МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра хімії**

**Кваліфікаційна робота / проект**

**магістра**

на темуАНАЛІЗ ПИТНОЇ ВОДИ М. ЗАПОРІЖЖЯ НА ВМІСТ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЛЬНИХ РЕЧОВИН

Виконала: студентка2 курсу, групи8.1028

спеціальності102 Хімія

освітньої програми 102 Хімія

Соколовська А.В.

Керівник доцент, доцент, к.б.н. Петруша Ю.Ю.

Рецензентдоцент,доцент,к.х.н.ЛашкоН.П.

Запоріжжя

2020

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

|  |
| --- |
| Біологічний факультет |
| Кафедрахімії |
| Рівень вищої освіти магістр |
| Спеціальність   102 Хімія |
| Освітня програма Хімія |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **ЗАТВЕРДЖУЮ** | | | |  |
| Завідувач кафедри хімії,  д.б.н., проф. | | | | |
| О.А. Бражко | | | | |
| «26» |  | квітня | 2019року | |

# Завдання

# НА КВАЛІФАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНЦІ

СоколовськійАнастасіїВасилівній

1.Тема роботи Аналіз питної води м. Запоріжжя на вміст органічних забруднювальних речовин     ­­­\_\_\_  
керівник роботи Петруша Юлія Юріївна,к.б.н., доцент\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

затверджено наказомЗНУ від«12»червня2019 р.№ 940-с\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

2. Строк подання студентом роботи 10 січня 2020 р оку\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  
3. Вихідні дані до роботи: пошук сучасних методів визначення органічного забруднення питної води(тригалогенметанів та інших хлорорганічних сполук), що застосовуються на станціях водопостачання питної води в м. Запоріжжя

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): провести аналіз питної води та води р. Дніпро в м. Запоріжжя на вміст органічних речовин\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

5. Перелікграфічногоматеріалу (з точнимзазначеннямобов’язковихкреслень):16 таблиць, 13рисунків

6. Консультанти розділів роботи

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Розділ | Консультант | Підпис, дата | |
| завдання  видав | завдання прийняв |
| 4 | Карпенко Ю. В., к.х.н., викладач |  |  |

7. Дата видачі завдання 26.04.2019 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітки |
|  | Оглядлітературнихджерел.Написаннявідповідногорозділуроботи. | листопад 2018 | Виконано |
|  | Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написаннявідповідногорозділуроботи. | грудень 2018 | Виконано |
|  | Засвоєння правил технікибезпекипід час виконанняекспериментальноїчастини. | січень 2019 | Виконано |
|  | Проведенняекспериментальнихдосліджень. Оформленнярезультатівексперименту (таблиці, рисунки). Написаннявідповідногорозділуроботи. | січень, квітень,  червень, вересень, жовтень 2019 | Виконано |
|  | Оформленнякваліфікаційноїроботи | листопад − грудень 2019 | Виконано |
|  | Рецензуваннякваліфікаційноїроботи | грудень 2019 | Виконано |
|  | Передзахистроботи.  Захисткваліфікаційноїроботи | січень 2020 | Виконано |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Студентка |  |  |  | А. В. Соколовська |
|  |  |  |  |  |
| Керівник роботи |  |  |  | Ю. Ю. Петруша |
|  |  |  |  |  |
| **Нормоконтроль пройдено** | | | | |
| Нормоконтролер |  |  |  | Ю. В. Карпенко |
|  |  |  |  |  |

РЕФЕРАТ

В роботі 66 сторінок, 16 таблиць, 13 рисунків, було використано 57 літературне джерело, 16 з них на іноземній мові.

Об’єктами дослідження було обрано питну воду м. Запоріжжя та воду р.  Дніпро.

Предмет дослідження – показники вмісту органічного забруднення питної води (ТГМ – трихлорометан, дибромхлорометан, бромдихлорометан, трибромметан та тетрахлорометан, трихлороетилен і тетрахлороетилен).

Мета дипломної роботи – визначення якості питної води м. Запоріжжя за показником вмісту органічного забруднення.

Методи досліджень та апаратура – фізико-хімічний, теоретичний, розрахунковий, хімічний посуд, сушильна шафа, газовий хроматограф «Кристалл 2000 М».

В результаті експериментального дослідження було проведено аналіз питної води та води р. Дніпро в м. Запоріжжя за показником органічного забруднення. Визначено вміст хлорорганічних сполук, а саме ТГМ та тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену.

За результатами визначення, вміст ТГМ у питній воді м. Запоріжжя не перевищує встановленні норми ДСанПін 2.2.4-171-1 та ВООЗ. Відхилень норми за показником вмісту ТГМ у воді р. Дніпро – не виявлено. Визначений вміст тетрахлорометануне перевищує норми питної води, наявність таких органічних забруднювальних речовин, як трихлороетилен та тетрахлороетилен у питній воді м. Запоріжжя не виявлено.

ПИТНА ВОДА, ОРГАНІЧНЕ ЗАБРУДНЕННЯ, ХЛОРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ, ТРИГАЛОГЕНМЕТАНИ, ХЛОРОФОРМ, ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ

ABSTRACT

Intheworkof 66 pages, 16 tables, 13 figures, 57 literarysourceswereused, 16 ofthemin a foreignlanguage.

DrinkingwaterofthecityofZaporizhzhyaandwateroftheDniproriverwereselectedastheobjectsofthestudy.

Thesubjectofthestudy - indicatorsofthecontentoforganicpollutionofdrinkingwater (THM - chloroform, dibromochloromethane, bromodichloromethane, tribromomethaneandtetrachloromethane, trichlorethyleneandtetrachlorethylene).

ThepurposeofthethesisistodeterminethequalityofdrinkingwaterinZaporozhyebytheindicatorofthecontentoforganicpollution.

Researchmethodsandapparatus - physico-chemical, theoretical, design, chemicalutensils, dryingcabinet, gaschromatograph "Crystal 2000 M".

As a resultoftheexperimentalstudy, theanalysisofdrinkingwaterandwateroftheDniproRiverinZaporozhyewascarriedoutaccordingtotheindicatoroforganicpollution. Thecontentoforganochlorinecompounds, namely THM andtetrachloromethane, trichlorethyleneandtetrachlorethylene, wasdetermined.

Accordingtotheresults, thecontentof TGM indrinkingwaterinZaporizhzhyadoesnotexceedthestandardofDSanPin 2.2.4-171-1 and WHO. Deviationsofthenormintermsofthecontentof TGM inthewateroftheDnieperRiver - werenotdetected. Thedeterminedcontentoftetrachloromethanedoesnotexceedthenormofdrinkingwater, thepresenceoforganicpollutantssuchastrichlorethyleneandtetrachlorethyleneindrinkingwaterinthecityofZaporozhyewasnotdetected.

DRINKING WATER, ORGANIC POLLUTION, CHLORORGANIC COMPOUNDS, TRIGALOGMETHANES, CHLOROFORM, GAS CHROMATOGRAPHY

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ…………………………………………………………………..………..7

ВСТУП…………………………………………………………………………….….8

1. ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ………………………………….........…..10
   1. Органічне забруднення питної води…………………………………………..10
   2. Хлорування води…………………………………………………………...….12
      1. Утворення побічних продуктів хлорування…………………………….…15
      2. Характеристика високолеткихгалогеновуглеводнів…………………....20
   3. Негативні наслідки впливу хлорорганічних сполук на організм людини….21
2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ…………………….………….25
   1. Об’єкт дослідження…………………………………………………………….25
      1. Відбір проб……………………………………………………………..…….26
   2. Градуювальний графік ТГМ…………………………………………………...26
      1. Визначення вмісту ТГМ в питній та воді р. Дніпро м. Запоріжжя……….28
   3. Градуювальний графік інших галогеновуглеводнів……………………….29
      1. Визначення вмісту тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену у питній воді м. Запоріжжя……………………………...34
   4. Статистична обробка експериментальних даних………………………….…35
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА…………………………………………37
   1. Результати визначення вмісту ТГМ……………………………………..……37
   2. Результати визначення вмісту інших галогеновуглеводнів…………………44
   3. Порівняння результатів визначення органічного забруднення у питній та воді р. Дніпро м. Запоріжжя………………………………..………………….47
4. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ…….50

ВИСНОВКИ……………………………………………………………….………..58

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ…………………………………………………...60

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ…………………………………………………………….61

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ВООЗ – всесвітня організація охорони здоров’я

г – грам

ДВС – Дніпровська водопровідна станція

ДДД – дихлородифенілдихлороетан

ДДЕ – дихлородифенілдихлороетилен

ДДТ – дихлородифенілтрихлорометилметан

ДСанПін – державні санітарні правила і норми

ДСЗУ – державні стандартні зразки України

ДСТУ – державні стандарти України

дм – дециметр

ЕЗД – електроно-захоплювальний детектор

ЛКПВ – лабораторія контролю питної води

мг – міліграм

мкг – мікрограм

ПАР – поверхнево-активні речовини

см – сантиметр

ТГМ – тригалогенометани

хв – хвилина

ХОР – хлороорганічні речовини

ХОС – хлороорганічні сполуки

% – відсоток

0С – градус Цельсія

ВСТУП

Дослідження останніх років вказують на інтенсивне забруднення поверхневих та підземних джерел питного водопостачання України небезпечними речовинами, а в першу чергу – органічними речовинами, що представляють собою загрозу для здоров’я людини та потребують ефективного контролю лабораторіями водопостачання [1].

Безпека та якість питної води визначають санітарне та епідеміологічне благополуччя населення та вважаються головними факторами, що визначають здоров’я населення планети.

Через значне забруднення природні джерела не відповідають нормам ДСанПін 2.2.4-171-10 питної води та потребують очищення та знезараження. У своїй доступності, економічності та швидкості впливу на органічні речовини хлорування займає перше місце у обробці води в містах України [1-4].

Але окрім переваг, дезінфекція хлором має вагомий недолік – взаємодія хлору з органічними речовинами природоджерела призводить до утворення галогеновуглеводнів, серед яких переважають хлоровмісні та бромовмісні сполуки, що, в свою чергу, проявляють тератогенні, мутагенні та канцерогенні властивості [5-8].

Представлена проблема є актуальною та потребує вивчення та досліджень, які спрямовані на аналіз питної води м. Запоріжжя щодо вмісту побічних продуктів хлорування, оскільки надходження їх до організму людини зменшує тривалість життя, великою мірою через онкозахворювання.

Мета дипломної роботи – визначення якості питної води м. Запоріжжя за показником вмісту органічного забруднення.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

1. Провести аналіз визначення вмісту тригалогенометанів (ТГМ) (трихлорометан, дибромохлорометан, бромодихлорометан та трибромометан) у воді р.  Дніпро.
2. Провести аналіз визначення вмісту тригалогенометанів (трихлорометан, дибромохлорометан, бромодихлорометан та трибромометан) у питній воді м. Запоріжжя.
3. Визначити вміст в питній воді інших галогеновуглеводнів: тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену.
4. Порівняти результати визначення ХОС в питній та воді р. Дніпро м.  Запоріжжя.

Об’єктами дослідження було обрано питну воду м. Запоріжжя та воду р.  Дніпро.

Предмет дослідження – показники вмісту органічного забруднення питної води (трихлорометан, дибромохлорометан, бромодихлорометан, трибромометан та тетрахлорометан, трихлороетилен і тетрахлороетилен).

Дослідження проводилось на базі лабораторії контролю питної води Дніпровської водоочисної станції-1 в м. Запоріжжя.

Новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше було проведено оцінку якості питної та води р. Дніпро в м. Запоріжжя за показниками вмісту органічного забруднення, а саме вмісту галогеновуглеводнів  – хлоровмісних та бромовмісних.

Отримані результати спрямовані на вирішення проблеми щодо забезпечення якісного та безпечного водопостачання мешканцям м. Запоріжжя.

Апробацію роботи здійснено на міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О.М. Бекетова (2019 р).

1. ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ
   1. Органічне забруднення питної води

Джерела питного водопостачання характеризуються забрудненням органічними речовинами, що мають природне та техногенне походження [1].

Природні органічні сполуки представляють собою гумусові речовини, що утворюються при розкладанні рослинних і тваринних тканин. До них відносяться гумінові та фульфокислоти, що не спричиняють негативного впливу на організм людини, але впливають на органолептичні показники якості води (смак, забарвленість), знижують вміст О2  та змінюють іонний склад води [7-10].

Однак, виходячи з досліджень утворення токсичних хлороорганічних речовин (ХОР), виявилось, що гумінові кислоти під дією хлоруючого агенту модифікуються в тригалогенометани, що характеризуються мутагенними та канцерогенними властивостями [7-10].

Але, все ж таки, техногенне забруднення природних водойм органічними речовинами залишається визначальним наслідком несприятливого стану питної води з огляду на безпечність та якість.

До техногенних забруднень органічних речовин відносять:

1. Поверхнево-активні речовини (ПАР);
2. Тригалогенометани;
3. Інші хлорорганічні речовини;
4. Феноли;
5. Пестициди.

Норматив для ПАР у питній воді ≤ 0,5 мг/дм3. Небезпеку поверхнево-активні речовини виявляють у зміні центральної нервової системи (ЦНС), кровоносної системи та шлунково-кишкового тракту (ШКТ). Моніторинг ПАР працівниками ЛКПВ ДВС-1 здійснюється за РД 52.24-17.85. У питній воді м.  Запоріжжя норми за показником ПАР не перевищено і коливаються в межах 0,0018-0,07 мг/дм3.

Тригалогенометани – забруднювальні речовини процесу дезінфекції води хлоруючими агентами. Бромовмісні та хлоровмісні сполуки – викликають онкологічні захворювання [6,10-11].

Джерела потрапляння ТГМ до організму людини:

* Питна вода;
* Випаровування з води;
* Через шкіру.

ВООЗ встановлює наступні норми: CHCI3 – 200 мкг/дм3; CHBr3 – 100  мкг/дм3 ;CHBr2CI – 100 мкг/дм3; CHBrCI2 – 60 мкг/дм3.

З огляду на контроль органічного забруднення питної води, а саме ТГМ, CHCI3 – індикатор вмісту хлорорганічних речовин.

Тетрахлорометан та 1,2-дихлороетан – речовини з канцерогенною та наркотичною діями, трихлороетилен та терахлороетилен – канцерогени. ДСанПін 2.2.4-171-10 встановлює норми лише на такі показники – трихлорометан, дибромохлорометан та трибромометан. Гранично допустимі концентрації на вміст CCI4, CCI2=CHCI, CCI2=CCI2  та CH2CICH2CI вводяться з 2020 р.

Феноли відносяться до 4 класу небезпеки та повинні міститися в питній воді в межах ≤ 0,001 мг/дм3. Питна вода та вода р. Дніпро м. Запоріжжя містить феноли в межах норми. Особливу небезпеку несуть хлорофеноли, що утворюються при хлоруванні – 2-хлорофенол, 2,4-дихлорофенол, 2,4,6-трихлорофенол, всі вони мають мутагенну властивість. ВООЗ зазначає, що вміст 2,4,6-трихлорофенолу у питній воді не повинен перевищувати 0,2 мг/дм3(рис. 1.1).

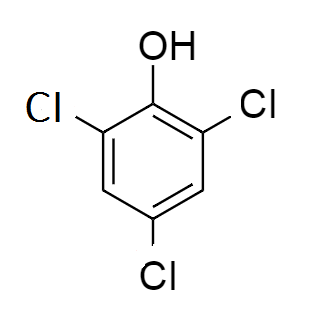


Рисунок 1.1 – 2,4,6-трихлорофенол

Але згідно законодавства України, норматив на хлорофеноли вводиться лише з 2020 р.

Пестициди завдяки ненормованого призначення та неправильної утилізації здатні накопичуватись в навколишньому середовищі. Фунгіциди, інсектициди та гербіциди є канцерогенами.

В Україні встановлені наступні ГДК: γ-ГХЦГ – <0,00008 мг/дм3, Гептахлор – < 0,00008 мг/дм3 , ДДД – < 0,0002 мг/дм3 ДДТ – < 0,0002 мг/дм3  ДДЕ – < 0,0002 мг/дм3 (рис.1.2). Згідно моніторингу якості питної води м.  Запоріжжя вміст хлороорганічних пестицидів не перевищує встановлені норми, а в деяких пробах вони взагалі не виявлені [1].

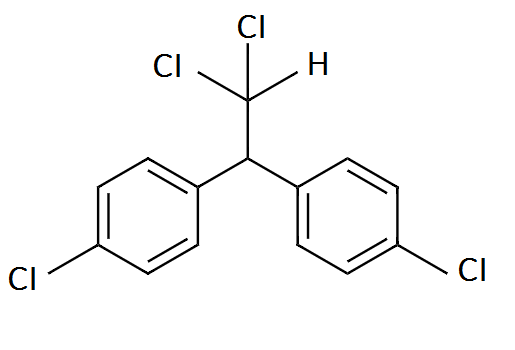
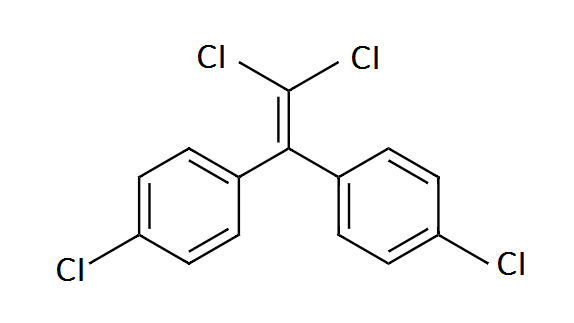
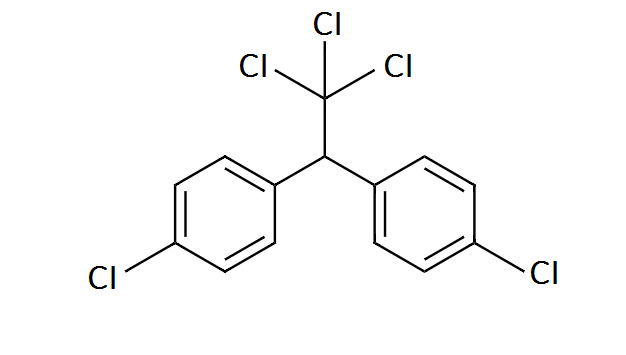


Рисунок 1.2 – Хлоророоганічні пестициди: ДДТ, ДДЕ, ДДД

* 1. Хлорування води

Якість питної води, яка визначає санітарне та епідемічне благополуччя населення, є визначальним фактором, який обумовлює здоров’я нації [2].

Проблема несприятливого стану забезпечення населення нашої країни безпечною питною водою загострюється забрудненням водоймищ промисловими, господарсько-побутовими та сільськогосподарськими підприємствами. Дослідження показують, що кожна друга проба води не відповідає санітарно-технічним нормам, а кожна 4-та – за мікробіологічним показниками [11-14].

Застосування хлору, як реагенту знезараження води, дозволяє вирішити питання безпеки споживання води, оскільки першоджерела не відповідають нормам питної води та потребують очищення та знезараження[6,12].

Серед забруднень джерел водопостачання м. Запоріжжя переважають органічні забруднення, феноли, поверхнево-активні речовини та важкі метали. Також можна виділити збудники хвороб – ентеровіруси та сальмонелу.

Хлорування залишається головним методом дезінфекції питної води в Україні, оскільки має ряд переваг порівняно з методами озонування та опроміненням ультрафіолетом.

Переваги використання хлору, як агенту знезараження питної води:

* Простий оперативний контроль;
* Простота конструктивного процесу;
* Доступність реагенту;
* Економічність;
* Швидкість впливу на органічні речовини мікробної клітини.

Окремо можна виділити залишкову дію, тобто молекули хлору тривалий час зберігають дезінфікуючу активність до мікробних клітин, забезпечуючи антибактеріальний ефект води від водозабору до споживача [2,7,15].

В Запоріжжі хлорування – єдиний метод для дезінфекції, що забезпечує безпечність питної води на станціях Дніпровського водопостачання 1 (лівобережжя) та Дніпровського водопостачання 2 (правобережжя).

Головна задача використання хлору як окисника – видалення з води біологічних речовин. Хлор забезпечує загибель мікроорганізмів, окиснення гумусових речовин, молекулярно-органічних речовин та іонів металів зі змінною валентністю [12,13].

Вперше представлений метод у Німеччині започаткував А. Траубе, в якості реагенту використовував хлорне вапно. Після отримання хороших результатів дезінфікуючої дії, метод поширився в Західній Європі та США. Починаючи з 1910 р. в таких країнах, як Англія, Німеччина та США метод деформували, замінивши хлорне вапно на газоподібний хлор.

Сучасне обладнання дозволяє забезпечити хлорування води газоподібним хлором, натрій гіпохлоритом, кальцій гіпохлоритом та хлорним вапном (суміш кальцій гіпохлориту, кальцій хлориду та кальцій гідроксиду), що містять активний хлор. Патогенні бактерії гинуть внаслідок окиснювальної дії хлорид-іону CIO- на їх клітини [6,16, 17].

Хлорування описується загальним рівнянням:

CI2 + H2O → HCI + HCIO,

Хлорнуватиста кислота HCIO відповідно дисоціює:

HCIO → H+ + CIO-

Застосувавши як реагент натрій гіпохлорит:

NaCIO → Na+ + CIO-

Або кальцій гіпохлорит:

Ca(CIO)2 → Ca2+ + 2CIO-

В результаті хлор та вода повторно будуть реагувати з утворенням хлоридної та хлорнуватистої кислоти, де кінцевими продуктами будуть H+ та CIO-.

На Дніпровських водопровідних станціях м. Запоріжжя у методах знезараження води р. Дніпро застосовуютьхлор аміачну воду та хлор.

* + 1. Утворення органічних забруднювачів питної води

Процес хлорування можливо розглянути і з негативної сторони, оскільки продуктами взаємодії хлору з органічними речовинами виступають токсичні сполуки, що негативно впливають на організм людини. До побічних продуктів дезінфекції хлором належать: тригалогенометани, інші хлоровуглеводні, галогенооцтові кислоти, галогеновані альдегіди та кетони, хлорофеноли [2,5,17].

Найбільшу групу речовин, що утворюються при хлоруванні води займають ТГМ – трихлорометан (CHCI3), дибромохлорометан (CHBr2CI), бромодихлорометан (CHBrCI2) та трибромометан (CHBr3). Трихлорометан вважається індикатором забруднення питної води хлороорганічними сполуками (ХОС).

Також значну частину займають інші хлоровуглеводні, до яких відносяться тетрахлорометан (CCI4), 1,2-дихлороетан (CICH2-CH2CI), трихлороетилен (CCI2=CHCI) та тетрахлороетилен (CCI2=CCI2) [5-7,17].

Механізм процесу утворення продуктів хлорування природних вод розглядається на різних рівнях. Встановлено, що в процесі взаємодій (заміщення, окиснення та приєднання) внесеного хлору та органічних речовин утворюються сполуки, якісний та кількісний склад яких на 100 % не можливо передбачити [19,20].

До небезпечних речовин канцерогенного характеру відносять трихлорометан, 1,2-дихлороетан, дибромохлорометан, бромодихлорометан, тетрахлорометан, трибромометан, 2,4,6-трихлорофенол, трихлороетилен, тетрахлороетилен, 2-хлорофенол, трибромометан, хлоропіридин, дихлороацетонітрил, що відносяться до 19 небезпечних речовин класифікованих ВООЗ [6,18].

Процес утворення таких побічних продуктів, як трихлорометан, дихлорометан та тетрахлорометан полягає в тому, що у воді до процесу хлорування повинен міститись хлорометан (CH3CI), який буде вступати в реакцію заміщення з хлором:

CH3CI + CI2 CH2CI2 (дихлорометан)+ HCI

CH2CI2 + CI2 CHCI3 (трихлорометан) + HCI

CHCI3 + CI2 CCI4 (тетрахлорометан)+ HCI

Утворення 1,2-дихлороетану та тетрахлороетану спостерігається під час взаємодії хлору з хлороетаном (C2H5CI):

C2H5CI + CI2 C2H4CI2 (1,2-дихлороетан) + HCI

C2H4CI2 + CI2 C2H3CI3 (трихлороетан) + HCI

C2H3CI3 + CI2 C2H4CI4 (тетрахлороетан) + HCI

Якщо у воді міститься етилен (C2H4) та хлороетилен (C2H3CI3), то продуктами взаємодії з хлором виступають – трихлороетилен та тетрахлороетилен:

C2H4 + CI2 → C2H3CI (хлороетилен) + HCI

C2H3CI + CI2→ C2H2CI2 (дихлороетилен) + HCI

C2H2CI2 + CI2→ C2HCI3 (трихлороетилен) + HCI

C2HCI3 + CI2→ C2H4 (тетрахлороетилен) + HCI

Бромовмісні похідні метану (дибромохлорометан, бромодихлорометан та трибромометан) утворюються за умови, якщо першоджерело забруднене бромідами або хлоруючий агент містить бром [5-7].

Процес утворення ХОР залежить від багатьох факторів:

1. Природа органічних сполук в природній воді;
2. pH;
3. Дозування хлорованого агенту;
4. Тривалість процесу хлорування;
5. Пора року;
6. Антропогенний вплив.

Експериментально встановлено, що при обробці різними хлоруючими агентами кількість ХОР суттєво відрізняється, найбільша кількість при внесенні натрій гіпохлориту, найменша – хлорної води та хлороаміачної води.

Зі збільшенням водневого показника pH від 5 до 8 зростає вміст трихлорометан (хлороформу), а концентрація хлорооцтової кислоти навпаки знижується [6].

Останні дослідження пояснюють фактор утворення побічних продуктів хлорування із речовин, що мають промислове походження: під дією хлору вони модифікуються та мають канцерогенну та мутагенну активність. Антропогенний фактор утворення вторинних продуктів хлорування пов’язаний з підприємствами органічного синтезу, целюлозно-паперовими, деревооброблювальними, лакофарбними та фармацевтичними [21].

Крім цього, галогенопохідні утворюються при хлоруванні природних вод, тобто склад продуктів дезінфекції залежить від вмісту у воді попередників галогеновмісних сполук, до них відносять таніни, хінони, вуглеводні, похідні фенолу та аніліну, але основними попередниками небезпечних речовин вважають – гумінові і фульфокислоти. Гумінові кислоти відповідають за утворення галогеноорганічних сполук, а фульфокислоти – хлорооцтових кислот. Встановлено, що концентрація CHCI3 збільшується на 40 % при хлоруванні гумінових кислоти, у порівнянні з хлоруванням фульфокислот [7, 9, 10,18].

Кількість органічних забруднювачів питної води сьогодні перевищує кількість разом узятих фізико-хімічних та органолептичних показників якості питної води, за якими здійснюють моніторинг питної води в Україні.

Агентство захисту навколишнього середовища США ідентифікувало у річкових водах понад 1300 речовин, систематизувавши на 112 груп, з яких 766 знаходяться в складі питної води [5-7].

Основний обсяг органічного забруднення, починаючи з 2016 р., припадає на побічні продукти хлорування води – хлорорганічні сполуки (ХОС) [6, 7].

Забруднення та зниження якості води першоджерела, перш за все, потрібно оцінювати саме за фактором органічного забруднення [1].

Дослідження впливу питної води на здоров’я людини та проведення чинних нормативів відповідно до рекомендацій ВООЗ зумовило прийняття наказом МОЗ України від 12.05.10 № 400 державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДсанПін 2.2.4.171-10) [22].

Лабораторії водопостачання України зобов’язані перевіряти питну воду за широким спектром органічних речовин: нафтопродукти, аніонні поверхнево-активні речовини, феноли, бензол, хлорофеноли, тригалогенометани (трихлорометан, бромодихлорометан, дибромохлорометан, трибромометан), 1,2-дихлороетан, тетрахлорометан, трихлороетилен, тетрахлороетилен, пестициди, бенз(а)пірен.

ДсанПін 2.2.4.171-10 регламентує хроматографічний метод визначення ХОС за ДСТУ ISO 10301-2004 та МУ № 0052-98 [22-24].

Згідно даних лабораторій, в Україні вміст ТГМ у питній воді р. Дніпро (Київ, Запоріжжя, Дніпропетровськ, Харків, Миколаїв) складає: трихлорометан  – 15-171 мкг/дм3, бромодихлорометан – 0,9-1,9 мкг/дм3, дибромохлорометан 0,4-0,7 мкг/дм3 та трибромометан – 0,01-0,02 мкг/дм3. При цьому, утворення трихлорометану у літню пору може досягати 150-200 мкг/дм3.

Регламентовані допустимі концентрації токсичних продуктів хлорування питної води згідно національних та міжнародних норм знаходяться в широких межах, утворені сполуки не можливо видалити очищенням, та потрапляючи з питною водою в організм людини вони завдають шкоди та негативних наслідків [5-7,17,24].

В табл. 1.1 наведено національні та світові норми гранично допустимих концентрацій (ГДК) токсичних продуктів хлорування.

Таблиця 1.1 – Норми ГДК небезпечних продуктів хлорування

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Речовина, мкг/дм3 | ЄС | Україна | USEPA | ВООЗ | Росія |
| Трихлорометан | — | 60 | — | 200 | 200 |
| Дибромохлорометан | — | 10 | — | 100 | 30 |
| Бромодихлорометан | — | — | — | 60 | 30 |
| Трибромометан | — | — | — | 100 | 100 |
| Сума ТГМ | 100 | 100 | 80 | 100 | — |
| 1,2-дихлороетан | 3 | 3 | 5 | — | — |
| Тетрахлорометан | — | 2 | 5 | — | 6 |
| Тетрахлороетилен | 10 | 10 | 5 | — | — |
| Трихлороетилен | 10 | 10 | 5 | — | — |

Нормативні документи України зазначають наступні допустимі концентрації токсичних продуктів хлорування: трихлорометан – 60 мкг/дм3, дибромохлорометан – 10 мкг/дм3, сума ТГМ – 100 мкг/дм3, 1,2-дихлороетан –3  мкг/дм3, тетрахлорометан – 2 мкг/дм3, трихлороетилен та тетрахлороетилен – 10  мкг/дм3. Можна зробити висновок, що відповідні концентрації наведених речовин регламентовані ДСанПін не перевищують норми світових нормативів [6,22-25].

Приймаючи до уваги збільшення вмісту токсичних речовин та шкідливого впливу на організм людини, у світі ведеться зниження відповідних норм, зокрема США запроваджує зниження показника вмісту суми ТГМ до 80  мкг/дм3 з подальшим зниженням до 40 мкг/дм3[6,7,25].

1.2.2 Характеристика високолетких галогеновуглевонів

Галогенометани – летючі, малорозчинні у воді, практично не горючі рідини. Використовуються як розчинники. Їх присутність у питній воді пояснюється хлоруванням поверхневих вод у процесі водопідготовки внаслідок взаємодії органічних сполук з хлором [23].

У табл. 1.2 наведено головні характеристика високолетких галогеновуглеводнів, що аналізуються методом газової хроматографії.

Таблиця 1.2 – Основні характеристики високолетких галогеновуглеводнів

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Речовина | Формула | Молекулярна маса, г/моль | Точка кипіння,  º С | Щільність,  г/см3 | Розчинність,  г/дм3 | Відносна маса галогенів, % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Трихлорометан | CHCI3 | 119,38 | 61,2 | 1,49 | 7,3 | 89,0 CI |
| Бромодихлорометан | CHBrCI2 | 163,83 | 90,1 | 2,0 | - | 43,3 CI  48,8 Br |
| Дибромохлорометан | CHBr2CI | 208,29 | 120 | 2,45 | - | 17,0 CI  76,7 Br |
| Трибромометан | CHBr3 | 252,75 | 145,5 | 2,89 | 3,0 | 94,8 Br |

Продовження таблиці 1.2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1,2-дихлороетан | CICH2-CH2CI | 98,97 | 83,5 | 1,25 | 8,7 | 71,6 CI |
| Тетрахлорометан | CCI4 | 153,82 | 76,6 | 1,59 | 1,16 | 92,2 CI |
| Трихлороетилен | CCI2=CHCI | 131,4 | 86,9 | 1,46 | 1,1 | 81,0 CI |
| Тетрахлороетилен | CCI2=CCI2 | 165,83 | 121,2 | 1,62 | 0,1 | 85,6 CI |

* 1. Негативні наслідки впливу хлорорганічних сполук на організм людини

Загалом можна охарактеризувати ХОС за такими властивостями:

1. Гонадотоксична дія виражається у токсичному впливі на репродуктивні органи і залози, гепатотоксична дія – вплив на зміни печінки, та тератогенна дія характеризується порушенням нормального розвитку ембріона;
2. ХОС – сильні алергени, викликають бронхіальну астму, алергічні риніти, екземи;
3. Існує вікова та індивідуальна чутливість до ХОС.

У 1974 р. вперше досліджено фактор впливу хлорорганічних сполук на здоров’я людини, а саме у річці Міссісіпі (США) було ідентифіковано речовини, що викликають онкологічні захворювання. Цей факт відповідав виявленим канцерогенним сполукам у воді Нового Орлеана, серед яких переважав трихлорометан (CHCI3). Ці дослідження ввійшли в основу наукових робіт, присвячених темі залежності онкологічних захворювань та мутагенних процесів, що пов’язані з появою побічних продуктів хлорування води – галогеновмісних сполук [2,6, 7,17].

До 1987 р. за даними Міжнародної організації з дослідження раку (МОРД) трихлорометан, бромодихлорометан, дибромохлорометан та трибромометан відносились до речовин не канцерогенного характеру. У 1986 р. закон США «Про безпечність питної води» визнав CHCI3 – канцерогеном, класифікувавши його до В2 класу небезпеки, цей факт підтвердився статистичними даними : проникнення трихлорометану в організм людини в концентрації 6 мкг/кг·добу збільшує ризик виникнення онкологічних захворювань [15,17].

Тетрахлорометан, бромодихлорометан. 2,4,6-трихлорофенол, галогенооцтові кислоти – також названі канцерогенами, та відносяться до 2Б групи небезпечних речовин за МОРД.

До найнебезпечніших ХОС відносять – трихлорометан, тетрахлорометан, 1,2-дихлороетан та трихлороетилен та тетрахлороетилен. Тетрахлорометан, трихлороетилен виявляють гепатотоксичну дію. Трихлороетилен трансформується в оксисполуку, яка перетворюється в трихлороацетальдегід, а остання вступає в реакцію з ДНК, тобто утворюються мутагенні речовини [12,33].

Результатом довготривалого вживання хлорованої води, тобто потрапляння в організм ХОС, є викликання неспецифічної дії, що проявляється у порушенні роботи імунної системи, зниженні резистентності організму, викликаючи різні біологічні ефекти, насамперед, розвиток пухлин, які можуть розвиватись протягом десятків років. Шушковська Ю.Ю. відзначила, що вживання хлорованої води протягом 30 років – це підвищення ризику утворення пухлин в 1,4 рази. Епідеміологічні дослідження (США) встановили, що онкозахворювання сечового міхура напряму залежать від вживання хлорованої води протягом більше ніж 40 років, та збільшують ризик в два рази[6,15,17].

Сумарно в питній воді різних країн світу можливо ідентифікувати більше 300 хлороорганічних сполук, їх загальна кількість може варіюватись від 0,1 до 1000 мкг/дм3. За аналізом вмісту продуктів хлорування видно, що найбільше утворюється CHCI3 – 76 % та CCI2=CHCI – 23 % [17,23].

Дослідженням вчених Британії та Фінляндії методом контроль-випадок, отримали результати, які вказують, що при високому рівні токсичних речовин хлорування підвищує ризик вроджених вад – дефекту міжшлуночкової перегородки серця, вовчої пащі та аненцефалії. Досліди американських вчених на мишах, виявили, що трихлорометан викликає новоутворення печінки, нирок та щитоподібної залози, тетрахлорометан – пухлини печінки та молочної залози [15-17,34-38].

Небезпека трихлорометану згідно даними ВООЗ виражається у злоякісних утвореннях нирок, печінки, сечового міхура. Ісканова Т.І. у своїй роботі щодо вивчення негативного впливу ТГМ, встановила, що їх вплив також направлений на репродуктивну функцію – порушення перебігу вагітності, появи вроджених вад. У чоловіків канцерогенний вплив виражається у локалізації сечовивідних (сечовий міхур, нирки) та органів дихання (трахея, легені, бронхи). У жінок переважають новоутворення тіла матки та молочної залози [2,24,38-45].

Небезпечними для здоров’я вважаються бромовмісні органічні сполуки, їх дія виражається у кумулятивній властивості. Трибромометан та бромодихлорометан, завдаючи гепатотоксичної дії, відносяться до 2 класу небезпечних речовин, бромодихлорометан є канцерогеном 1 класу небезпеки.

У табл. 1.3 наведено основні негативні наслідки ХОС, що спричинені надмірним надходженням до організму людини.

Таблиця 1.3 – Негативні наслідки ХОС для організму людини

|  |  |
| --- | --- |
| Продукт  хлорування | Органи та системи на які здійснюють вплив |
| Трихлорометан | Токсично діє на ЦНС, серцево-судинну та дихальну системи, на обмін речовин і внутрішні органи, особливо печінку; спричиняє запаморочення, слабкість, нудоту, шлункові болі. |
| Дибромо-хлорометан | Мутагенна та тератогенна дія : несприятливі впливи на розвиток плоду під час вагітності (вроджені дефекти, недоношування вагітності, затримка росту плоду). |
| Тетрахлоро-  метан | Має наркотичну дію, уражає ЦНС; викликає зміни у печінці, нирках, серці.  Канцерогенна дія : підвищений ризик пухлин печінки та молочної залози. |
| Трихлоро-  етилен,  тетрахлоро-  етилен | Мутагенні властивості. |
| 1,2-дихлоро-  етан | Викликає ураження ЦНС, печінки, нирок і серцевих м’язів.  Токсично діє на клітинні мембрани і внутрішньоклітинні структури, викликаючи цитоліз клітин; підвищення проникності судинної стінки.  Здійснює мутагенну та канцерогенну дію на організм. |

Незважаючи на це, в Україні гранично допустимі концентрації регламентовані не для всіх ідентифікованих речовин.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Об’єкт дослідження

Об’єками дослідження було обрано питну воду м. Запоріжжя, та воду питного водопостачання ‒р.Дніпро. Пробовідбір проводився на території Дніпровської водопровідної станції 1(ДВС-1). Аналіз якості води на вміст органічних забруднювальних речовин проводився на базі лабораторії контролю питної води (ЛКПВ).

Проби питної та води р. Дніпро відбирались на протязі 2019 року : січень, квітень, червень та жовтень, та перевірялить за показником вмісту ТГМ (трихлорометан, дибромохлорометан, бромодихлорометан, трибромометан).

Відповідно зі змінами нормування показників хлороорганічних сполук, з січня 2020 р. лабораторії водопостачання України повинні перевіряти наступні показники: тетрахлорометан, трихлороетилен та тетрахлороетилен. Питна вода м.  Запоріжжя та вода р. Дніпро були також перевірені на нововведені нормативні сполуки.

Лабораторне обладнання:

1. Мірні колби на 1000 , 250, 100, 50, 25 см3 заГОСТ 1770-74;
2. Піпетки градуйовані на 1, 2, 5 см3 за ГОСТ 29227;
3. Мікрошприц на 10 мкл, ТУ 4321-011-12908609-74;
4. Стерилізатор повітряний ГП-40.

Хроматографічне обладнання:

1. Хроматограф газовий серії «Хроматэк Кристалл 2000М»;
2. Детектор ЕЗД;
3. Випаровувач капілярний;
4. Колонка капілярна Rtx-5 30 m 0.32 mm 1.0 μm;
5. Програма обробки хроматографічної інформації «Хроматэк Аналитик» 214.000.45-51.

2.1.1 Відбір проб

Проби води для визначення ХОС відбирають у скляний посуд, промитий хромовою сумішшю, дистильованою водою і висушений у термостаті (125 ºС).

Посуд заповняють водою доверху, уникаючи перемішування і закривають так, щоб не було газової фази. Проби, що містять залишковий CI2(в концентрації вище 1 мг/дм3),консервують додаванням Na2S2O3 у посуд до відбору проб, з розрахунку 20 мг на 1 дм3 води; при вмісті хлору у питній воді на рівні гігієнічних нормативів (0,3-0,5 мг/дм3) вносити натрій тіосульфатнепотрібно.

Термін зберігання проб від моменту відбору, до початку пробопідготовки не повинен перевищувати 6 год. Допускається охолодження проби до 4 ºС і подальше зберігання 48 год. Проби зберігають у герметичному посуді, в темному місці [23,49].

2.2 Градуювальний графік ТГМ

Для приготування градуювальних розчинів використовують чисті хімічні речовини, державні стандартні зразки України (ДСЗУ), з масовою концентрацією речовини не менше 90 % або атестовані стандартні розчини.

Спочатку готують основний стандартний розчин ТГМ (сума) з концентрацією 10 мкг/см3: 1 см3 стандартного зразку ТГМ (200 мкг/см3) розчинити в 19 см3 ацетона.

Методика приготування основного та градуювальних розчинів наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Розчини для побудови градуювального графіку ТГМ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Назва розчину | Концентрація | Методика | Термін  зберігання |
| Основний стандартний  розчин ТГМ (сума) | 10 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 6 місяців  (хлодильник) |
| Градуювальний розчин ТГМ № 1 | 5 мкг/дм3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |
| Градуювальний розчин ТГМ № 2 | 10 мкг/дм3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |
| Градуювальний розчин ТГМ № 3 | 30 мкг/дм3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |
| Градуювальний розчин ТГМ № 4 | 60 мкг/дм3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |
| Градуювальний розчин ТГМ № 5 | 100 мкг/дм3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |

Градуювальні розчини готують розведенням основного стандартного розчину (10 мкг/см3). В мірну колбу з притертою пробкою вносять 0,5; 0,25; 0,75; 1,5 см3 основного стандартного розчину і доводять об’єм дистильованою (реагентною) водою (табл. 2.1) :

1) Градуювальний розчин ТГМ № 1:

0,5 см3 основного стандартного розчину ТГМ (10 мкг/см3) вносимо під шар очищеної дистильованої (реагентної) води в мірну колбу на 1000 см3, довести об’єм до мітки очищеною дистильованою водою;

2) Градуювальний розчин ТГМ № 2:

0,25 см3 основного стандартного розчину ТГМ (10 мкг/см3) вносимо під шар очищеної дистильованої (реагентної) води в мірну колбу на 250 см3, довести об’єм до мітки очищеною дистильованою водою;

3) Градуювальний розчин ТГМ № 3:

0,75 см3 основного стандартного розчину ТГМ (10 мкг/см3) вносимо під шар очищеної дистильованої (реагентної) води в мірну колбу на 250 см3, довести об’єм до мітки очищеною дистильованою водою;

4) Градуювальний розчин ТГМ № 4:

1,5 см3 основного стандартного розчину ТГМ (10 мкг/см3) вносимо під шар очищеної дистильованої (реагентної) води в мірну колбу на 250 см3, довести об’єм до мітки очищеною дистильованою водою;

5) Градуювальний розчин ТГМ № 5:

2,5 см3 основного стандартного розчину ТГМ (10 мкг/см3) вносимо під шар очищеної дистильованої (реагентної) води в мірну колбу на 250 см3, довести об’єм до мітки очищеною дистильованою водою [23,49].

2.2.1 Визначення вмісту ТГМ в питній та воді р. Дніпро м. Запоріжжя

Аналіз летких галогеноорганічних сполук базується виключно на використанні газової хроматографії.

Для визначення летючих забруднювальних домішок у воді застосовують метод газової хроматографії в поєднанні з концентруванням проб. Найбільш точним і надійним методом визначення малих концентрацій летючих галогеновуглеводнів є аналіз рівномісної газової фази. При цьому відбувається концентрування компонентів завдяки тому, що при нагрівання проб рівновісний пар збагачується летючими домішками. Принцип методики полягає в тому, що пробу води термостатують в герметично-замкнутому об’ємі і аналізують газову фазу газо-хроматографічним методом із використанням електроно-захоплювального детектору (ЕЗД).

Визначення вмісту трихлорометану, бромодихлорометану, дибромохлорометану та трибромометану у воді р. Дніпро та питній воді м.  Запоріжжя проводиться методом газової хроматографії, згідно методики – ДСТУ ISO 10301-2004, регламентованої ДСанПін 2.2.4-171-10. Дослідження проводилось за допомогою приладу – газовий хроматограф «Кристалл 2000М» [23].

За допомогою розробленого виробником програмного забезпечення було встановлено відповідні умови проведення аналізу (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Умови проведеня аналізу визначення ТГМ

|  |  |
| --- | --- |
| Показник | Характеристика |
| Колонка | кварцева капілярна; Rtx-5 30 m 0.32 mm 1.0 μm; 70 °С |
| Випаровувач | Капілярний; 120 °С |
| Детектор | ЕЗД; 270 °С |
| Газ-носій | Азот (вищій сорт), 99,996 %;  Потік газу – 1,5 мл/хв;  Витрата газу – 40 мл/хв |
| Інжекція проби | Шприц Hamilton 701N. SGE Chromatek-02-10ul  Об’єм інжекції – 10 мкл |

2.3 Градуювальний графік інших галогеновуглеводнів: трихлорометан, тетрахлорометан, трихлороетилен, тетрахлороетилен

На початку готують основні стандартні розчини, трихлорометан (100  мкг/см3), тетрахлорометан (1 мг/см3), трихлороетилен (1 мг/см3), тетрахлороетилен (1 мг/см3):

1. Основний стандартний розчин трихлорометана : 2,5 см3 стандартного зразку трихлорометан МСО 0396:2002 (1 мг/см3) перенести в мірну колбу на 25  см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
2. Основний стандартний розчин тетрахлорометана : 0,1 см3 стандартного зразку тетрахлорометана ДСЗУ 162.31-01 (ГСО 3305-85) (99,9%) перенести в мірну колбу на 100 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
3. Основний стандартний розчин трихлороетилена : 0,1 см3 стандартного зразку СОП 0402-03 (99,9%) перенести в мірну колбу на 100 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
4. Основний стандартний розчин тетрахлороетилена : 0,1 см3 стандартного зразку тетрахлороетилена ГСО 72/2-95 (99,9%) перенести в мірну колбу на 100 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;

Зі стандартних розчинів готують допоміжні, щоб концентрація останніх відповідала 10 мкг/см3:

1. Допоміжний стандартний розчин трихлорометану : 5 см3 основного стандартного розчину (100 мкг/см3) перенести в мірну колбу на 50 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
2. Допоміжний стандартний розчин тетрахлорометана №1 : 2,5 см3 основного стандартного розчину тетрахлорометана (1мг/см3) перенести в мірну колбу на 25 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
3. Допоміжний стандартний розчин тетрахлорометана №2 : 5 см3 допоміжного стандартного розчину тетрахлорометана (100 мкг/см3) перенести в мірну колбу на 50 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
4. Допоміжний стандартний розчин трихлороетилена №1 : 2,5 см3 основного стандартного розчину трихлороетилена (1мг/см3) перенести в мірну колбу на 25 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
5. Допоміжний стандартний розчин трихлороетилена №2 : 5 см3 допоміжного стандартного розчину трихлороетилена №1 (100мкг/см3) перенести в мірну колбу на 50 см3, об’єм довести мітки ацетоном;
6. Допоміжний стандартний розчин тетрахлороетилена №1: 2,5 см3 основного стандартного розчину тетрахлороетилена (1мг/см3) перенести в мірну колбу на 25 см3, об’єм довести до мітки ацетоном;
7. Допоміжний стандартний розчин тетрахлороетилена №2 : 5 см3 допоміжного стандартного розчину тетрахлороетилена №1 (100 мг/см3) перенести в мірну колбу на 50 см3, об’єм довести до мітки ацетоном.

Методика приготування основних та допоміжних стандартних розчинів для побудови градуювального графіку для галогеновуглеводнів наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Основні та допоміжні розчини градуювального графіку галогеновуглеводнів

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Назва розчину | Концентрація | Методика | Термін зберігання |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Основний стандартний р-н  трихлорометана | 100 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 1 рік |
| Допоміжний стандартний р-н  трихлорометана | 10 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 6 міс. |
| Основний стандартний р-н  тетрахлорометана | 1 мг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 1 рік |
| Допоміжний стандартний р-н  тетрахлорометана 1 | 100 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 1 рік |
| Допоміжний стандартний р-н  тетрахлорометана 2 | 10 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 6 міс. |

Продовження таблиці 2.3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Основний стандартний р-н  трихлороетилена | 1 мг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 1 рік |
| Допоміжний стандартний р-н  трихлороетилена 1 | 100 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 1 рік |
| Допоміжний стандартний р-н  трихлороетилена 2 | 10 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 6 міс. |
| Основний стандартний р-н  тетрахлороетилена | 1 мг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 1 рік |
| Допоміжний стандартний р-н  тетрахлороетилена 1 | 100 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 1 рік |
| Допоміжний стандартний р-н  тетрахлороетилена 2 | 10 мкг/см3 | ДСТУ ISO  10301-2004 | 6 міс. |

Градуювальні розчини готують розведенням допоміжних (10 мкг/см3). В мірну колбу вносять певні об’єми зразків і доводять об’єм дистильованою (реагентною) водою:

1. Градуювальний розчин галогенвуглеводнів № 1: під шар реагентної води вносимо 1,5 см3трихлорометану (10 мкг/см3), 0,05 см3 тетрахлорометана (10  мкг/см3), 0,1 см3 трихлороетилена (10 мкг/см3) та 0,1 см3 тетрахлороетилена (10 мкг/см3) доводимо розчин до позначки очищеною реагентною водою у мірній колбі на 1 дм2;
2. Градуювальний розчин № 2: під шар реагентної води вносимо 3,0  см3трихлорометану (10 мкг/см3), 0,1 см3 тетрахлорометана (10 мкг/см3), 0,2  см3 трихлороетилена (10 мкг/см3) та 0,2 см3 тетрахлороетилена (10 мкг/см3) доводимо розчин до позначки очищеною реагентною водою у мірній колбі на 1  дм2;
3. Градуювальний розчин № 3: під шар реагентної води вносимо 6,0  см3трихлорометану (10 мкг/см3), 0,2 см3 тетрахлорометана (10 мкг/см3), 0,5  см3 трихлороетилена (10 мкг/см3) та 0,5 см3 тетрахлороетилена (10 мкг/см3) доводимо розчин до позначки очищеною реагентною водою у мірній колбі на 1  дм2;
4. Градуювальний розчин № 4: під шар реагентної води вносимо 9,0  см3трихлорометану (10 мкг/см3), 0,3 см3 тетрахлорометана (10 мкг/см3), 0,7  см3 трихлороетилена (10 мкг/см3) та 0,7 см3 тетрахлороетилена (10 мкг/см3) доводимо розчин до позначки очищеною реагентною водою у мірній колбі на 1 дм2.

Методика приготування градуювальних розчинів градуювального графіку галогенвуглеводнів наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4– Приготування градуювальних розчинів градуювального графіка галогенвуглеводнів

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Назва розчину | Концентрація | Методика | Термін зберігання |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градуювальний розчин № 1 | 15 мкг/дм3 трихлорометан  0,5мкг/дм3 тетрахлорометан  1 мкг/дм3 трихлороетилен  1 мкг/дм3 тетрахлороетилен | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |

Продовження таблиці 2.4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градуювальний розчин № 2 | 30 мкг/дм3 трихлорометан  1 мкг/дм3 тетрахлорометан  2 мкг/дм3 трихлороетилен  2 мкг/дм3 тетрахлороетилен | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |
| Градуювальний розчин № 3 | 60 мкг/дм3 трихлорометан  2 мкг/дм3 тетрахлорометан  5 мкг/дм3 трихлороетилен  5 мкг/дм3 тетрахлороетилен | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |
| Градуювальний розчин № 4 | 90 мкг/дм3 трихлорометан  3 мкг/дм3 тетрахлорометан  7 мкг/дм3 трихлороетилен  7 мкг/дм3 тетрахлороетилен | ДСТУ ISO  10301-2004 | свіжий |

2.3.1 Визначення вмісту тетрахлорометану, трихлороетилену, тетрахлороетилену у питній воді м. Запоріжжя

Кількісне визначення таких побічних продуктів хлорування, як тетрахлорометану, трихлороетилену і тетрахлороетилену в питній воді м.  Запоріжжя проводиться методикою ДСТУ ISO 10301-2004 Якість води. Визначення високолетких галогенованих вуглеводнів методом газової хроматографії.

За допомогою розробленого виробником програмного забезпечення було встановлено відповідні умови проведення аналізу (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Умови проведення аналізу визначення вмісту інших галогеновуглеводнів

|  |  |
| --- | --- |
| Показник | Характеристика |
| Колонка | кварцева капілярна; Rtx-5 30 m 0.32 mm 1.0 μm; 70 °С |
| Випаровувач | Капілярний; 120 °С |
| Газ-носій | Азот (вищій сорт), 99,996 %;  Потік газу – 1,5 мл/хв;  Витрата газу – 40 мл/хв |
| Інжекція проби | Шприц Hamilton 701N. SGE Chromatek-02-10ul  Об’єм інжекції – 10 мкл |

2.4 Статистична обробка експериментальних даних

Статистичну обробку результатів проводили методом обчислення середньої арифметичної, помилки середньої арифметичної, середнього квадратичного відхилення [50,51].

Основним показником, що характеризує сукупність за величиною ознаки, яка вивчається, є середня арифметична (x). Прямий спосіб її обчислення полягає в складанні усіх варіант (x1 + x2+ ….xn) з наступним діленням суми на число варіант сукупності (n) [2.1] :

[2.1]

де – сума варіант, n – число варіант у виборці.

Далі підраховували відхилення кожного з отриманих результатів від середньої арифметичної , ()2після чого розраховували середнє квадратичне відхилення за формулою [2.2] :

[2.2]

Потім знаходили величину середньої помилки (), яка прямо пропорційна середньому квадратичному відхиленню та обернено пропорційна числу проведених досліджень [2.3] :

[2.3]

В багатьох дослідженнях виникає необхідність оцінити вірогідність різниці середніх арифметичних: середні арифметичні двох груп, які порівнюються, завжди в деякій мірі відрізняються одна від одної. Для рішення задач такого роду визначали різницю між двома середніми. Ця різниця (d) дорівнює [2.4] :

2  [2.4]

Середню похибку різниці обчислювали за формулою [2.5] :

[2.5]

де S та S – середні похибки результатів, що порівнюються.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА
   1. Результати визначення ТГМ

Результати визначення летких галогеновуглеводнів за 09.01.2019р. представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати вмісту ТГМ за 9.01.2019 р.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показник | Питна вода,мкг/дм3 | р. Дніпро,мкг/дм3 | ГДК,  мкг/дм3 |
| ± S | ± S |
| Трихлорлорометан | 6,48 ± 0,16 | 1,4 ± 0,11 | 60 |
| Дибромохлорометан | ‒ | ‒ | 10 |
| Бромодихлорометан | 2,75 ± 0,22 | 0,66 ± 0,14 | ‒ |
| Трибромометан | ‒ | ‒ | ‒ |
| ТГМ (сума) | 9,23 ± 0,15 | 2,06 ± 0,18 | 100 |

Виходячи з даних табл. 3.1, ХОС у р. Дніпро характеризуються наявністю трихлорометану – 1,4 мкг/дм3 та бромодихлорометану – 0,66 мкг/дм3. Трибромометан та дибромохлорометан – не виявлено.

Після процесу хлорування, у питній воді збільшились у межах норми концентрації трихлорометану – 6,48 мкг/дм3 та бромодихлорометану – 2,75  мкг/дм3, інших ТГМ також не виявлено.

ТГМ (сума) у р. Дніпро складає – 2,06 мкг/дм3, а у питній воді – 9,23 мкг/дм3, що задовольняють норми ДСанПін.

На рис. 3.1 представлено хроматограмму визначення ТГМ питній воді за 09.01.2019 р.

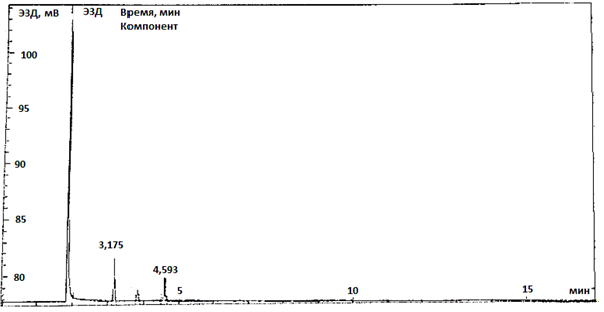


Рисунок 3.1 – Хроматограмма визначення ТГМ в питній воді за 09.01.2019  р.

На рис. 3.2 представлено хроматограмму визначення ТГМ у воді р.  Дніпро за 09.01.2019 р.

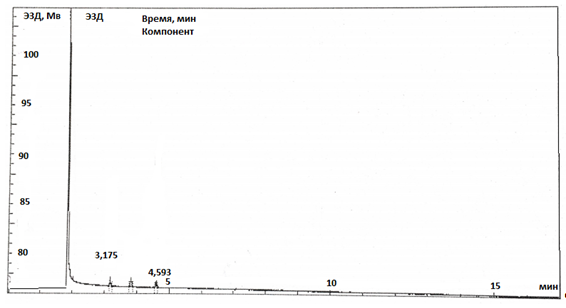


Рисунок 3.2 – Хроматограмма визначення ТГМ у воді р. Дніпро за 9.01.2019 р.

Результати визначення летких галогеновуглеводнів за 16.04.2019 р. представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати визначення летких галогеновуглеводнів за 16.04.2019 р.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показник | Питна вода,мкг/дм3 | р. Дніпро,мкг/дм3 | ГДК,  мкг/дм3 |
| ± S | ± S |
| Трихлорлорометан | 16,04 ± 0,13 | 2,55 ± 0,11 | 60 |
| Дибромохлорометан | ‒ | ‒ | 10 |
| Бромодихлорометан | 5,13 ± 0,11 | 0,92 ± 0,14 | ‒ |
| Трибромометан | ‒ | ‒ | ‒ |
| ТГМ (сума) | 21,17 ± 0,17 | 3,47 ± 0,13 | 100 |

Проаналізувавши дані табл. 3.2,вміст ТГМ р. Дніпрознаходиться в концентраціях, трихлорометан – 2,55 мкг/дм3 та бромодихлорометан – 0,92  мкг/дм3,що перевищують показники, що були отримані в січні.

ХОС питної води не перевищують норми, трихлорометан – 16,04 мкг/дм3 та бромодихлорометан – 5,13 мкг/дм3.

Трибромометан та дибромохлорометан у питній та воді р. Дніпро – не виявлено.

ТГМ (сума) у р. Дніпро складає – 3,47 мкг/дм3, а у питній воді – 21,17  мкг/дм3 (задовольняють норми ДСанПін). ТГМ (сума) питної води визначені у квітні в порівнянні з січнем – зросли більше ніж у 2 рази.

Результати визначення летких галогеновуглеводнів 12.06.2019 р. представлені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати визначення летких галогеновуглеводнів 12.06.2019 р.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показник | Питна вода,мкг/дм3 | р. Дніпро,мкг/дм3 | ГДК,  мкг/дм3 |
| ± S | ± S |
| Трихлорометан | 30,68 ± 0,14 | 2,39 ± 0,09 | 60 |
| Дибромохлорометан | 0,14 ± 0,09 | ‒ | 10 |
| Бромодихлорометан | 7,61 ± 0,12 | 1,22 ± 0,11 | ‒ |
| Трибромометан | ‒ | ‒ | *‒* |
| ТГМ (сума) | 38,43 ± 0,15 | 3,61 ± 0,13 | 100 |

Виходячи з даних табл. 3.3, ТГМ у р. Дніпро характеризуються наявністю трихлорометану та бромодихлорометану та визначені в концентраціях 2,39 мкг/дм3 та 1,22 мкг/дм3, відповідно. Сума ТГМ у річковій воді – 3,61 мкг/дм3, відповідних норм не встановлено.

Вміст хлорорганіки питної води в червні характеризується значним вмістом трихлорометану – 30,68 мкг/дм3 та бромодихлорометану – 7,61  мкг/дм3, та визначено дибромохлорометан – 0,14 мкг/дм3, останнього представника в січні та квітні не зафіксовано.

Сума ТГМ у питній воді – 38,43 мкг/дм3. Це можливо пояснити тим, що в літній період спостерігається значний ріст біомаси, для пригнічення якої потрібно збільшувати дозу хлоруючого агенту.

На рис. 3.3 представлено хроматограмму визначення ТГМ у питній воді м. Запоріжжя за 12.06.2019 р.

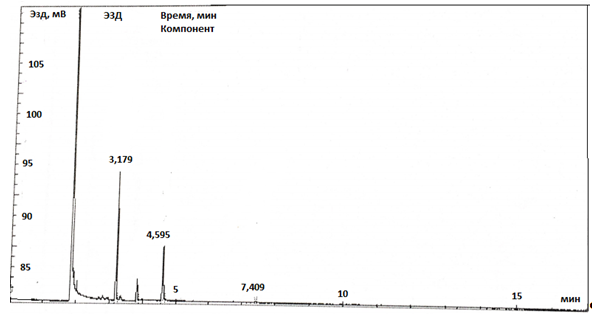


Рисунок 3.3 – Хроматограмма визначення ТГМв питній воді за 12.06.2019  р.

На рис. 3.4 представлено хроматограмму визначення ТГМ у воді р.  Дніпро за 12.06.2019 р.

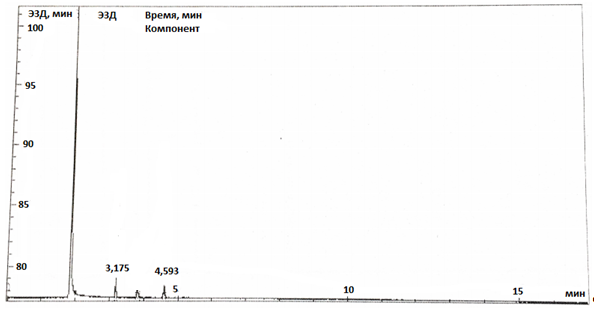


Рисунок 3.4– Хроматограмма визначення ТГМ у воді р. Дніпро за 12.06.2019 р.

Результати визначення летких галогеновуглеводнів 16.10.2019 р. представлені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати визначення летких галогеновуглеводнів за 16.10.2019 р.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показник | Питна вода,мкг/дм3 | р. Дніпро,мкг/дм3 | ГДК,  мкг/дм3 |
| ± S | ± S |
| Трихлорометан | 18,50 ± 0,14 | 2,21 ± 0,08 | 60 |
| Дибромохлорометан | ‒ | ‒ | 10 |
| Бромодихлорометан | 5,21 ± 0,07 | 0,71 ± 0,09 | ‒ |
| Трибромометан | ‒ | ‒ | ‒ |
| ТГМ (сума) | 23,71 ± 0,09 | 2,92 ± 0,11 | 100 |

Результати табл. 3.4 вказують, що хлорорганіка р. Дніпро у жовтні характеризується наявність трихлорометану – 2,21 мкг/дм3 та бромодихлорометану  – 0,71 мкг/дм3.

Трихлорометан та бромодихлорметан у питній воді не перевищують норми та визначені в концентраціях 18,50 мкг/дм3 та 5,21 мкг/дм3,відповідно.

Сума ТГМ у питній воді – 2,92 мкг/дм3 та воді р. Дніпро – 23,71 мкг/дм3, не перевищують норми.

Спостерігається зменшення концентрації трихлорометану у питній воді, в порівнянні з результатами за 12.06.2019 р.

На рис. 3.5 представлено хроматограмму визначення ТГМ у питній воді м. Запоріжжя за 16.10.2019 р.

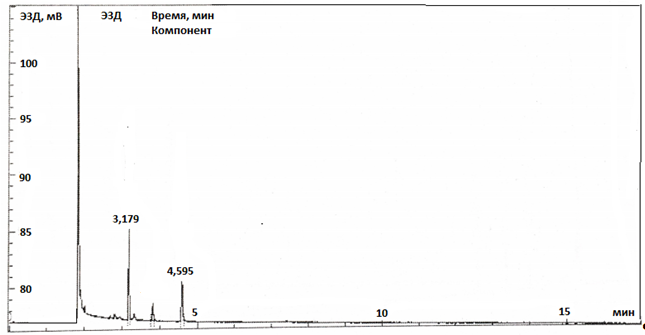


Рисунок 3.5 – Хроматограмма визначення ТГМв питній воді за 16.10.2019  р.

На рис. 3.6 представлено хроматограмму визначення ТГМ у воді р.  Дніпро за 16.10.2019 р.

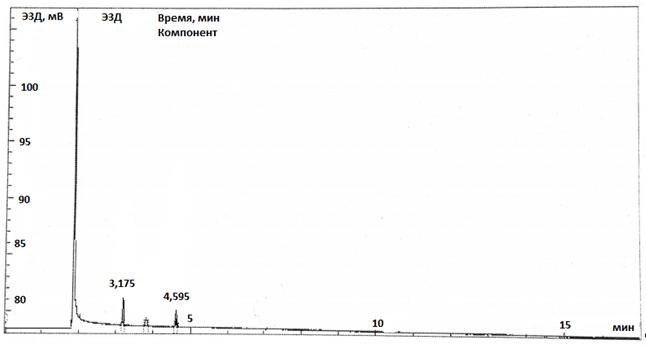


Рисунок 3.6 – Хроматограмма визначення ТГМ у воді р. Дніпро за 16.10.2019 р.

* 1. Результати визначення тетрахлорометану, трихлороетилену і тетрахлороетилену

Результати визначення тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену за 12.09.2019 р. наведено у табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Результати визначення тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену за 12.09.2019 р.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показник | Питна вода, мкг/дм3 | ГДК,  мкг/дм3 |
| ± S |
| Трихлорометан | 15,58 ± 0,11 | 60 |
| Тетрахлорометан | 0,075 ± 0,008 | 2 |
| Трихлороетилен | ‒ | 10 |
| Тетрахлороетилен | ‒ | 10 |

Результати, які наведено в табл. 3.5, вказують, що тетрахлорометан в питній воді м. Запоріжжяприсутній в кількості – 0,075 мкг/дм3, що не перевищує норми – 2 мкг/дм3.Трихлороетилен та тетрахлороетилен в питній воді не виявлено. Також було паралельно проведено аналогічні дослідження у воді р.  Дніпро, що вказали на відсутність вмісту досліджуваних речовин.

На рис. 3.7 представлено хроматограмму визначення інших галогеновуглеводнів у питній воді м. Запоріжжя за 12.09.2019 р.

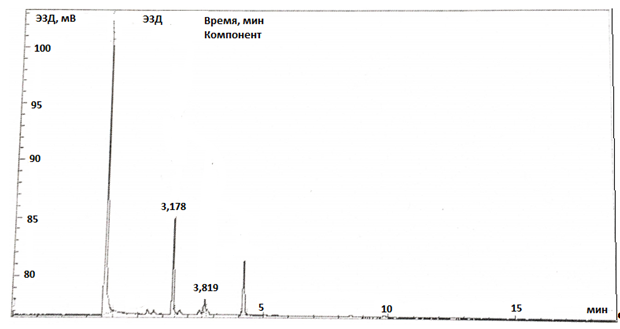


Рисунок 3.7 – Хроматограмма визначення інших галогеновуглеводнів у питній воді за 12.09.2019 р.

Результати визначення тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену за 24.10.2019 р. наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Результати визначення тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену за 24.10.2019 р.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показник | Питна вода,мкг/дм3 | ГДК,  мкг/дм3 |
| ± S |
| Трихлорометан | 14,60 ± 0,09 | 60 |
| Тетрахлорометан | 0,09 ± 0,006 | 2 |
| Трихлороетилен | ‒ | 10 |
| Тетрахлороетилен | ‒ | 10 |

Виходячи з даних табл. 3.6, можливо зробити висновок, що у питній воді за жовтень не виявлено трихлороетилену та тетрахлороетилену, а тетрахлорометан знайдено в концентрації – 0,09 мкг/дм3, що не перевищує норми питної води. У річці Дніпро досліджених компонентів – не виявлено.

На рис. 3.8 представлено хроматограмму визначення інших галогеновуглеводнів у питній воді м. Запоріжжя за 24.10.2019 р.

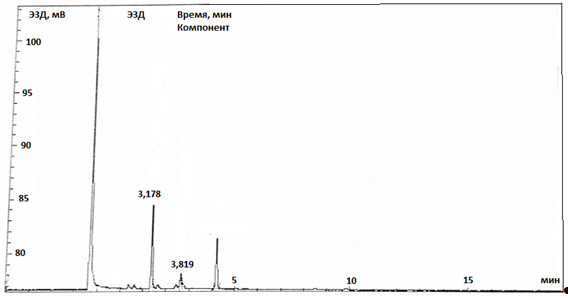


Рисунок 3.8 – Хроматограмма визначення інших галогеновуглеводніву питній воді за 24.10.2019 р.

Результати визначення тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену за 10.11.2019 р. наведено в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Результати визначення тетрахлорометану, трихлороетилену та тетрахлороетилену за 10.11.2019 р.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показник | Питна вода, мкг/дм3 | ГДК,  мкг/дм3 |
| ± S |
| Трихлорометан | 9,11 ± 0,12 | 60 |
| Тетрахлорометан | 0,49 ± 0,04 | 2 |
| Трихлороетилен | ‒ | 10 |
| Тетрахлороетилен | ‒ | 10 |

Проаналізувавши дані табл. 3.7видно, що тетрахлорометанне перевищує встановлені норми ДСанПІН та знаходиться в концентрації – 0,49  мкг/дм3, щовищерезультатів попередніх досліджень. Трихлороетилен та тетрахлороетилен в питній воді м Запоріжжя не виявлено. Як і в попередньо відібраних пробах води р. Дніпро небезпечних сполук не знайдено.

На рис. 3.9 представлено хроматограмму визначення інших галогеновуглеводнів у питній воді м. Запоріжжя за 10.11.2019 р.

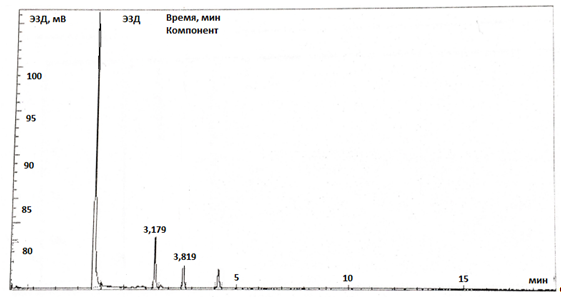


Рисунок 3.9 – Хроматограмма визначення інших галогенвуглеводніву питній воді за 10.11.2019 р.

* 1. Порівняння результатів визначення органічного забруднення у питній та воді р. Дніпро м. Запоріжжя

На рис. 3.10 предсавлено діаграму зміни вмісту органічного забруднення питної води м. Запоряжжя від пори року.

Рисунок 3.10 – Зміна вмісту ТГМ у питній воді м. Запоріжжя залежно від змін пори року

Теоретичні дані залежності утворення тригалогенометанів від сезонних змін кліматичних умов, а саме від температури води, було підтверджено експериментальними результатами визначення побічних продуктів хлорування у питній воді м. Запоріжжя.

Проби питної води відбирались в наступному порядку : січень, квітень, червень та жовтень. Виходячи з даних діаграми залежності пора року –концентрація ТГМ, випливає, що влітку, при підвищеній температуріводи(вище 20-25 ºС) – концентрація утворених небезпечних речовин значно більша, ніж взимку.

На рисунку 3.11 представлено залежність зміни вмісту трихлорометанув питній воді, після процесу знезараження води р. Дніпро в межах м. Запоріжжя.

Рисунок 3.11 – Зміна вмісту трихлорометану в питній воді м.  Запоріжжя після знезараженням води хлором

Саме трихлорометан (хлороформ) вважається індикатором органічного забруднення питної води.

Забруднення води р. Дніпро органічними компонентами виражається в несприятливому екологічному стані міста Запоріжжя загалом. Утворення побічних продуктів хлорування в питній водізалежить не лише від природних органічних сполук та антропогенного впливу, а й віддози хлоруючого агенту та тривалості хлорування.

Підвищений вміст CHCI3 в червні пояснюється збільшенням дози хлору, для подолання підвищеного ризику повторного мікробіологічного забруднення води.

1. ОХОРОНА ПРАЦІ

ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Тема моєї дипломної роботи «Аналіз питної води м. Запоріжжя на вміст органічних забруднювальних речовин». Дослідження проводилось на базі лабораторії контролю питної води (ЛКПВ) Дніпровської водопровідної станції № 1 (ДВС-1) в м. Запоріжжя.

Основними небезпечними та шкідливими факторами були: скляний посуд, органічні сполуки (ацетон), робота з електроприладами (Хроматограф «Кристалл 2000М») та комп’ютером.

Перед початком роботи зі мною було проведений інструктаж з охорони праці, першої долікарняної допомоги, електобезпеки та пожежної безпеки. Перевірено знання відповідних інструкцій: П-108-03 (інженера-лаборанта хімічного аналізу), Т-5-01 (надання першої долікарської допомоги), В-109-05 (робота з електро-обчислювальними машинами), В-179-03 (зберігання та застосування хімічних реактивів), В-71-05 (перевезення, прийом, зберігання,видача і експлуатація балонів із газами під тиском).

Умови праці в лабораторії:

В умовах, що розглядаються, можливими забруднювачами повітря можуть бути органічні кислоти та розчинники. Для забезпечення складу повітря робочої зони згідно з 12.1.016-79 ССБТ «Повітря робочої зони» проектом передбачено:

1) проведення робіт з даними речовинами у витяжній шафі (згідно з ГОСТ 22360-86 «Шафи демонстраційні, витяжні»;

2) використання природної вентиляції (СНіП 2.04.05-91).

Виробниче освітлення. Природне освітлення лабораторії повинно відповідати вимогам СНіП 11-479 «Природне і штучне освітлення». Коефіцієнт природного освітлення (КПО), повинен складати не менше 1,5%. Штучне освітлення повинно відповідати вимогам СНіП 11-4-79 «Природне і штучне освітлення».

Виробничий шум. Єдиним джерелом шуму в лабораторії є витяжна шафа, її шум не перевищує допустимі норми і не заважає при роботі [52-54].

Виробничі вібрації. Джерелом вібрації в умовах, що розглядаються, є робота витяжної шафи. Вібрації, які вона викликає, не перевищують допустимі норми і не заважають при роботі.

Загальні правила безпеки :

1. Кожен працівник лабораторії повинен мати закріплене за ним робоче місце;

2. Перед початком роботи слід одягти спецодяг, який зберігається в індивідуальних шафах, окремо від верхнього одягу. Тип захисного костюма та частота його зміни визначаються в залежності від характеру роботи;

3. Перевірити і переконатися в справності витяжної вентиляції;

4. Перевірити справність приладів на робочому місці і наявність чітких написів на бутлях і склянках з реактивами;

5. Перевірити наявність і цілість скляного посуду, піпеток, справність електроприладів і їх заземлення, достатність реактивів та реагентів;

6. При роботі зі скляними приладами необхідно:

* захищати руки рушником при зборі скляних приладів або з'єднанні окремих частин їх за допомогою каучуку або гуми;
* при розламуванні скляних трубок притримувати лівою рукою трубку біля надпилу;
* при закриванні колби, пробірки або іншої тонкостінної посудини пробкою, тримати посудину за верхню частину шийки ближче до місця, куди повинна бути вставлена пробка, захищаючи руку рушником;
* при можливості скляний посуд і скляні частини заміняють пластиковими.

7. Нагріту посудину не можна закривати притертою пробкою поки вона не охолоне. Нагріваючи рідину в пробірці або інших посудинах їх тримають спеціальними утримувачами так, щоб отвір був спрямований від себе і працюючих поруч. При перенесенні посудин із гарячою рідиною користуються рушником, посудину при цьому тримають обома руками: однією за дно, а другою за горловину;

8. При закупорюванні пробками посудин із реактивами враховують їх властивості. Гумові пробки сильно набухають під дією деяких реактивів (спирт, бензол, ацетон, ефір), а під дією галогенів (бром, йод) втрачають еластичність;

Такі реактиви краще закупорювати скляними притертими пробками. Луг не можна закупорювати притертою пробкою, тому що карбонати, що утворюються між пробкою і горлом, щільно заклинюють пробку;

9. При змішуванні (розведенні) речовин, що супроводжуються виділенням тепла, користуються термостійким хімічним посудом;

10. При роботі з кислотами та лугами використовують такі заході безпеки:

* всю роботу з концентрованими кислотами та лугами проводіть у витяжній шафі, користуючись при цьому окулярами, гумовими рукавицями та фартухом;
* концентровану кислоту відбирають із посудини тільки за допомогою спеціальної піпетки з грушею або сифоном;
* при приготуванні розчинів кислот, спочатку в посудину наливають необхідну кількість воли, а потім помалу долають кислоту. Забороняється додавати воду в кислоту;
* при приготуванні розчинів лугів наважку лугу опускають у велику широкогорлу посудину, заливають необхідною кількістю води і старанно перемішують. Шматки лугу варто брати тільки щипцями;
* концентровані кислоти і луги виливають у раковину після попередньої їх нейтралізації;
* при кип'ятінні кислотних і лужних розчинів не можна щільно закривати посуд (пробірки і колби) пробкою до повного їх охолодження;
* при миті посуду хромовою сумішшю запобігають її попаданню на шкіру, одяг, взуття;

11. При роботі з легкозаймистими речовинами (ефір, бензин, бензол, ацетон, спирт та ін.) дотримуються таких вимог:

* усі роботи проводяться у витяжній шафі при включеній вентиляції, вимкнутих газових пальниках і нагрівальних електроприладах відкритого типу;
* нагрівання легкозаймистих речовин проводять у витяжній шафі на піщаній або водяній бані з закритим електронагрівом;

Забороняється в лабораторіях:

* знаходитися у верхньому одязі, роздягатися в лабораторії та класти одяг на лабораторні пристрої;
* загромаджувати своє робоче місце речами, що не мають відношення до виконання роботи;
* приймати їжу, пити, використовувати лабораторний посуд, як харчовий [55-57];

Правила електробезпеки.

Робота і електроприладами в хімічній лабораторії вимагає великої уваги і виконання правил електробезпеки згідно з ДНАОП 0.00-1.21.-98 «Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів» :

1. В хімічній лабораторії слід користуватися електронагрівниками закритого типу та іншим електричним обладнанням тільки заводського виготовлення;

2. Заземлення електрообладнання необхідно виконувати згідно з ДСТУ 12.1.030-81 ССБП «Електробезпека. Захисне заземлення, занулення»;

3. Вмикання і вимикання усієї електромережі лабораторії повинно виконуватись загальним рубильником [56];

Пожежна безпека.

Забезпечення пожежної безпеки в лабораторії визначаться "Правилами пожежної безпеки в Україні» :

1. В лабораторії повинні бути справні первинні засоби пожежогасіння:

* вогнегасники вуглекислотні, пінні або порошкові, які розмішують безпосередньо в лабораторії;
* ящик або відро з піском (об'ємом близько 0,01 м2 ) і совком;
* покривало з вогнетривкого матеріалу;

До них обов'язково необхідно забезпечити вільний доступ.

Робота з хроматографом «Кристалл 2000М».

При монтажі, установці, перевірці та обслуговуванні хроматографа повинні дотримуватися діючі «Правила налаштування електроустановок», «Правила експлуатації електроустановок споживачів», «Міжгалузеві правила по охороні праці при експлуатації електроустановок», «Правила будови і безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском», «Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки», «Норми радіаційної безпеки», «Санітарно-епідеміологічні вимоги до поводження з радіоізотопними приладами і їх побудови».

До робіт з монтажу, установки, перевірки та обслуговуванню хроматографа повинні допускатися особи, які мають кваліфікацію не нижче другої групи згідно «Правила експлуатації електроустановок споживачів» і навчені правилами техніки безпеки при роботі з хроматографом, а також що пройшли медичний огляд.

Джерелами небезпеки хроматографа є:

* Струмопровідні частини хроматографа, що знаходяться під напругою;
* Газові магістралі високого тиску (0,4 МПа);
* Джерело бета-випромінювання детектора ЕЗД;
* Внутрішні поверхні термостатів хроматографа, що мають високу температуру;
* Застосування азоту.

У детекторі ЕЗД встановлений радіонуклідне джерело β-випромінювання, тому працівнику забороняється проводити розбирання і ремонт ЕЗД. З питань ремонту детектора ЕЗД слід звернутися до спеціалізованої організації.

При відкритій верхній кришці і дверцят термостата колонок забороняється торкатися руками до нагрітих частинах термостатів, а також робити заміну колонок, детекторів, випаровувачів, до повного їх охолодження.

При роботі з азотом, проведенні аналізів горючих, шкідливих і агресивних речовин повинні дотримуватися мір протипожежної безпеки згідно з ГОСТ 12.1.004, а також заходи, передбачені в спеціальних інструкціях, що розробляються споживачем (відповідно до специфіки застосовуваних речовин) на підставі ГОСТ 12.1.007.

Ремонт і технічне обслуговування хроматографа слід виконувати при відключеному електричного живлення і перекритих газових магістралях.

Балони з газами рекомендується встановлювати поза будівлею в спеціальних металевих шафах. Відбір газу з балона має здійснюватись через редуктор, призначений для даного газу. Після закінчення роботи вентиль на балоні необхідно щільно закрити.

Небезпечні зони в хроматографі відзначені відповідними знаками і написами.

Експлуатація хроматографа здійснюється в закритих вибухо- і пожежобезпечних лабораторних приміщеннях, обладнаних витяжною вентиляцією [49].

Таблиця 4.1 показує необхідні і рекомендовані умови навколишнього середовища необхідні для роботи хроматографа.

Таблиця 4.1 – Умови навколишнього середовища для хроматографа

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр | Умови | |
| Необхідні | Рекомендовані |
| Температура, ºС | 10-35 | 20-27 |
| Відносна вологість, % | не більше 80 | не більше 60 |
| Атмосферний тиск, кПа | 84-107 | – |

Розпочинаючи працювати на ПК, необхідно пам’ятати, що це дуже складна апаратура, яка потребує обережного ставлення до неї, високої самодисципліни на всіх етапах її експлуатації.

Працюючи за комп’ютером, рекомендуємо дотримуватися правил тривалості роботи, правильної постави, розміру шрифтів та зображень та вимог до приміщення. Пропонуємо деякі принципи правильної роботи за комп’ютером:

* у робочому приміщенні (кімнаті), де встановлені комп’ютери, щодня потрібно виконувати вологе прибирання;
* приміщення, у якому знаходяться комп’ютери, потрібно провітрювати щогодини;
* після кожного часу роботи рекомендується робити 10 хв перерви;
* слідкуйте за поставою: ноги твердо стоять на підлозі чи на спеціальній підставці; стегна розташовані під прямим кутом до тулуба, а гомілки – під прямим кутом до стегон; сидіти потрібно прямо або злегка нахилившись вперед; пальці рук знаходяться на рівні зап’ястків або трохи нижче – у такому положенні вони найбільш рухливі; плечі мають бути розслаблені та вільно опущені, що сприяє розслабленню рук; відстань від очей до екрану монітора – не менше 55-60 см; центр екрану має знаходитися на рівні очей чи трохи нижче; рекомендується хоча б раз на день виконувати гімнастику для очей [55-57];
* при роботі з текстом рекомендується, щоб колір шрифту був темним, а колір фону – світлим (ідеальний варіант – чорний шрифт на білому фоні);
* при наборі текстів з паперів чи книг рекомендується помістити джерело якомога ближче до монітору. Це дозволить уникнути частих рухів головою та очима;
* у процесі роботи рекомендується періодично (приблизно раз на 20-30 хвилин) переводити погляд з екрану на найбільш віддалений предмет у кімнаті, а ще краще – на віддалений об’єкт за вікном;

Після закінчення роботи працівник лабораторії повинен:

* привести в порядок робоче місце, хімічний посуд, використаний для аналізів, вимити хромовою сумішшю і висушити;
* повідомити про всі несправності і порушення техніки безпеки, помічені під час роботи і про вжиті заходи щодо їх усунення, необхідно зробити запис в журналі;
* зняти і прибрати індивідуальні засоби захисту;
* вимкнути всі електроприлади, закрити воду, відключити витяжну шафу;
* особиста гігієна – помити руки з милом;

ВИСНОВКИ

1. Проведено хроматографічним методом аналіз визначення ТГМ у воді р. Дніпро. Згідно результатів дослідження, вміст трихлорометану у річковій воді коливається в межах від 1,40 мкг/дм3 до 2,55 мкг/дм3. Визначений вміст бромодихлорометану знаходиться в межах 0,66-1,22 мкг/дм3. Дибромохлорометан та трибромометан у воді р. Дніпро – не визначено. Сума ТГМ у річковій воді складає в середньому  – 3,02 мкг/дм3. За даними ДСанПін відповідних норм на річкову воду не встановлено.
2. Проведено хроматографічним методом аналіз визначення вмісту ТГМ у питній воді м. Запоріжжя. Визначений вміст трихлорометану коливається в межах 6,48-30,68 мкг/дм3, відповідну норму – 60 мкг/дм3, не перевищено. Бромодихлорометан визначено в концентрації від 2,71 мкг/дм3  до 7,61 мкг/дм3, норма ВООЗ – 60 мкг/дм3. У питній воді дибромохлорометан визначено лише в червні, відповідно – 0,14 мкг/дм3, норма – 10 мкг/дм3. Трибромометан у пробах питної води м.  Запоріжжя не виявлено. Сума ТГМ питної води не перевищує норму ДСанПіН (100 мкг/дм3) та коливається в межах 9,23-38,34 мкг/дм3.
3. Визначено хроматографічним методом вміст інших галогеновуглеводнів (тетрахлорометан, трихлороетилен та тетрахлороетилен) в питній воді м. Запоріжжя. Встановлено, що концентрація тетрахлорометану коливається в межах 0,075-0,49 мкг/дм3, норма – 2 мкг/дм3. Трихлороетилен та тетрахлороетилен в пробах питної води м. Запоріжжя не виявлено. Проведений паралельно аналіз проб води р. Дніпро на вміст відповідних показників дав негативний результат – тетрахлорометан, трихлороетилен та тетрахлороетилен не визначено.
4. Порівняно результати визначення ТГМ у питній воді залежно від змін пори року. Встановлено, щомаксимальне значення органічного забруднення спостерігається в червні, відповідно, трихлорометан – 30,68  мкг/дм3, бромодихлорометан – 7,61 мкг/дм3 та дибромохлорометан – 0,14  мкг/дм3.Мінімальний вміст побічних продуктів хлорування спостерігається в січні  : трихлорометан – 6,48 мкг/дм3 та бромодихлорометан – 2,75 мкг/дм3.

Зростання концентрації ТГМ в літній період пояснюється тим, що при високій температурі води швидкість взаємодії вільного хлору з органічними речовинами зростає. Також впливає доза хлору, яку значно підвищують в теплий період, через погіршення органолептичних показників якості води (смак, забарвленість, каламутність) за рахунок інтенсивного росту мікроорганізмів.

1. Порівняно результати визначення органічного забруднення у воді р.  Дніпро. Найбільша концентрація трихлорометану у квітні – 2,55 мкг/дм3, а бромодихлорометану у червні – 1,22 мкг/дм3. Забруднення першоджерела питного водопостачання м.  Запоріжжя – р. Дніпро, пояснюється значним антропогенним забрудненням.

ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Практичне значення полягає в тому, що на даний час в Україні найпоширенішим способом знезараження питної води залишається хлорування, але через неправильний підхід використання відповідного методу та значне забруднення р. Дніпро, даний метод характеризується утворенням канцерогенних сполук, що являються продуктами відповідного методу дезінфекції.

Отримані результати досліджень органічного забруднення (тригалогенометани та інші галогеновуглеводні) питної води та води р. Дніпро в межах м. Запоріжжя підтверджують теоретичні дані, що основною умовою утворення небезпечних хлоровмісних та бромовмісних сполук, являються взаємодія природних органічних речовин з хлоруючим агентом – CI2.

Подальший аналіз факторів утворення канцерогенних продуктів хлорування дають поштовх для удосконалення методів водопідготовки питного водопостачання для забезпечення якісної та безпечної питної води.

Результати проведених досліджень кваліфікаційної роботи можуть бути використані у змісті наступних навчальних дисциплін : «Хімічний аналіз якості води» ‒ для студентів бакалаврів та «Аналіз природних і стічних вод» ‒ для студентів магістрів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Корінько І. В., Кобилянський В. Я., Панасенко Ю.О. Контроль якості води : монографія. Харків : ХНАМГ, 2015. 288 С.
2. Соколовська А. В., Петруша Ю. Ю. Дослідження якості питної води за показником вмісту тригалогенметанів. *Логос. Мистецтво наукової думки.* 2019. № 8. С. 78-80.
3. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2017 році / за ред. Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. Київ, 2017. 564 с.
4. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2018 році / за ред. Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України. Київ, 2018. 450 с.
5. Петренко Н.Ф. Побічні продукти знезараження питної води хімічними окислювачами (огляд літератури та власних досліджень). *Вода : гігієна и екологія*. 2014. №1. С. 158-175.
6. Шушковська С.В. Хлорорганічні сполуки у питній воді та їх вплив на здоров’я населення. *Гігієна населених місць*. 2015. № 58. С. 88-103.
7. Крамаренко Л.В. Спецкурс з очистки природних вод: спецкурс лекцій. Харків: ХНАМГ, 2010. 122 с.
8. Гончарук В.В., Чернявская А.П. Экологическое состояние и эколого-гигиеническая классификация поверхностных источников централизованного питьевого водоснабжения в Украине : монографія. Київ: Наукова думка, 2010. С. 5-64.
9. Чернышева Н.Н., Свинцова Ф.Д., Гиндуллина Т.М. Гуминовые вещества природных вод – возможный источник токсичных веществ при водоподготовке. *Химия и технология воды*. 2010.Т. 17, № 6.С. 601-608.
10. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водних екосистем. *Гидробиологический журнал*. 2009. №1. С. 81-107.
11. Chang C., Hsieh H. The formation of disinfection byproducts in water treated with chlorine dioxide. *J. Hazardous Mater.* 2009. Vol. 79, № 1-2. Р. 89-102.
12. Лисий А. Ю., Риженко С. А., Капшук В.Г. Тригалогенметани, як побічний продукт хлорування питної води, та їх вплив на формування онкологічної патології серед населення Кривбасу. *Актуальные проблемы транспортной медицины.* 2008. № 4. С. 102-108.
13. Гуленко С. В., Прокопов С.В. Гігієнічна оцінка канцерогенного ризику здоров’ю через споживання хлорованої питної води. *Довкілля та здоров’я*. 2016. № 2. С. 50-55.
14. Гуленко С. В. Хлорована питна вода та ризики для здоров’я населення. *Гігієна населених місць.* 2012. № 60. С. 76-86.
15. Дмитренко О.А. Гігієнічна оцінка впливу хлороформу питної води на здоров'я населення: автореф. на здобуття звання канд. мед. наук : 12.00.02 Київ, 2016. 20 с.
16. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води : підручник. Київ. : Вища школа, 2005. 671 с.
17. Стискал О. А., Петрук В. Г. Аналіз чинників екологічної небезпеки хлорованої питної води. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2014. №5. С. 69-75.
18. Singer P.C. Occurrence of haloacetic acids in chlorinated drinking water. *Water Supply*. 2002. Vol. 2, No 5-6. P. 487-492.
19. Jun L., ZuobinY. Trihalomethanes formation in water treated with chlorine dioxide.*Water Research*. 2005.Vol. 30, No 10. P. 2371-2376.
20. Dabrowska A., Swietlik J. Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO2-case study. *Water Research.* 2012. Vol.  38, No 4. P. 1044-1054.
21. Душкин, С.С. Разработка научных основ ресурсосберегающих технологий подготовки экологически чистой питьевой воды: монографія. Харьків : ХНАГХ, 2010. 95с.
22. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. [Затверджені Наказом МОЗ України №  400 від 2010-05-12] Вид. офіц. Київ : МОЗ України, 2010. 43 с.
23. ДСТУ ISO 10301:2004. Якість води. Визначення летких галогенвуглеводнів методом газової хроматографії.(ISO 10301:1997, IDT). [Чинний від 2006-01-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2006. 38 с.
24. Зоріна О. В. Гігієнічне обґрунтування шляхів мінімізації утворення хлорорганічних сполук при застосуванні хлору у водопідготовці : дис. канд. біол. наук : 14.02.01. Київ, 2016. 149 с.
25. Прокопов В. О., Гуленко С. В. Галогеноцтові кислоти у хлорованій питній воді як гігієнічна проблема. *Гігієна населених місць*. 2013. № 61. С. 88-100.
26. Korn C. Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment. *Water Research*. 2010. Vol. 36, No 1. P. 330-342.
27. Asami M. Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply. *Journal of Water Supply : Research and Technology – AQUA*. 2009. Vol. 58, No 2. P. 107-115.
28. Дмитренко О. А. Особливості розподілу хлороформу у воді господарсько-питних водогонів. *Довкілля та здоров’я*. 2010. № 4. С. 22-26.
29. Петренко Н.Ф. Наукове обгрунтування комбінованих методів знезараження питної води : автореферат дис. д. біол. наук. : 14.02.01. Київ, 2012. 36 с.
30. Гончарук В. В. Наука о воде: конспект лекцій. Київ : НВП Видавництво «Наукова думка» НАН України, 2010. 511 с.
31. Прокопов В. О., Чичковська Г. В., Зоріна В.О. Хлорорганічні сполуки у питній воді: фактори та умови їх утворення *Довкілля та здоров’я*. 2014. № 29. С. 70-73.
32. Гончарук В.В., Клименко Н.А. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды. *Химия и технология воды*. 2016. №1. С.  3-95.
33. Joan O., Cantor P. Bladder Cancer and Exposure to Water Disinfection By-Products through Ingestion, Bathing, Showering, and Swimming in Pools.*American Journal of Epidemiology*. 2006. Vol. 165, No. 2. P.148-156.
34. Lewis C., Suffet I.H., Ritz B. Estimated effects of disinfection by-products on birth weight in population served by a single water utility. *American Journal of Epidemiology*. 2015. Vol. 163, No 1. Р. 38-47.
35. Wright J.M., Schwartz J., Dockery D.W. Effect of trihalomethane exposuse on fetal development. *Occup Environ Med*. 2005. Vol. 24, No 60. P. 173-180.
36. SavitzD.A., SingerP.C., HerringA.H.Exposure to drinking water disinfection by-products and pregnancy loss. *American Journal of Epidemiology.* 2012. Vol. 164, No 11. P. 1043-1051.
37. Morris R. D., Audet A. M., Angelillo I.F. Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis. *American Journal of Public Health*. 2016.  Vol. 82, No. 7. P. 955-963.
38. Гончарук В.В., Савчина Л.А. Создание современных технологий подготовки питьевой воды с целью уменьшения генетического риска. *Химия и технология воды.* 2009. №4. С. 487-503.
39. Caro J., Serrano A., Gallego M. Direct screening and confirmation of priority volatile organic pollutants in drinking water. *Journal Chromatogr. A*. 2010. Vol. 11, No 38. Р. 244-250.
40. Mancini G., Roccaro P., Vagliasindi G. Water intended for human consumption. *Treatment alternatives, monitoring issues and resulting costs. – Desalination*. 2012. Vol. 25, No 176. Р. 143-153.
41. Khaled K., Levallois P. Chlorination disinfection by-products in drinking water and the risk of adult leukemia in Canada. *American Journal of Epidemiology*. 2015. Vol. 163, No 2. P. 116-126.
42. Christy G., King D. Case-Control Study of Colon and Rectal Cancers and Chlorination By-Products in Treated Water. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prevention*. 2010. Vol. 9, No 4. P.813-818.
43. Красовский, Г.Н. Хлорирование воды как фактор повышенной опасности для здоровья населения. *Гигиена и санитария*. 2008. № 1. С. 15-23.
44. Nikolaou A.D., Kostopoulou M.N., Lekkas T.D.Organic by-products of drinking water chlorination. *Global Nest*. 2006.Vol. 16, No. 3. P. 143-156.
45. Данілішин Б.М. Державна цільова екологічна програма «Програма упорядкування водовідведення в населених пунктах України», як основний документ перспективного розвитку водокористування в країні. *Вода і водоочисні технології* .2010.№ 3.С.17-22.
46. Чернявская А.П., Езловецкая И.С. Апробация существующих нормативных документов при оценке качества источников централизованного питьевого водоснабжения. *Химия и технология воды*. 2007. №4. С. 472-486.
47. Кантор, Л.И. Некоторые закономерности образования тригалогенметанов при обеззараживании воды. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2016. №4. С. 45-47.
48. Русанова Н.А., ОвечкинаГ.В. Хлорирование и дехлорирование городских сточных вод. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2009. № 2. С  30-32
49. РЄ 214.2.840.030 Хроматограф «Кристалл 2000 М» Руководство по экспуатации. Описание и работа. [Утверждено 209-01-01] Изд. Йошкар-Ола : ЗАО СКБ «Хроматэк», 2009. 184 с.
50. Донченко В. С., Сидоров В. С. Теорія ймовірностей та математична статистика для соціальних найк : наук. навч. Посіб Київ : ВПЦ «Київський університет», 2015. 400 с.
51. Барковський В. В., Барковська Н. В., Лопатін О. К. Теорія ймовірностей та математична статистика : 5-те видання. Київ : Центр учбової літератури, 2010. 424 с.
52. Крюковська О. А. Охорона праці в галузі (для хімічних спеціальностей): конспект лекцій. Дніпродзержинск : «ДДТУ», 2011. 230 с.
53. Савенко П. П. Охрана труда: посібник. Київ : Лабораторія книги, 2012.108 с.
54. Желібо Н. Ф., Заверуха Н. В., Зацерний В. В. Безпека життєдіяльності : навчальний посібник. Київ :«Каравела», 2016. 320 с.
55. Одарченко М. С., Одарченко А. М., Степанов В. І. Основи охорони праці : підручник. Харків, 2017. 334 с.
56. Меламед А. М. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок в вопросах и ответах : пособие для изучения и подготовки к проверке знаний. Харьків : ЕНАС, 2015. 176 с.
57. Лазаренко А. М. Охрана труда : учеб. пособие для вузов. Минск : ИВЦ Минфит, 2015. 464 с.