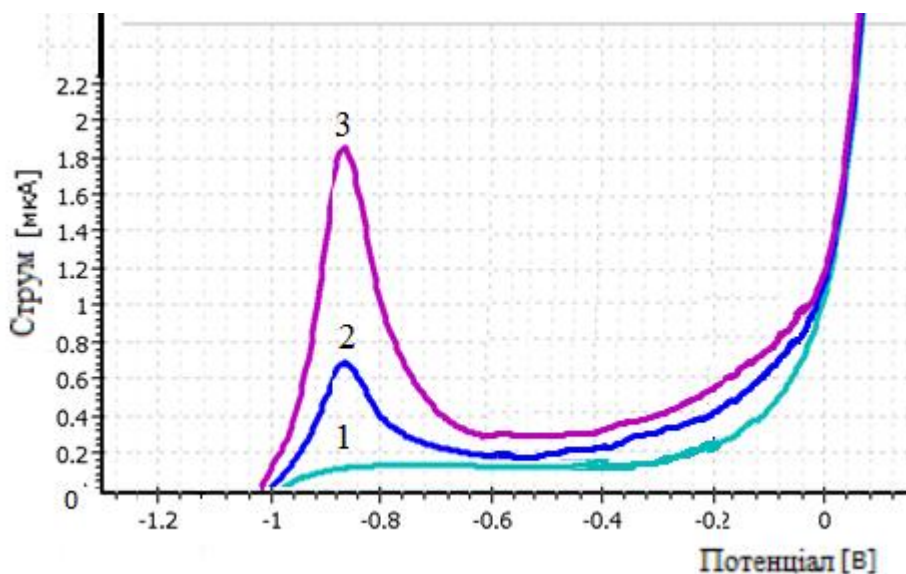


Рис. 3.2 Вольтамперограма для Цинку

В табл. 3.1 представленні результати розрахованого вмісту металів, що були отримані за різницею вольтамперних кривих проби з добавкою, проби та фонового електроліту.

Таблиця 3.1

Вміст важких металів визначений методом інверсійної вольтамперометрії, мг/кг

| Номер проби<br>(глибина залягання,<br>см) | Zn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> |
|---|------------------|------------------|
| 1. (10-20)                                | 0,45±0,05*       | 0,0019±0,0006*   |
| 2. (30-40)                                | 0,99±0,05*       | 0,0029±0,0009*   |
| 3. (50-60)                                | 1,58±0,04        | 0,015±0,004*     |
| 4. (60-70)                                | 2,46±0,03        | 0,0047±0,0012*   |
| 5. (80-90)                                | 1,41±0,07*       | 0,027±0,007      |
| 6. (10-15)                                | 3,30±0,03        | 0,020±0,004*     |

Продовження таблиці 3.1

|            |                  |                 |
|------------|------------------|-----------------|
| 7. (20-30) | 2,43±0,06*       | 0,0061±0,0018*  |
| 8. (35-45) | 0,00042±0,00010* | 0,00818±0,00014 |
| 9. (50-60) | 0,54±0,04*       | не виявлено     |

Примітка. «\*» - нижче за межу виявлення.

З отриманих даних можна сказати, що усі показники знаходяться у межі нижчою за граничну концентрацію, адже ГДК рухомих форм Цинку та Плюмбуму складає 23 та 6.0 мг/кг ґрунту відповідно.

### 3.2 Визначення вмісту іонів Феруму (III) методом фотоколориметрії.

Визначення проводили методом калібрувального графіку (рис.3.3), для якого було зроблено серію стандартних розчинів з відомою концентрацією іонів Ферум<sup>3+</sup>.

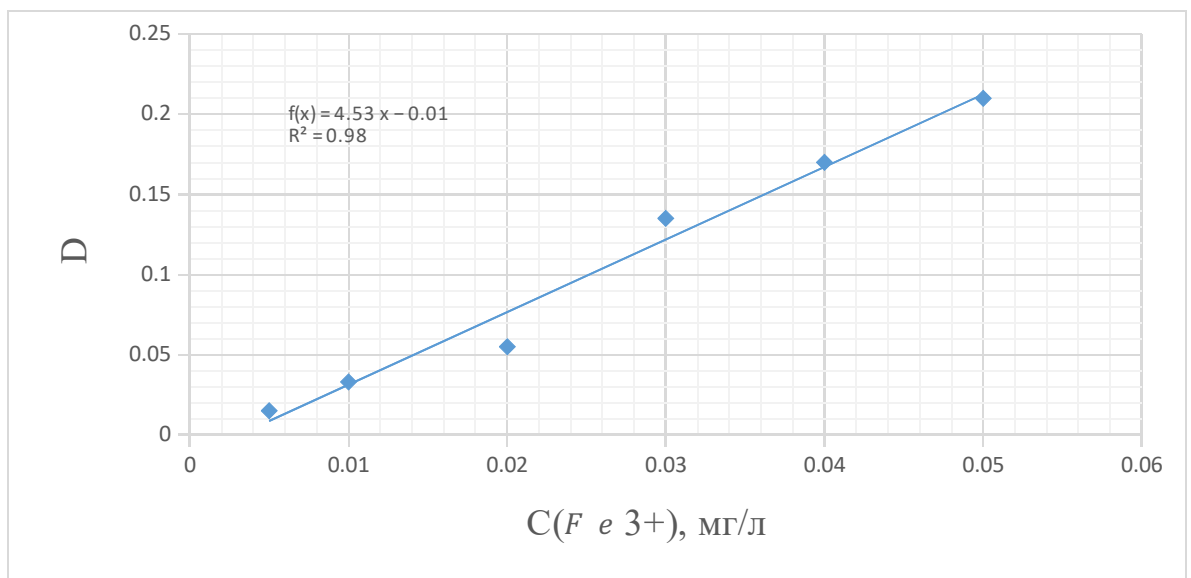


Рис. 3.3 Калібрувальний графік



Завдяки графіку ми мали змогу розрахувати концентрацію іонів  $Fe^{3+}$ , що містилась у водній витяжці проб ґрунту. Для розрахунків використовували функцію програми Excel 2016. Результати аналізу наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вміст іонів  $Fe^{3+}$  у водній витяжці ґрунту

| Номер зразка<br>(глибина проби, см) | Вміст $Fe^{3+}$ ,<br>мг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------------------|---|
| 1.<br>(10-20)                       | 0,4856                                  |
| 2.<br>(30-40)                       | 0,51319                                 |
| 3.<br>(50-60)                       | 0,7063                                  |
| 4.<br>(60-70)                       | 2,0307                                  |
| 5.<br>(80-90)                       | 0,4304                                  |
| 6.<br>(10-15)                       | 0,34213                                 |
| 7.<br>(20-30)                       | 0,43042                                 |
| 8.<br>(35-45)                       | 0,43042                                 |
| 9.<br>(50-60)                       | 1,2581                                  |

Гранично допустима концентрація вмісту Феруму не регламентується.

Динаміка підвищення показників у зразках 4 та 9 пояснюється рівнем шару залягання (а саме 60-70 см для зразка 4 та 50-60 см для зразка 9). Вміст рухомої форми заліза збільшується з глибиною, досягаючи максимальних величин у верстві 60-80 см, що імовірно, пов'язано із зменшенням вмісту кисню у ґрунті та посиленням відновних процесів, внаслідок яких розчинність сполук зростає. В даний час оптимальні та токсичні рівні заліза

у ґрунтах в цілому мало вивчені.

### 3.3 Розрахунок актуальної кислотності за вмістом рухомих форм Феруму

За даними дослідження [38] встановлено, що існує взаємозв'язок між актуальною кислотністю ґрунту та кількісним вмістом рухомого Феруму в ньому (рис. 3.4).

Коефіцієнт кореляції 0,76 вказує, що дана теорія є цілком справедливою. Це пояснюється тим, що актуальну кислотність визначають у водній витяжці, в котрій і знаходиться рухомі сполуки Феруму. Згідно інформаційних джерел [39] саме ці форми є водорозчинними.

Нами було поставлено за мету дослідити справедливість даного твердження для наших проб.

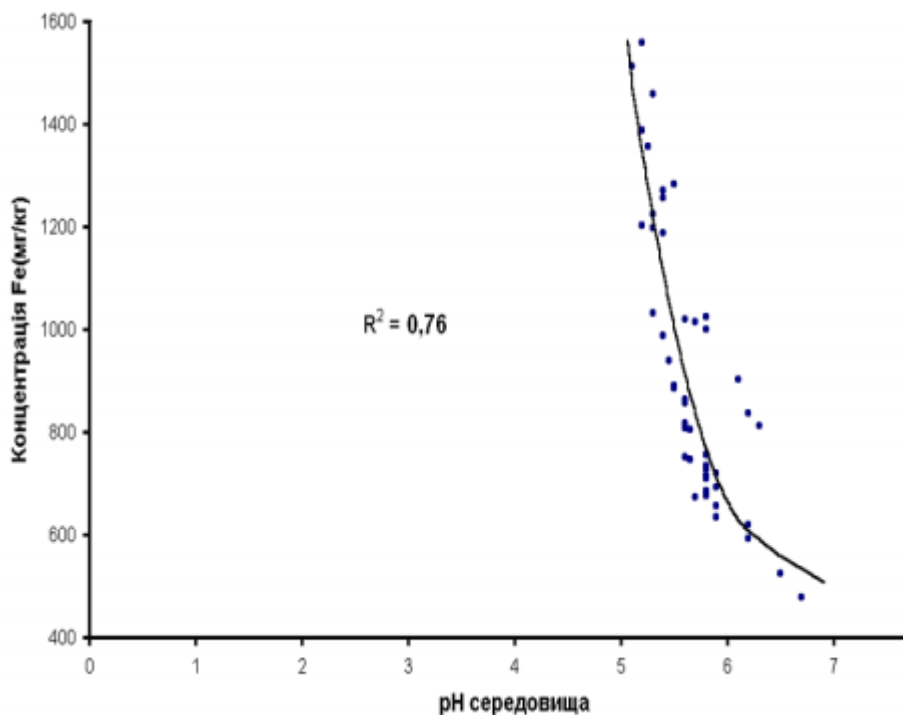


Рис. 3.4 Залежність вмісту водорозчинних форм Феруму від актуальної кислотності ґрунту

За результатами дослідження [38] було виведено математичну

формулу залежності (3.1) між кислотністю ґрунту та вмістом в ньому рухомих форм Феруму:

$$y = -685.66x^3 + 12627x^2 - 77661x + 160212 \quad (3.1)$$

За допомогою цієї формули можна досить точно розрахувати кислотність водної витяжки. Результати обчислень представлені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Значення кислотності водної витяжки в залежності від концентрації іонів  $Fe^{3+}$

| Вміст $Fe^{3+}$ ,<br>мг/дм <sup>3</sup> | pH середовища |
|---|---------------|
| 0,48560                                 | 7,0699        |
| 0,513199                                | 7,06996       |
| 0,70633                                 | 7,06986       |
| 2,030725                                | 7,06918       |
| 0,430425                                | 7,0700        |
| 0,342133                                | 7,0700        |
| 0,430425                                | 7,0700        |
| 0,430425                                | 7,0700        |
| 1,258167                                | 7,0695        |

Отримані дані співпадають зі значеннями отриманими в схожих дослідах. [39]

Тому їх цілком можна вважати справедливими, адже водна витяжка має нейтральну реакцію.

### 3.4 Кореляційна залежність між вмістом металів

Оскільки отримані значення кислотності витяжки збігаються з теоретичними, нами було вирішено дослідити чи існує залежності між вмістом аналізуючих металів. Для цього було побудовано кореляційні прямі (рис. 3.5 - рис 3.10).

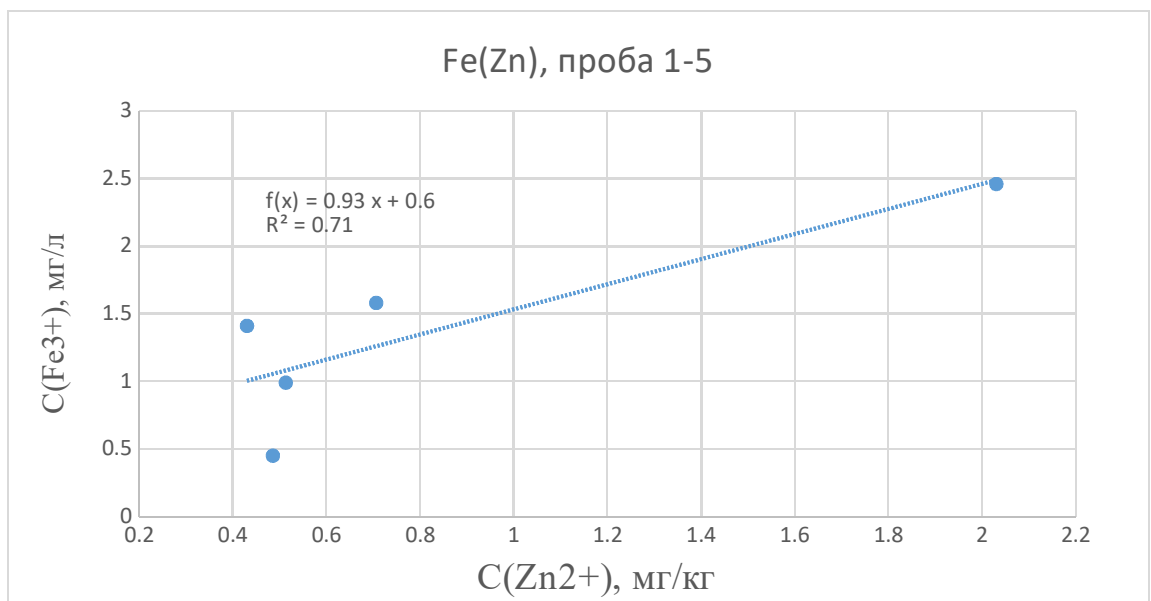


Рис. 3.5 Залежність Феруму від Цинку в пробах 1-5

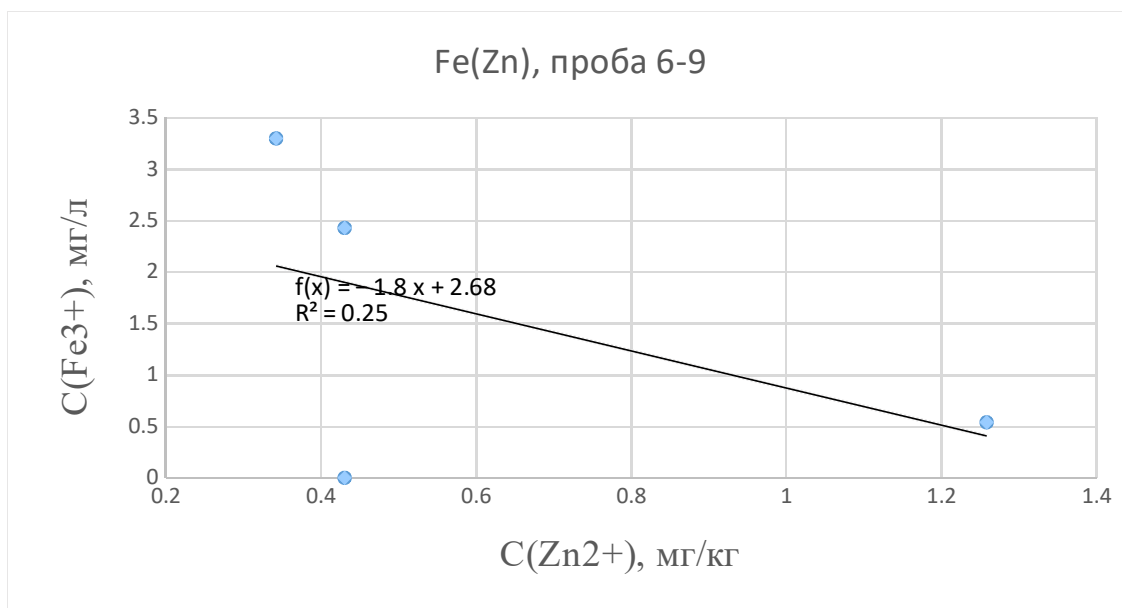


Рис. 3.6 Залежність Феруму від Цинку в пробах 6-9

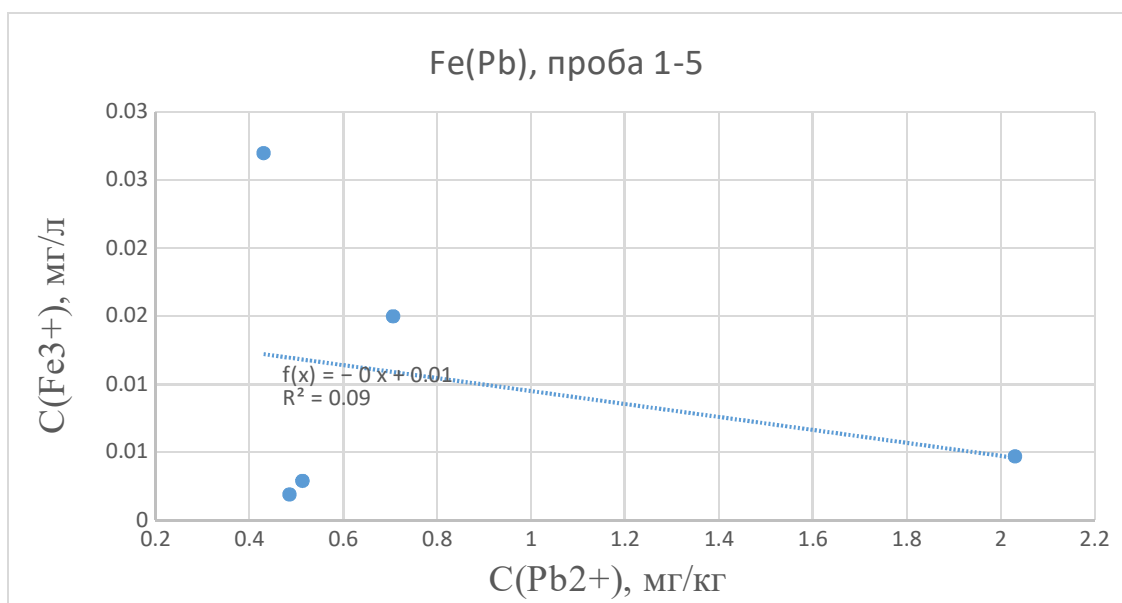


Рис. 3.7. Залежність вмісту Феруму від Плюмбуму в пробах 1-5

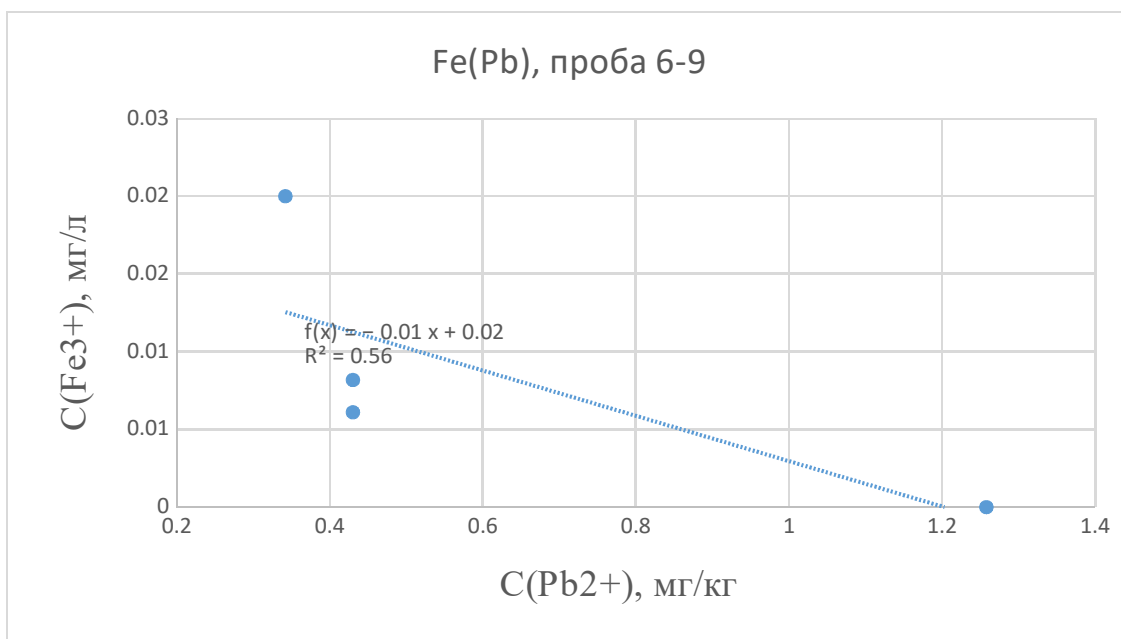


Рис. 3.8. Залежність вмісту Феруму від Плюмбуму в пробах 6-9

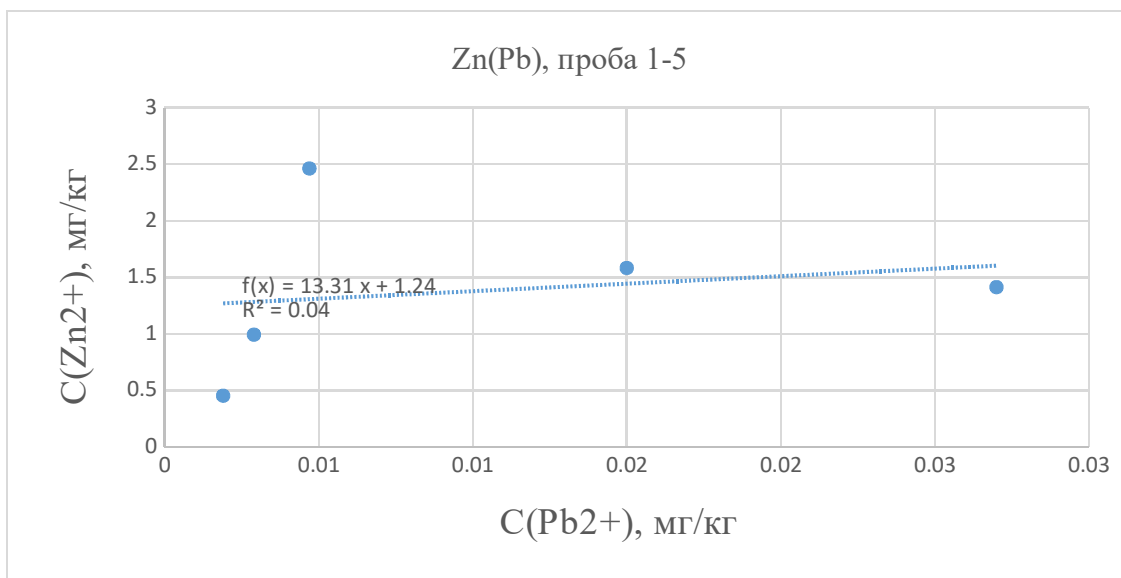


Рис. 3.9. Залежність вмісту Цинку від Плюмбуму в пробах 1-5

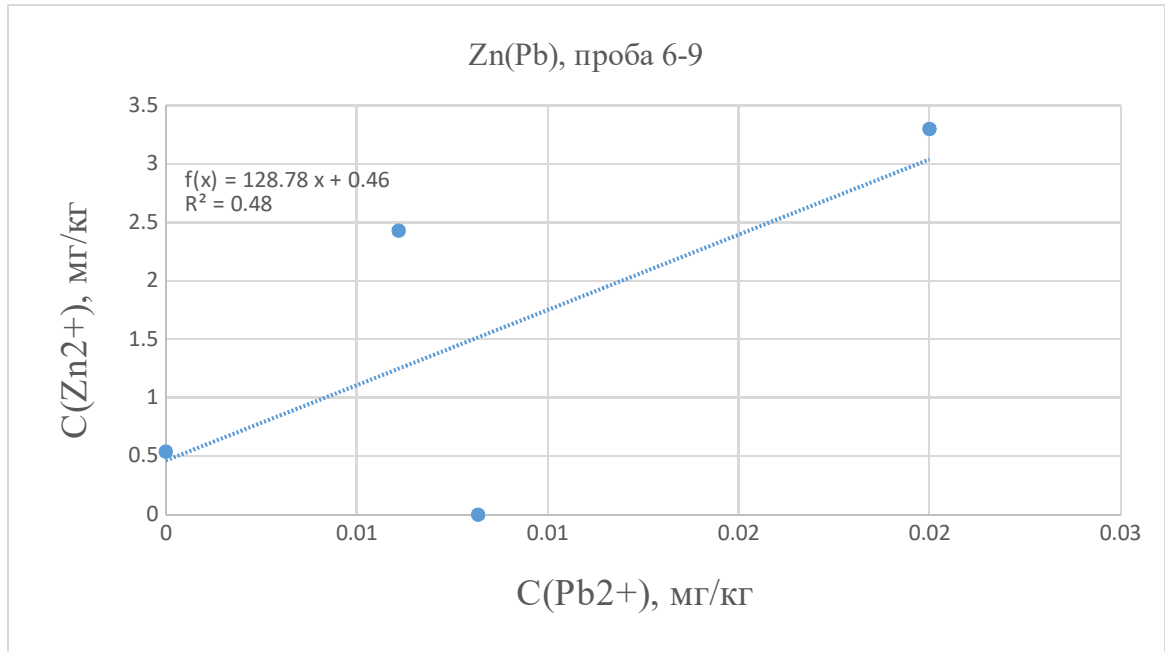


Рис. 3.10. Залежність вмісту Цинку від Плюмбуму в пробах 6-9

З даних, що відображені на рис.3.5 – рис. 3.7 можна зробити висновок, що кореляційна залежність між досліджуваними металами відсутня.

## ВИСНОВКИ

1. Аналіз інформаційних джерел показав, що найбільш доступним методом визначення іонів  $Fe^{3+}$  є фотокolorиметрія. В той час, як метод інверсійної вольтамперометрії – один з найточніших методів для визначення іонів  $Zn^{2+}$  та  $Pb^{2+}$ .
2. Представлені значення вмісту рухомих форм заліза збільшуються з глибиною, досягаючи максимальних величин у верстві 60-80 см, що імовірно, пов'язано із зменшенням вмісту кисню у ґрунті та посиленням відновних процесів, внаслідок яких розчинність сполук зростає
3. Визначення концентрацій іонів Плюмбуму та Цинку показало, що отриманні показники знаходяться у межах норми, оскільки діапазон значень знаходиться в межах від 0,00042 до 3,3 мг/кг та від 0,0019 до 0,020 мг/кг для Zn та Pb відповідно. У розчистці 1 динаміка росту вмісту Zn в ґрунті відслідковується до точки №5 (найглибшої точки відбору проб). Тенденції зміни концентрації Pb з поглибленням не виявлено. Встановлено, що у розчистці 2 вміст жодного з ВМ не залежить від глибини залягання досліджуваного ґрунту.
4. Розраховане теоретичне значення рН, що показало нейтральну реакцію середовища. Встановлено, що кореляційна залежність між металами відсутня.





## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334 с.
2. Фокин А.Д. Проблема антропогенных загрязнений почв. / Почвоведение. 1989. №10. С.85-93
3. Добровольский В.В. География микроэлементов, глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
4. Вернадский В.И. Химические элементы, их классификация и формы их нахождения в земной коре. Избр. соч. М.: Гос. науч.-техн. горно-геол.-нефть. изд-во Т. 1., 1954. С. 32-60.
5. Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли: монография: [16+]/А.П. Виноградов. Москва: Академии Наук СССР, 1959. 49 с..
6. Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов: учеб. пособие / 2-е изд., перераб. и доп. К. Вища шк., 1990. 207 с
7. Брукер Р.Р. Загрязнение микроэлементами.//Химия окружающей среды. М.:Химия. 1982.С. 371 -413
8. Гольдшмит В.М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах // Геохимия редких элементов. М.–Л.: ГОНТИ НКТП СССР, 1930. С. 215-242.
9. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.:Наука,1980. 28с.
10. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. К.: Наук. думка, 2002. 213 с
11. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва — растение. Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.

12. Чулджиян Х., Корвета С, Фацек З. Тяжелые металлы в почвах растений. //Экологическая кооперация. Братислава, 1988. №1.С.5 – 24
13. Грелюк С.В., Одноріг З.С., Ковальчук О.З. Дослідження вмісту важких металів у ґрунтах Іваничівського району Волинської області // Львівська політехніка. 2016. №841. С. 286-290
14. Кауричев И.С. Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 246 с..
15. Ладонин Д.В., Марголина СЕ. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами./ Почвоведение. 1997. №7. С.806 – 811
16. Petruzzelli G., Guidi G., Lubrano L. Organic matter as an influencing factor on copper and cadmium adsorption by soils. *Journal Water, Air, and Soil Pollut.* 1978. Vol. 9. P. 263–269.
17. Чеснокова С.М., Трифонова Т.А., Васильева Н.В. Сравнительная оценка различных способов детоксикации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами // Экология речных бассейнов: тезисы докладов Междунар. науч.– практ. конф. Владимир. 1999. С. 109
18. Tiller K.G. The relative affinities of Cd, Ni, and Zn for different soil clay fractions and goethite / K.G. Tiller, J. Gerth, G. Brummer. *Journal Geoderma.* 1984. Vol. 34. P. 17–35
19. Будин А.С. Аномалия содержания свинца и цинка в почвах под влиянием антропогенного фактора.// Почвоведение. 1975. №11. С.125 – 127
20. Самофалова, И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород : учебное пособие. Пермь: «Пермская ГСХА», 2009. 132 с..
21. Чернявская Н.А, Фареник Г. Г., Гончаренко Д.Ф. О роли цинка в питании растений.// Агрохимия.-1975.№9. с.81 -90
22. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 142 с.

23. Сепов М. Особенности накопления тяжелых металлов в организме человека // Охрана труда и техника безопасности в сельском хозяйстве. 2004. № 3. С. 43-48
24. Полуянов В.П. Определение свинца в почвах. //Химизация сельского хозяйства.-1990.№5. С.52-53
25. Добровольский В. В. Свинец в окружающей среде. М: «Наука», 1987. 289 с.
26. Зонн С.В. Железо в почвах (генетические и географические аспекты). М.: Наука, 1982. 206 с
27. Водяницкий, Ю.Н. Химия и минералогия почвенного железа. М.: РАСХН, 2003. 236 с.
28. Жизневская Г.Я. Поступление и передвижение железа в растениях.// Агрохимия. 1974. №5.С,149-155
29. Лукашев К.И., Петухова Н.Н. Химические элементы в почвах. Минск: «Наука и техника», 1970. 230с.
30. М.А. Глазовская, Общее почвоведение и география почв. М.:Высшая школа. 1981. 311 с.
31. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.:Химия 1979. 448с
32. Сеник І.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З. Експрес-визначення вмісту іонів важких металів у водних розчинах вдосконаленим методом інверсійної вольтамперометрії // Технології та дизайн. 2012. Т.2. №1. С. 1-11 .
33. Инверсионная вольтамперометрия:: учебно-методическое пособие / В. И. Кочеров, А. Н. Козицина, А. В. Иванова, Т. С. Митрофанова, А. И. Матерн. Екатеринбург: УрФУ, 2010. 110 с.
34. Купчик О. Ю. Визначення кореляції між вмістом важких металів у продуктах рослинництва та ґрунті при екологічному моніторингу // Науково-технічний журнал. 2016. Т.13 № 1. С. 85-91

35. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб.
36. Раудина, Т.В. Почвенный раствор: от классиических представлений к современным понятиям. Отражение био-, гео-, антропоферных взаимодействий в почвах и почвенном покрове: сб. материалов V Международной научной конференции, посвященной 85-летию кафедры почвоведения и экологии почв ТГУ. 2005. С. 87-93.
37. Чеснокова С.М., Гришина Е.П. Практикум по экологическому мониторингу. Владимир: Владим. гос. ун-т. 2004. 144 с.
38. Сухарев С.М., Дудко А.В. Вивчення впливу кислотності ґрунтів на вміст в них рухомих форм Феруму на прикладі ґрунтів Закарпатської області // Вісник УжНУ. Серія Хімія. 2004. Вип. 12. С. 109-113
39. Гречкина, В. В., Солдатова С. В., Капралова М. А. Накопление железа и рН почвы различных районов Оренбургской области. // Молодой ученый. 2017. Т.172. № 38. С. 49-51

## ДОДАТОК А



National University "Chernihiv Collegium"

ДАТА ЗВІТУ: 2020-06-08 10:51:59

## ЗАГОЛОВОК:

Дослідження вмісту рухомих форм Феруму, Цинку та Плюмбуму в ґрунті.doc.docx

## АВТОР:

Савонова Анастасія Олександрівна

## НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:

Купчик Олена Юрївна

## ПІДРОЗДІЛ:

National University "Chernihiv Collegium"

## ДАТА ЗАВАНТАЖЕННЯ ФАЙЛУ:

2020-06-08 10:48:48

## ПРОПУЩЕНІ ВЕБ-СТОРИНКИ:



## Обсяг знайдених подібностей

Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагіат, Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.



## Перелік можливих спроб маніпуляцій з текстом

У цьому розділі Ви можете знайти інформацію щодо модифікації тексту, яка може бути спрямована на зміну результатів аналізу. Невидимі для особи, яка оцінює вміст документа у роздрукованій чи файлі, вони впливають на фрази, порівнювані під час аналізу тексту (викликаючи передбачувані помилки), щоб приховати записання, а також підробити значення у звіті про подібність. Слід оцінити, чи є модифікації навмисними чи ні.

|  |    |                   |
|--|----|-------------------|
| Заміна букв<br>кількість символів з інших алфавітів може означати спробу обману, уважно перевірте!   | 19 | показати в тексті |
| Інтервали<br>кількість збільшених відстаней між літерами - будь ласка, перевірте, чи вони інтегрують пробіли, викликаючи приріднення слів до звіту   | 0  | показати в тексті |
| Мікропробіли<br>кількість пробілів із нульовою довжиною - будь ласка, перевірте, чи вони розширили всередині слів та стриминили поділ слів у тексті  | 0  | показати в тексті |
| Білі знаки<br>кількість символів з білим кольором шрифту - будь ласка, перевірте, чи використовуються вони замість пробілів, викликаючи приріднення слова (у звіті колір літер змінено на чорний, щоб показати їх) | 0  | показати в тексті |

## Подібності за списком джерел

Прокручіть список та аналізуйте, особливо, фрагменти, які перевищують КП 2 (позначено жирним шрифтом). Скористайтеся посиланням "Позначити фрагмент" та перегляньте, чи є вони короткими фразами, розкиданими в документі (випадкові схожості), численними короткими фразами поруч з іншими (мозаїчний плагіат) або великими фрагментами без зазначення джерела (прямий плагіат).

## 10 найдовших фраз (5,07 %)

Десять найдовших фрагментів знайдених у всіх доступних ресурсах.

| ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР | НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ)  | АВТОР    | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ |
|------------------|---|----------|---------------------------|
| 1                | <a href="https://ukrbukva.net/110932-Metody-opredeleniya-dvuhvalentnogo-zheleza-v-pochve.html">https://ukrbukva.net/110932-Metody-opredeleniya-dvuhvalentnogo-zheleza-v-pochve.html</a>   |          | 119 1.13 %                |
| 2                | YFCNU/2015/ibch/ibch_2015_229.pdf<br>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University(CNU) (Deanery)  | YFCNU 76 | 0.72 %                    |
| 3                | CNUT/Аналiтична_хімія_Конспект_лекцій_для_студентів_напряму_підготовки_6.051701_«Харчові_технології_та_i.pdf<br>Chernihiv National University of Technology (CNUT) (Deanery)  | CNUT 59  | 0.56 %                    |
| 4                | <a href="http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/uk/pharm/prov_pharm/ptn/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F/2%20%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%81/1%19%20%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%20%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D1%83.htm">http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/uk/pharm/prov_pharm/ptn/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F/2%20%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%81/1%19%20%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%20%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D1%83.htm</a> |          | 49 0.46 %                 |
| 5                | <a href="http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/uk/pharm/prov_pharm/ptn/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F/2%20%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%81/1%19%20%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%20%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D1%83.htm">http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/uk/pharm/prov_pharm/ptn/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F/2%20%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%81/1%19%20%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%20%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D1%83.htm</a> |          | 49 0.46 %                 |
| 6                | YFCNU/2015/ibch/ibch_2015_229.pdf<br>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University(CNU) (Deanery)  | YFCNU 45 | 0.43 %                    |
| 7                | <a href="https://lubbook.org/book_204_glava_55_6.4_K%D1%96ik%D1%96sijanal%D1%96z.html">https://lubbook.org/book_204_glava_55_6.4_K%D1%96ik%D1%96sijanal%D1%96z.html</a>   |          | 40 0.38 %                 |
| 8                | YFCNU/2015/ibch/ibch_2015_229.pdf<br>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University(CNU) (Deanery)  | YFCNU 37 | 0.35 %                    |
| 9                | YFCNU/2015/ibch/ibch_2015_229.pdf<br>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University(CNU) (Deanery)  | YFCNU 31 | 0.29 %                    |

|    |  |                |    |        |
|----|--|----------------|----|--------|
| 10 | ЕКОЛОГІЧНА ЯКІСТЬ ТОМАТІВ ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ПЕРЕРОБКИ<br>V. N. Karazin Kharkiv National University (KKNU) (ННІ екології - кафедра екологічної безпеки та екологічної освіти) | Індрян<br>Д.О. | 30 | 0,28 % |
|----|--|----------------|----|--------|

### з бази даних RefBooks (0,00 %)

Всі фрагменти знаходяться в базі даних RefBooks, яка містить більше 3 мільйонів наукових публікацій.

| ПОРЯДКОВИЙ<br>НОМЕР | ЗАГОЛОВОК | АВТОР | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ<br>СЛІВ (КІЛЬКІСТЬ<br>ФРАГМЕНТІВ) |
|---------------------|-----------|-------|--|
|---------------------|-----------|-------|--|

НЕМАЄ ПОДІБНОСТЕЙ

### з домашньої бази даних (1,04 %)

Всі фрагменти знайдені у внутрішній базі даних вашої установи.

| ПОРЯДКОВИЙ<br>НОМЕР | ЗАГОЛОВОК  | АВТОР                     | ДАТА<br>ІНДЕКСАЦІЇ<br>(АРХІВАЦІЇ) | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ<br>СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |        |
|---------------------|--|---------------------------|-----------------------------------|---|--------|
| 1                   | Синтез функціонально заміщених похідних [1,2,4]триазоло[1,5-а]піридин-2-аміну.docx<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium")                                    | Чміль Катерина Сергіївна  | 2020-06-03                        | 58 (3)                                    | 0,55 % |
| 2                   | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-аріламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium")           | Туз Вікторія Миколаївна   | 2020-06-03                        | 37 (2)                                    | 0,35 % |
| 3                   | Ацильовані 5,6,7,8-тетрагідро[1,2,4]триазоло[4,3-а]піридин-3-ілацетонітрили та їх ймовірна біологічна активність.docx<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | Тіщенко Іна Олександрівна | 2020-06-02                        | 15 (1)                                    | 0,14 % |

### з програми обміну базами даних (4,14 %)

Всі фрагменти знайдені в базі даних інших установ.

| ПОРЯДКОВИЙ<br>НОМЕР | ЗАГОЛОВОК<br>НАЗВА БАЗИ ДАНИХ  | АВТОР          | ДАТА<br>ІНДЕКСАЦІЇ<br>(АРХІВАЦІЇ) | КІЛЬКІСТЬ<br>ІДЕНТИЧНИХ<br>СЛІВ<br>(КІЛЬКІСТЬ<br>ФРАГМЕНТІВ) |
|---------------------|--|----------------|-----------------------------------|--|
| 1                   | YFCNU/2015/lbch/lbch_2015_229.pdf<br>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University(CNU) (Deanery)   | YFCNU          | 2019-10-29                        | 248 (9)  |
| 2                   | CNUT/Аналітична_хімія_Конспект_лекцій_для_студентів_напряму_підготовки_6.051701_«Харчові_технології_та_ї.pdf<br>Chernihiv National University of Technology (CNUT) (Deanery) | CNUT           | 2017-08-28                        | 73 (3)   |
| 3                   | tnpu/Diplomni/Diplomni_2014/14d599/Владимир I. M/Vladymyr I.M.doc<br>V. Hnatyuk Ternopil National Pedagogic University (TNPU) ()   | tnpu           | 2017-08-22                        | 40 (2)   |
| 4                   | ЕКОЛОГІЧНА ЯКІСТЬ ТОМАТІВ ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ПЕРЕРОБКИ<br>V. N. Karazin Kharkiv National University (KKNU) (ННІ екології - кафедра екологічної безпеки та екологічної освіти)   | Індрян<br>Д.О. | 2018-12-04                        | 30 (1)   |
| 5                   | CNUT/Челябієва,_В._М._Аналітична_хімія_навч_посібник__В._М._Челябієва,_О._І._Сиза,_О._Л._Гуменюк_-__.pdf<br>Chernihiv National University of Technology (CNUT) (Deanery)     | CNUT           | 2017-08-28                        | 26 (2)   |
| 6                   | tnpu/Diplomni/Diplomni_2015/15d858/Chelkova V.B..doc<br>V. Hnatyuk Ternopil National Pedagogic University (TNPU) ()  | tnpu           | 2017-08-24                        | 20 (1)   |

### з Інтернету (4,01 %)

Всі фрагменти, які були знайдені у відкритому доступі глобальних інтернет-ресурсів.

| ПОРЯДКОВИЙ<br>НОМЕР | ДЖЕРЕЛО URL   | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ<br>СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |        |
|---------------------|---|---|--------|
| 1                   | <a href="http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/uk/pharm/prov_pharm/ptn/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F/2%20%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%81/1%20%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%20%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D1%83.htm">http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/uk/pharm/prov_pharm/ptn/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D1%85%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F/2%20%D0%BA%D1%83%D1%80%D1%81/1%20%D0%9E%D0%BF%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%20%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D1%83.htm</a> | 148 (5)                                   | 1,40 % |
| 2                   | <a href="https://ukrbukva.net/110932-Metody-opredeleniya-dvuhvalentnogo-zbeleza-v-pochve.html">https://ukrbukva.net/110932-Metody-opredeleniya-dvuhvalentnogo-zbeleza-v-pochve.html</a>   | 126 (2)                                   | 1,19 % |
| 3                   | <a href="https://lubbook.org/book_204_glava_55_6.4_K%D1%96lk%D1%96snijanal%D1%96z.html">https://lubbook.org/book_204_glava_55_6.4_K%D1%96lk%D1%96snijanal%D1%96z.html</a>   | 102 (5)                                   | 0,97 % |
| 4                   | <a href="http://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/25747/1/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D1%87%D0%BA%D0%B0%20%D0%A2%D0%95%201.pdf">http://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/25747/1/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D1%87%D0%BA%D0%B0%20%D0%A2%D0%95%201.pdf</a>   | 30 (3)                                    | 0,28 % |
| 5                   | <a href="https://core.ac.uk/download/pdf/76238325.pdf">https://core.ac.uk/download/pdf/76238325.pdf</a>   | 17 (1)                                    | 0,16 % |