

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

Кафедра хімії

**Кваліфікаційна робота / проект**

магістра

на тему ВМІСТ ФЕРУМУ, КАЛЬЦІЮ ТА МАГНІЮ В ТЕХНОГЕННИХ  
ВІДХОДАХ МЕТАЛУРГІЇ

Виконав: студент І курсу, групи 8.1028

спеціальності 102 Хімія

освітньої програми 102 Хімія

Гудіна К.А.

Керівник к. хім.н., доцент Синяєва Н.Н.

Рецензент к. хім.н., доцент Луганська О.В.

Запоріжжя

2020

# ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Біологічний факультет  
Кафедра хімії  
Рівень вищої освіти магістр  
Спеціальність 102 Хімія  
Освітня програма Хімія

## ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри хімії, д-р. біол. наук, проф.

О.А. Бражко

«26»      квітня      2019 року

## ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТЦІ

Гудіної Катерини Андріївна

1. Тема роботи: Вміст Феруму, Кальцію та Магнію в техногенних відходах металургії  
керівник роботи Синяєва Ніна Петровна, к.хім.н., доцент  
затверджена наказом ЗНУ від « 25 » травня 2019 року № 772-с
2. Строк подання студентом роботи 27 грудня 2019 року
3. Вихідні дані до роботи: літературний огляд про визначення вмісту Феруму, Кальцію та Магнію в техногенних відходах металургії, визначення рухомих форм токсичних елементів (Pb, Cd, Zn).
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): визначити вміст Феруму, Кальцію та Магнію в техногенних відходах металургії. Визначення рухомих форм токсичних елементів (Pb, Cd, Zn).
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): 12 таблиці, 9 рисунків.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	завдання прийняв
4	Карпенко Ю.В., к.хім.н., викладач		

7. Дата видачі завдання 26.05.2019 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1.	Огляд літературних джерел. Написання відповідного розділу роботи.	квітень – травень 2019	Виконано
2.	Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання відповідного розділу роботи.	червень – липень 2019	Виконано
3.	Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання відповідного розділу роботи.	серпень 2019	Виконано
4.	Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки). Написання відповідного розділу роботи.	вересень– жовтень 2019	Виконано
5.	Оформлення кваліфікаційної роботи. Передзахист роботи.	листопад – грудень 2019	Виконано
6.	Рецензування кваліфікаційної роботи	грудень 2019	Виконано
7.	Захист кваліфікаційної роботи	січень 2020	Виконано

Студент

К.А. Гудіна

Керівник роботи \_\_\_\_\_

Н. Н. Синяєва

**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер \_\_\_\_\_

Ю. В. Карпенко

## РЕФЕРАТ

У роботі 61 сторінки, 12 таблиць, 9 рисунків, було використано 58 літературних джерел, з них 18 іноземних.

Об'єкт дослідження – відходи металургійного виробництва(шлаки).

Мета роботи - дослідити можливості методу комплексометричного титрування при розробці методик визначення Феруму, Кальцію, Магнію у техногенних відходах металургійного виробництва, яку можливо використати в основних металургійних технологіях, а також в будівництві, а також визначати вміст рухомих форм токсичних елементів (Pb, Cd, Zn).

Методи досліджень та апаратура – атомно-абсорбційний спектрофотометр Hitachi 180-80.

Експериментально визначали вміст Феруму, Кальцію, Магнію в відходах металургійного виробництва(шлаки).

Дослідження були спрямовані на визначення вмісту Феруму, Кальцію, Магнію в відходах металургійного виробництва (шлаки), а також рухомих форм токсичних елементів (Pb, Cd, Zn).

КОМПЛЕКСОН Ш, ФЕРУМ, КАЛЬЦІЙ, МАГНІЙ,  
СУЛЬФОСАЛЬЦИЛОВА КИСЛОТА, ФЛУОРЕКСОН, ХРОМ ТЕМНО-  
СИНІЙ, КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ, АТОМНО-  
АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД

## ABSTRACT

In the work of 61 pages, 12 tables, 9 figures, was used 58 literary sources, 18 of them foreign.

The object of research - waste metallurgical production (slag).

The purpose of the work is to investigate the possibilities of the method of complexometric titration in the development of methods for the determination of Ferum, Calcium, Magnesium in man-made wastes of metallurgical production, which can be used in basic metallurgical technologies, as well as in construction, as well as to determine the content of mobile forms of toxic elements (Pb, Cd, Zn).

Research methods and equipment – Hitachi 180-80 atomic absorption spectrophotometer.

The studies were aimed at determining the content of Ferum, Calcium, Magnesium in metallurgical waste (slag), as well as mobile forms of toxic elements (Pb, Cd, Zn).

COMPLEXON III, FERUM, CALCIUM, MAGNESIUM,  
SULFOSALCYLIC ACID, FLUOREXON, CHROME OF THE DARK-SIN,  
COMPLEXOMETRIC TITRATION, ATOMIC ABSORPTION METHOD

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	7
ВСТУП.....	8
1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1 Український досвід використання металургійних шлаків.....	11
1.2 Інструментальні методи визначення Феруму, Кальцію, Магнію в техногенних відходах(шлаках).....	17
1.2.1 Ренгенофлуоресцентний метод.....	17
1.2.2 Атомно-абсорційний метод.....	19
1.2.3 Комплексонометричний титриметричний метод.....	21
1.3 Характеристика динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти...	22
1.3.1 Хімічні властивості Трилону Б.....	22
1.3.2 Вимоги до індикторів.....	24
1.3.3 Роль буферних розчинів при титруванні Трилоном Б.....	25
1.4 Підготовка проб до аналізу.....	26
2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	28
2.1 Об'єкт дослідження.....	28
2.2 Обладнання, матеріали, реактиви.....	28
2.3 Підготовка до виконання вимірювань.....	30
2.3.1. Пробопідготовка.....	30
2.4. Визначення рухомих форм токсичних речовин(Pb,Cd,Zn).....	35
2.5 Статистична обробка даних.....	35
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	39
4 ОХОРОНА ПРАЦІ.....	46
ВИСНОВКИ.....	53
ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	54
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	55

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

$\lambda_{\text{max}}$  – довжина хвилі поглинання

$n$  – число проб

$P$  – довіркова вірогідність

$x$  – результат визначення

$\bar{x}$  – середнє арифметичне

$S^2$  – дисперсія

$S$  – стандартне відхилення

$\varepsilon$  – довірковий інтервал

$t$  – коефіцієнт Ст'юдента

$C/O$  – відношення кількості вуглецю до кисню в полум'ї

$T$  – титр стандартного розчину

## ВСТУП

Однією з найважливіших проблем металургії є контроль хімічного складу техногенних відходів, які містять значну кількість цінних для металургійних процесів компонентів. В металургійному виробництві в сучасних умовах накопилося багато відходів різної форми та різного походження, наприклад, шлакові відходи. Після детального дослідження їх форми знаходження та хімічного складу за вмістом Феруму, Кальцію, Магнію відходи можна використовувати, як додаткову сировину металургійного виробництва, у будівництві, кераміці, а також у дорожньому будівництві[1-2].

Однак однією з важливих проблем є кількісне визначення основних компонентів вміст, яких не відомий. Відходи металургійного виробництва такого типу не мають технічних умов та рекомендацій по їх використанню та аналітичних методик оцінювання якості.

Існує багато інструментальних методів аналізу рудних матеріалів, такі як атомна-абсорбційний, флюоресценційний, рентгено-спектральний, що стандартизовані, мають точно визначенні метрологічні характеристики, а прилади, потребують калібрування відповідними еталонами. Шлакові відходи різноманітні за складом. Тому проблема стандартизації хімічного складу для шлакових матеріалів потребує розробки аналітичних методик визначення їх складу за основними компонентами і оцінок метрологічних характеристик: невизначенність пробовідбору, оцінка точності визначення основних компонентів. Враховуючи те, що на шлакові відходи стандартні зразки відсутні, при визначенні їх хімічного складу доцільним було обрати прямі методи[2-3]. До таких методів відносяться класичні хімічні методи, які є досить актуальними і в наступний час.

Одним з таких методів є комплексометричний метод з використанням титранту Трилон Б. Великою перевагою Трилону Б є те, що в ряді випадків



трапляється нагода визначати одні елементи в присутності інших, не вдаючись до попереднього їх розділення. Цьому застосуванню сприяє те, що комплексоанти металів мають різні константи нестійкості ( $K_n$ ) і утворюються при певних значеннях рН розчинів. Реакції з комплексом III проходять стехіометрично (немає ступеневого комплексоутворення)[3-4].

Метод має високу чутливість (до  $10^{-3}$  моль / л) і точність (похибка 0,1-0,3%), забезпечує експерсність, простий у виконанні, має досить високу вибірковість (селективність)[5-6].

Аналітичні властивості Трилону Б дозволяють полегшити виконання багатьох визначень, так як можуть звільнити аналітика від потреби їх осадженням та дозволяють скоротити термін проведення дослідження.

Технічний аналіз техногенних відходів дуже перспективний зі застосуванням Трилону Б для багатоелементного аналізу.

Мета роботи - дослідити можливості методу комплексометричного титрування при розробці методик визначення Феруму, Кальцію, Магнію у техногенних відходах металургійного виробництва, яку можливо використати в основних металургійних технологіях, і в будівництві, а також визначати вміст рухомих форм токсичних елементів(Pb, Cd, Zn).

Відповідно до мети роботи проведені такі дослідження:

- 1.Оцінка невизначеності і обґрунтування методу пробовідбору
2. Визначення вмісту Феруму, Кальцію та Магнію в техногенних відходах металургії
- 3.Визначення рухомих форм токсичних елементів(Pb, Cd,Zn).

Об'єкт дослідження – відходи металургійного виробництва (шлаки).

Предмет дослідження –вивчення аналітичних можливостей комплексоу III при визначенні хімічного складу шлакових відходів.

Дослідження були спрямовані на визначення вмісту Феруму, Кальцію, Магнію в відходах металургійного виробництва (шлаки), а також рухомих форм токсичних елементів(Pb, Cd, Zn).

Головне завдання:

Вибір пробопідготовки, величини наважки, способу переведення проби в розчин, вибір об'єму аликвотної частини проби, типу індикатора для комплексометричного титрування.

Дослідження кваліфікаційної роботи опубліковані у збірці матеріалів VIII Регіональна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Актуальні проблеми та перспективи розвитку природничих, медичних та фармацевтичних наук» 30 листопада 2019 року, Запоріжжя (ЗНУ).

## 1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Український досвід використання металургійних шлаків

Шлаки металургії є неминучим побічним продуктом основного виробництва, вихід яких складає від 10 до 40% виробленого металу.

Вони знаходять широке використання в дорожньому будівництві, загальнобудівельних роботах при підготовці територій, при виробництві будівельних матеріалів і виробів. Однак обсяги шлаків і продуктів їх переробки (щебеню і гранульованого шлаку), які накопичуються у провідних виробників металу в Україні, значно перевищують потреби традиційних споживачів в області будівництва, і металургійні підприємства змушені шукати нові напрямки використання шлакової продукції.

Таким напрямком може бути будівництво природоохоронних об'єктів і проведення рекультиваційних робіт, необхідність яких викликана в першу чергу діяльністю підприємств гірничо-металургійного комплексу. Процеси видобутку і переробки руди, вугілля, шихтових матеріалів чинять негативний вплив на всі компоненти навколишнього середовища і призводять до глибокої зміни ландшафтів. Для територій в місцях розробки корисних копалин серйозним джерелом екологічних проблем стали глибокі і обширні кар'єрні виїмки. Проведення технічного етапу рекультивації цих земель вимагає великого обсягу ґрунтових матеріалів. Накопичувачі хвостів збагачення корисних копалин, шламів газоочисток, промислових стоків є в даний час обов'язковими елементами комплексів очисних споруд збагачувальних і переробних підприємств. Створення ємностей накопичувачів вимагає зведення дамб, перегороджують гребель, захисту їхніх укосів від вітрового впливу, і таким чином ці об'єкти промислової гідротехніки є вельми матеріаломісткими спорудами.

Металургійні шлаки є продуктом технологічних процесів, переробки, а також розпаду сталеплавильних і доменних шлаків і являють собою суміш великоуламкових, піщаних, пилюватих частинок. При зміні в суміші більше 50% зерен розміром більше 2 мм матеріал відносять відповідно до ДСТУ Б В. 2.1 – 2 [12] до штучних ґрунтів крупнообломочного складу, у разі переважання в її складі дрібних частинок - до типу піщаних ґрунтів. До цього типу можна віднести і доменні гранульовані шлаки.

За хіміко-мінералогічного складу шлаки являють собою складні магнієво-кальцієві системи, що включають домішки різних з'єднань, в тому числі силікатів і оксидів заліза. Співвідношення  $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (модуль основності) у металургійних шлаків України перевищує 1 і досягає в деяких випадках величини 3,4. Шлаки активно реагують з водою і розчиненими в ній компонентами з підвищенням величини показника рН і виходом в розчин деяких шлакоутворюючих елементів. Процес гідролізу йде до утворення на поверхні шлакових зерен плівки вторинних мінералів, найважливішими серед яких є карбонати і гідросилікати кальцію. З формуванням останніх пов'язана притаманна шлакам, переважно доменного виробництва, здатність до самоцементації (гідравлічна активність шлаків) [1, 11, 12].

Аналіз даних про будівельних властивості металургійних шлаків України і досвіду використання їх в промислових гідротехнічних та інших природоохоронних об'єктах показав широкий діапазон можливостей застосування їх замість природних кам'яних і ґрунтових матеріалів, а також бетонних елементів конструкцій [11].

Високі значення кута внутрішнього тертя (до 500 і більше) як в сухому, так і в водонасиченому стані, щільність укладання шлаків в спорудженні, що досягає 2100 кг / м<sup>3</sup> в сухому стані, діапазон міцності і деформаційних характеристик матеріалу дозволяє використовувати його для відсипання наполегливих призм при будівництві дамб обжатого профілю.

Великоуламкові шлакова суміш характеризується хорошою проникністю (для досліджених сталеплавильних шлаків на підставі розрахункових та експериментальних даних значення коефіцієнта фільтрації при сталому ламінарному режимі становить 0,6 - 1 см / с), що дозволяє проектувати з цього матеріалу фільтруючі елементи промислових гідротехнічних споруд.

Шлаки сталеплавильного виробництва мають високу щільність в шматку, і великі фракції шлаку або звичайна шлакова суміш з високим їх вмістом може бути використана для пристрою кріплення укосів ємностей різного призначення.

Оцінка радіаційної якості шлаку як будівельного матеріалу показала, що сумарна питома ефективна активність природних радіонуклідів А в його складі менше 370 Бк / кг. Це дозволяє відповідно до чинних будівельних норм віднести шлак з радіаційного якості до будівельних матеріалів першого класу, які придатні для всіх видів будівництва без обмеження.

Поруч промислових підприємств і проектних організацій в Україні (металургійними комбінатами "Азовсталь", ім. Ілліча, "Запоріжсталь", науково-виробничим об'єднанням "Екво" і ін.) Накопичений значний досвід використання шлаків при будівництві та реконструкції споруд гідротехніки. На комбінаті ім. Ілліча (Маріуполь) дамби з шлаків висотою від 11 до 19 м були відсипані для формування ємностей шламонакопичувачів цеху холодної прокатки, мартенівського, конвертерного, аглофабрики комбінату, які експлуатуються з 1963–1975 рр. Мартенівські і конверторні шлаки комбінату використані також для кріплення укосів ставка-освітлювача і Старо-Кримської фільтрувальної станції, що використовуються в системі технічного водопостачання комбінату.

Шлаки різних металургійних підприємств використані замість щебеню і каменю природних порід для кріплення від розмиву вітровими хвилями укосів дамб, річкових берегів, різних ставків-відстійників і накопичувачів на Горлівському хімкомбінаті "Стирол", Новомосковському трубному заводі,

Центральної збагачувальної фабрики "Павлоградська", Дніпровському алюмінієвому заводі та інших підприємствах.

Для створення проти фільтраційного екрана по всій чаші накопичувача на Дніпровському алюмінієвому заводі використані дрібні фракції активного доменного шлаку, які були укочені в зволоженому стані [7,10]

Широко використовують шлаки для будівництва промислових гідротехнічних споруд на комбінаті "Азовсталь". Золонаконичувач ТЕЦ комбінату, накопичувачі шламів газоочистки доменного і сталеплавильних цехів комбінату розташовуються в прибережній частині Азовського моря і експлуатуються протягом 30–50 років. Дамби, що формують ємності цих споруд, виконані з доменних та сталеплавильних шлаків комбінату і показують хорошу стійкість в умовах впливу морської води.

Для зниження негативного впливу комбінату "Азовсталь" на акваторію в кінці 80-х років в Азовському морі на ділянці, що примикає до території цеху шлакопереробки, була побудована захисна фільтруюча дамба. Тіло дамби довжиною близько двох кілометрів виконано з конвертерних, мартенівських, доменних шлаків, її укис з боку моря укріплений накидкою з рваного каменю кристалічних гірських порід.

Функцією дамби був захист берега від розмиву морськими хвилями і виносу твердих відходів комбінату "Азовсталь" в море, освіту буферної ємності для організації оборотного водопостачання відділення шлакопереробки і складування виробничих відходів. Проектне рішення передбачало можливість підтримувати певну різницю рівнів води в буферному ставку і відкритому морі, що забезпечує приплив свіжої морської води в ставок через систему фільтрів дамбу шляхом забору зі ставка води для потреб технічного водопостачання. Це дозволяло б запобігти надходженню забруднених стоків з території комбінату "Азовсталь" в Азовське море. Крім того, дамба виступає також в ролі захисного бар'єру, що перешкоджає переміщенню у відкрите море донних відкладень, що скупчилися на даній

ділянці в результаті проведення дампінгу, пов'язаного з днопоглиблювальними роботами [6, 7, 12].

Шлаки можуть бути використані при зведенні берегозахисних споруд переривчастого типу в якості одного з використовуваних різномірних ґрунтів, а також у вигляді захисних пристроїв типу габіонів [8].

Цікаві конструктивні рішення можуть бути знайдені при виборі способів консервації небезпечних відходів виробництва з використанням шлаків, враховуючи їх специфічні властивості - здатність до самоцементації і подщелачиванню середовища при взаємодії з рідиною. В робочому проекті консервації накопичувача відходів хімічних цехів ВАТ "Баглійкокс" (м.Дніпродзержинськ) передбачена засипка ємності існуючого накопичувача доменним шлаком в кількості, достатній для заповнення водних шарів і часткового занурення в донний в'язкопластичний продукт. Формування бетону на кислих обводнених органічних продуктах в присутності надлишкової кількості вапна, достатнього для нейтралізації кислої смолки з утворенням сульфату кльція, який є активатором гідравлічних властивостей відвального доменного шлаку. Взаємодія шлакових мінералів з водної та органічної частиною в'язкопластичних смолистих відходів призведе до утворення таких сполук, як гідросилікати і гідроалюмінати кальцію, крезולי, нафтол кальцію і в цілому композиції, яку можна віднести до шлакобетонном класу В15 з коефіцієнтом фільтрації близько  $1 \cdot 10^{-8}$  м / сут. В результаті цих процесів забезпечується консервація токсичних відходів, запобігає їх фільтрація через ложе накопичувача і готуються умови для наступної рекультивації території розташування накопичувача. При зведенні з відходів вуглезбагачення гребель і дамб, що обгороджують накопичувачі стічних вод та інші промислові водойми, для підвищення стійкості споруди при одночасному захисті вод від забруднень, витравлюють з цих відходів, пропонується використовувати їх у поєднанні з основними шлаками. Спорудження зводиться пошарово: ядро - з відходів вуглезбагачення з щільністю частинок породи рівній 3,0-3,2 г / см<sup>3</sup>, а верхової та низової клини - з основних шлаків

металургійного виробництва з щільністю частинок 3,3-3,6 г / см<sup>3</sup>. Співвідношення маси металургійних шлаків і відходів вуглезбагачення в спорудженні залежить від концентрації сірки в відходах і від основності шлаків і розраховується за формулою, яка наводиться в описі винаходу [5].

Перспективним напрямком є використання шлаків в процесі рекультивації території для заповнення відпрацьованих кар'єрних виїмок, утворених при видобутку вапняку і доломіту, які є важливими компонентами шихти в чорній металургії.

При використанні шлаків в будівництві для стабілізації гранулометричного складу злитих з ковшів і затверділих шлаків вони повинні бути витримані протягом 0,5-1 року в відвалах або на спеціально підготовлених майданчиках з організацією відведення профільтрувати через них атмосферних опадів. Процес стабілізації прискорюється при додатковому поливі матеріалу.

Таким чином, в результаті виконаних досліджень і накопиченого практичного досвіду показано, що шлаки чорної металургії можуть знаходити широке застосування при будівництві об'єктів природоохоронного призначення замість природних ґрунтових матеріалів. Особливо важливим є використання їх в спорудах промислової гідротехніки і при консервації відпрацьованих виїмок, які є вельми матеріаломісткими об'єктами. Порівняння питомого споживання щебеню і замінює його шлаку при дорожньому будівництві і будівництві дамби.

Враховуючи, всі перерахованні вище проблеми використання шлаків, необхідно знати не тільки хімічний склад за основними компонентами, такими, як Ферум, Кальцій, Магній, а також важливе значення має знання вмісту рухомих форм токсичних елементів(Pb,Cd,Zn)[2,9,10].



## 1.2 Методи визначення Феруму, Кальцію, Магнію в техногенних відходах(шлаках)

Для визначення Феруму, Кальцію, Магнію в рудних матеріалах, техногенних відходах використовують інструментальні методи, в тому числі рентгенофлуоресцентний, атомно-абсорбційний методи [5-6].

### 1.2.1 Рентгенофлуоресцентний метод

Рентгенофлуоресцентний метод (РФА) – один із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання його елементного складу, тобто його елементного аналізу.

Метод РФА заснований на рентгенівському випромінюванні досліджуваного матеріалу та подальшому аналізі спектрів. При взаємодії з високоенергетичними фотонами атоми речовини переходять в збуджений стан, що проявляється у вигляді переходу електронів з нижніх орбіталей на більш високі енергетичні рівні, що супроводжується іонізацією атомів. У збудженому стані атом перебуває вкрай малий час, порядку однієї мікросекунди, після чого повертається в основний стан. При цьому електрони із зовнішніх оболонок заповнюють вакантні місця, а надлишок енергії випускається у виді фотона, при цьому енергія передається іншому електрону із зовнішніх оболонок (оже-електрон), кожний атом випускає фотон з енергією певного значення, наприклад залізо випускає фотони  $K\alpha = 6,4$  кеВ. Далі відповідно по енергії і кількості квантів судять про хімічний склад речовини.

Метод підходить для контролю якості зразків із заздалегідь відомим складом. Для калібрування(градування) аналізаторів обов'язкове використання еталонів з аналогічним хімічним складом.

Як джерело випромінювання можуть використовуватися як рентгенівські трубки. Трубки можуть бути як з родієвим, так і з мідним, молібденовим, срібним або іншим анодом. Анод трубки, в деяких випадках, вибирається в залежності від типу завдання (елементів, що вимагають аналізу), для вирішення якої буде використовуватися даний прилад. Для різних груп елементів використовуються різні значення сили струму і напруги на трубці. Для дослідження легких елементів цілком достатньо встановити напругу 10 кВ, для середніх 20-30 кВ, для важких- 40-50 кВ. Крім того, при дослідженні легких елементів великий вплив на спектр надає атмосфера, тому камеру зі зразком або вакуумують або заповнюють гелієм. Після порушення спектр реєструється на спеціальному детекторі. Чим краще спектральний дозвіл детектора, тим точніше він зможе відокремлювати один від одного фотони від різних елементів, що в свою чергу позначиться і на точності самого приладу. В даний час найкращою можливою роздільною здатністю детектора є 123 еВ.

Після потрапляння на детектор фотон перетворюється в імпульс напруги, який в свою чергу підраховується лічильної електронікою і нарешті передається на комп'ютер. Для отримання кількісного вмісту отриманий спектр за допомогою спеціальної програми калібрування (кількісної градування приладу). Калібрувальна програма повинна бути попередньо створена з використанням стандартних зразків, чий елементний склад точно відомий. При кількісному аналізі спектр невідомої речовини порівнюється зі спектрами отриманими при опроміненні стандартних зразків, таким чином виходить інформація про кількісний склад речовини.

Рентгенофлуоресцентний метод використовують в рутинному аналізі при багато тоннажному виробництві, і деяких наукових лабораторіях[5-8].

Одним з перспективних інструментальних методів дослідження хімічного складу металургійних шлаків можна вважати селективний атомно-абсорбційний метод.

## 1.2 Атомно-абсорбційний метод

Атомно-абсорбційна спектрометрія заснована на поглинанні електромагнітного випромінювання вільними атомами в не збудженому (основному) стані. Величина аналітичного сигналу пов'язана з концентрацією атомів в основному не збудженому стані і, отже, з концентрацією елемента в аналізованому зразку [6-8].

В наш час розроблено багато різноманітних моделей атомно-абсорбційних спектрофотометрів, що мають досконалі оптичні схеми, джерела випромінювання, і супроводжені спеціальними програмами математичної обробки результатів випромінювання.

Одним з перспективних приладів є атомно-абсорбційний спектрофотометр фірми Hitachi 180-80 з використанням ефекту Зеємана.

Зовнішній вигляд атомно-абсорбційного спектрофотометра фірми Hitachi 180-80 зображено на рис. 1.3.1.



Рисунок 1.3.1 – Атомно-абсорбційний спектрометр Hitachi 180-80

Спектрофотометр Hitachi 180-80 має спектральний діапазон 193,7-852,0 нм (ультрафіолетовому та видимому діапазоні спектру)[9-11].

Джерела випромінювання: лампи з порожистим катодом.

Атомізатор: полум'яний з довжиною щілини 100 мм.

Кількісний атомно-абсорбційний метод заснований на основному законі світлопоглинання – Бугера-Ламберта-Бера, представлений формулою (1.3):

$$\log I_0/I_1 = A = \epsilon l c \quad (1.3)$$

де:  $l$  – товщина поглинального шару;  $\epsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання, якщо концентрація речовини виражена в молях на літр, а товщина поглинального шару – у сантиметрах;  $\log I_0/I_1$  – оптична густина розчину.

Використання полум'яної атомізації потребує використання необхідних наступних умов:

- полум'я повинно бути високо прозорим (невисока оптична щільність у всьому спектральному інтервалі від 190 до 860 нм);
- власне випромінювання полум'я повинно бути слабким;
- ефективність атомізації в полум'ї повинна бути якомога більшою;
- ступінь іонізації визначуваного елемента повинна бути низькою.

В аналітичній практиці використанні атомно-абсорбційного методу для деяких елементів використовують полум'я ацетилен-повітря (максимальна температура 2300 °C), полум'я стабільне, прозоре в області від 200 нм, має дуже слабку емісію і доцільне для визначення Феруму, Кальцію, Магнію.

Враховуючи, що шлаки використовують в матеріалах, для будівництва, дорожньому будівництві, тому метод дозволяє проконтролювати не тільки основні компоненти (Fe, Ca, Mg), а також рухомі форми токсичних елементів (Pb, Cd, Zn), що небезпечні для довкілля.

Кількісний аналіз вмісту елементів, що визначаємо, відбувається за допомогою методу зовнішніх стандартів.

При аналізі складних зразків використання Зеємана-коректора дозволяє виділити корисний сигнал із загального поглинання проби і отримати коректніші результати, ніж без його використання. Метод використовується, як контрольний при визначення основних компонентів, а також рухомих форм токсичних елементів (Pb, Cd, Zn).

Не зважаючи, на те, що в аналітичній практиці використовуються високоефективні відносні інструментальні методи, в наступний час не менше значення мають класичні хімічні методи, які відносять до прямих методів, що не потребують процедури градування.

Одним з перспективних хімічних методів є комплексонометрія.

### 1.2.3 Комплексонометричний титриметричний метод

Комплексонометричний титриметричний метод аналізу, заснований на використанні реакцій іонів металів-комплексоутворювачів з комплексонами, що супроводжуються утворенням стійких малодисоційованих розчинних у воді внутрішньокмлексних (кешньоподібних) солей. Метод базується на вимірюванні точного об'єму розчину з точно відомою концентрацією (титранту), витраченого на взаємодію з речовиною, що визначається.

Титрантом в комплексонометричному титруванні слугує частіше всього динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б, комплексон III) (рис. 1.4).

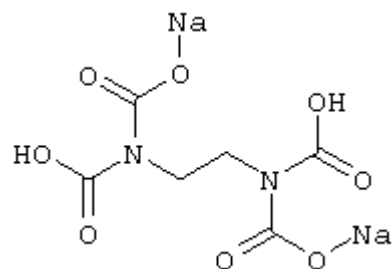


Рисунок 1.4 — Комплексон  $\text{III C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 1.3 Характеристика динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти

2-водна динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (комплексон III, хелатон III, Na-ЕДТА) має в структурі карбоксильні групи та 2 атома азоту з нерухоною парою атомів.

#### 1.3.1 Хімічні властивості Трилону Б

У водному розчині Трилон Б дисоціює на іони (рис. 1.5):

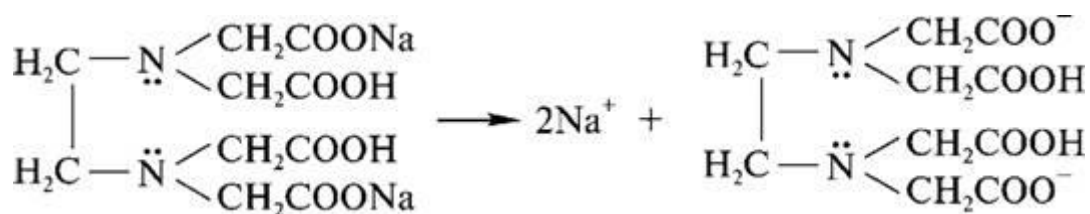
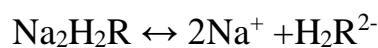
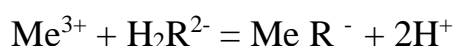
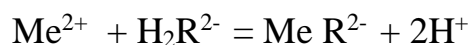


Рисунок 1.5 – Дисоціація Трилона Б

Основною властивістю Трилону-Б є його здатність утворювати стійкі водорозчинні комплекси з іонами металів:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в широкому спектрі рН (від 2 до 12). Реакції хелірування в основному не залежать від температури [9].

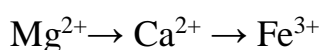
Анион  $\text{H}_2\text{R}^{2-}$  утворює комплексні сполуки з катіонами відповідно до таких рівнянь:



З наведених рівнянь слідує, що незалежно від заряду катіона, реакція комплексоутворення завжди протікає в співвідношенні 1 атом металу на 1 моль Трилону Б.

Внутрішньокмлексні солі утворюються, коли катіони металу - комплексоутворювача заміщають активні атоми водню карбоксильних груп Трилону Б, і одночасно зв'язуючись координаційно (донорно-акцепторні зв'язок) з атомами азоту.

Міцність комплексу Ме-ТрилонБ зростає в ряду:



Значення констант нестійкості слід враховувати при виборі індикатора.

Металлоіндикатори – це органічні сполуки, які змінюють забарвлення залежно від концентрації іона металу і утворюють з ним інтенсивно забарвлені комплекси [10-15].

При візуальному встановленні кінцевої точки титрування застосовують металлоіндикатори двох типів:

1. Органічні сполуки, що не мають забарвлення, але утворюють забарвлені комплекси з визначеним катіоном. До таких сполук відносять: сульфосаліцилова кислота (ауксохромні індикатори) для визначення феруму.

2. До другого типу відносять індикатори, які містять в своїх молекулах хромофорні групи(металлохромні індикатори). Для цього типу відносять флуорексон для вибірковоо визначення Кальцію, хром темно-синій. Металлохромні індикатори недостатньо стійкі у водних розчинах,тому зручно брати ці індикатори у вигляді сухої суміші з натрієм хлористим відповідно 1:100. Такі суміші стійкі протягом тривалого часу.

### 1.3.2 Вимоги до індикаторів

До індикаторів висувають вимоги:

1. Металлоіндикатори повинні бути обрані у відповідній області рН, щоб утворювати з іонами металів досить стійкі комплекси із співвідношенням компонентів 1: 1.

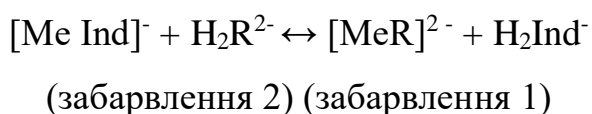
2. Забарвлення індикатора при близьких значеннях рН повинно добре відрізнятися.

3. Забарвлення індикатора повинно бути якомога більш інтенсивне;

4. Кількість лугу або кислоти, необхідна для зміни забарвлення індикатора, повинна бути настільки мала, щоб не спотворювалися результати титрування;

5. Зміна забарвлення індикатора повинна бути оборотнім процесом.

У процесі титрування Трилоном Б комплекс катіонів металу з індикатором руйнується і утворюється безбарвний, дуже міцний комплекс катіонів з Трилоном Б, а в розчин переходять іони вільного індикатора:





Кінцеву точку титрування визначають за власним забарвленням індикатора (забарвлення 1).

У точці еквівалентності забарвлення розчину різко змінюється (забарвлення 2 – забарвлення 1), так як комплекс з індикатором остаточно зникає, а в розчині містяться тільки вільний індикатор і безбарвний комплекс  $[MR]^{2-}$ .

### 1. 3.3 Роль буферних розчинів при титруванні Трилоном Б

Титрування Трилоном Б проводиться при строго певних умовах, у тому числі найбільше значення має дотримання необхідного значення рН розчину, що титруємо [18].

У сильно кислих розчинах з рН <3 утворюються менш стійкі кислі комплексні сполуки. Комплексоутворенню стійких комплексних сполук сприяє підвищення значення рН титруемого розчину. В сильнолужних розчинах при рН > 10 спостерігається утворення комплексних оксосполук або осадів гідрокисей визначених компонентів. Слід також мати на увазі, що при утворенні комплексу катіона, що визначається з комплексоном звільняються іони водню, рН розчину знижується. Тому, якщо титруєми розчини не захищені дією буферної суміші, рН розчину може знизитися на кілька одиниць і необхідні комплексні сполуки не утворюються. Щоб підтримати рН розчину на заданому рівні, необхідно проводити титрування в буферних розчинах, що відповідають певному значенню рН [19-25].

Тільки катіони  $Fe^{3+}$ , що утворюють дуже міцні комплекси з комплексоном, титрують в кислому середовищі. Катіони, що утворюють менш міцні комплекси з комплексоном, не заважають титруванню катіонів, які визначаються в кислому розчині.

Титрування зазвичай проводять в аміачному буферному середовищі ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) при  $\text{pH} = 8-9$ . Щоб уникнути утворення осадів гідроокисей і з метою маскування окремих катіонів [26-30].

При виборі методів визначення Феруму, Кальцію та Магнію враховано всі рекомендації відомих наукових розробок і проведено дослідження використання цих методик при розробці методик визначення Феруму, Кальцію та Магнію в техногенних відходах, де форма знаходження даних елементів невідома. При визначенні хімічного складу техногенних відходів використовували відомий досвід для залізних руд.

#### 1. 4 Підготовка проб до аналізу

Для розкладання вихідних проб матеріалу застосовуються різноманітні методи - кислотна обробка, спікання або сплавом з лугами, обробка плавиковою кислотою, комбіноване розкладання. Вибір того і іншого методу розкладання визначається як метою аналізу, так і характером аналізованого матеріалу.

Кращим розчинником для найбільш цінних шлакових матеріалів – є хлоридна кислота, в належних умовах повністю переводить їх у розчин. Швидкість розчинення зростає з підвищенням концентрації кислоти і температури, при якій ведеться розкладання. Значно важче піддаються мінерали - оксиди заліза дії сірчаної, а особливо азотної кислот.

Наступним методом є: розкладання проби в суміші хлоридної та азотної кислот.

Наважку аналізованого матеріалу масою 0.25-0.5 г поміщають в суху конієську колбу місткістю 250 мл, доливають 5 мл азотної кислоти і 25-30 мл соляної кислоти, накривають лійкою і розчиняють при помірному нагріванні. Після розчинення кип'ятять до видалення оксидів азоту.

При наявності уже згадуваному матеріалі нерозчинного залишку до розчину додають 0.5 г фтористоводородної кислоти і випарюють до об'єму

5-10мл. В охолоджену колбу доливають 60-80 мл води, додають 0.5 г борної кислоти, переводять в мірну колбу місткістю 250-500 мл, охолоджують, доливають до мітки водою, перемішують.

Наступний метод: розкладання проби при сплавлінні з сумішшю калій-натрій вуглекислого і борної кислоти.

Наважку аналізованого матеріалу масою 0.25-0.5 г змішують в платиновому тиглі з 5 г суміші для сплавлення, зверху пробу присипають 0.5 г суміші. Тигель закривають кришкою і сплавляють при температурі 950-1000 ° С протягом 10-15 хвилин. Плав переносять в стакан місткістю 250 мл, доливають 50 мл гарячої води, 15 мл хлоридної кислоти і нагрівають вміст склянки до повного розчинення плаву. Вміст склянки переводять в мірну колбу місткістю 250-500мл, охолоджують, доливають до мітки водою, перемішують.

Одним з методів є: розкладання проби сплавленням з пероксидом натрію.

Наважку аналізованого матеріалу масою 0.25-0.5г поміщають в стеклоуглеродистий тигель, куди попередньо додають 1.5 г Калію-Натрію вуглекислого, перемішують, додають 4.5г пероксиду натрію і сплавляють при температурі 700-750°C. Круговими рухами перемішують вміст тигля до розплавлення плаву, потім витримують при тій температурі 3-4 хвилини. Тигель охолоджують, поміщають в стакан місткістю 250-300 мл, доливають 100 мл води, 30мл соляної кислоти і нагрівають до розчинення плаву. Тигель ізлекат зі склянки і сполісківають водою. Розчин кип'ятять 3-5хвилин. Якщо проба розчинялася в кислотах, то колбу знімають з плити, додають кілька крапель розчину марганцевокислого калію (для окислення домішок органічної сполуки) до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хвилини. Вміст склянки переводять в мірну колбу місткістю 250-500мл, охолоджують, доливають до мітки водою, перемішують.

Враховуючи специфіку наших проб зі всіх методів найбільш доцільним був метод сплавлення з пероксидом натрію. Після вилужування плаву розчин

аналізували в розчині визначали Ферум з індикатором сульфосалициловою кислотою( рН = 1-2), Кальцій з селективним індикатором флуорксон(рН = 12), та Магній з індикатором хром темно-синій(рН = 8-9).

## 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Об'єкт дослідження

Для проведення досліджень були використані відходи металургійного виробництва (шлаки).

### 2.2 Обладнання, матеріали, реактиви

Для визначення вмісту комплексометричного визначення Феруму, Кальцію, Магнію використовували наступне обладнання та реактиви:

1. Аналітичні ваги II-го класу точності Sartorius 1700
  2. рН-метр із похибкою вимірювання не більше 0,1 рН зі скляним електродом, рН-305.
  3. Колби мірні по ГОСТ 1770 2-го класу точності.
  4. Піпетки градуйовані по ГОСТ 29227 2-го класу точності або піпетки з однієї відміткою по ГОСТ 29169 2-го класу точності.
  5. Бюретки по ГОСТ 29251 2-го класу точності місткістю 25 см<sup>3</sup> і (або) 10 см.
  6. Мірні циліндри (мензурки) по ГОСТ 1770.
  7. Воронки лабораторні по ГОСТ 25336.
- Стандартний розчин Феруму(III), 0,1 мг / мл.

Приготування стандартного розчину: 1г карбонільного феруму поміщують в конічну колбу ємністю 250 см<sup>3</sup>, доливають 30 см<sup>3</sup> хлоридної кислоти. Після повного розчинення наважки додають по краплям нітратну

кислоту до закінчення пінеутворення і 2-3 краплі в надлишок, розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту. Охолоджують, переливають в мірну колбу ємністю 1000 см<sup>3</sup>, доливають до риски водою, перемішують. 1мл розчину відповідає 0,001г Феруму [7, 9].

Стандартний розчин Магнію, 0,1 мг / мл

Приготування стандартного розчину: 0,6031г Магнію чи 1,02г оксиду магнію, попередньо прокаленого при температурі 850-900<sup>0</sup>С, розчиняють при нагриванні в 40см<sup>3</sup> хлоридної кислоти, розбавленої 1:1. Розчин охолоджують, поміщують в мірну колбу ємністю 1000см<sup>3</sup>, доводять до мітки водою і перемішують. 1см<sup>3</sup> стандартного розчину відповідає 0,001г оксиду магнію. Масову концентрацію розчину встановлюють гравіметричним методом.

Стандартний розчин Кальцію, 0,1мг / мл.

Приготування стандартного розчину: 1,785 г вуглекислого кальцію, попередньо висушеного при температурі 105<sup>0</sup>С до постійної маси, поміщують в стакан ємністю 300-400см<sup>3</sup>, приливають 100 см<sup>3</sup> води, потім 20см<sup>3</sup> хлоридної кислоти, розбавленої 1:1, і нагрівають до повного розчинення. Розчин кип'ятять протягом 3-4 хвилин, охолоджують, переливають в мірну колбу ємністю 1000см<sup>3</sup>, доливають до риски водою і перемішують. 1см<sup>3</sup> стандартного розчину відповідає 0,001г оксиду кальцію. Масову концентрацію розчину встановлюють гравіметричним методом.

Індикатор хром кислий темно-синій(0,1г індикатора розтирають з 10 г калію хлориду).

Сульфосаліцилова кислота, 10% -ний водний розчин

Суміш флуорексона (0,2г) з натрій хлоридом(20г)

Сірчана кислота, 1 М розчин.

Трилон Б 0,0125 М розчин

Індигокармін, 0,25%

Амоніак, 10%-ий розчин

Хлоридна кислота, розбавлена 1:2

Амоній виннокислий, 10% -ний розчин

Карбонат кальцію, х.ч.

Буферний розчин рН=9

Буферний розчин з рН=9 готують наступним чином: 70 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  розчиняють в  $250\text{-}300\text{см}^3\text{H}_2\text{O}$  додають  $250\text{см}^3$  розчину амоніаку з масовою часткою 25% і доводять об'єм  $\text{H}_2\text{O}$  до  $1\text{ дм}^3$ .

Стандартний зразок розчинів іонів Pb – МСО 0526 : 2003; ДСТУ 022.55-96

Стандартний зразок розчинів іонів Cd – ГСО 7874-200; МСО 0299 : 2002

Стандартний зразок розчинів іонів Zn – МСО 0032 : 1998; ДСТУ 022.63-96

Вода бідистильована

Ацетилен газоподібний технічний згідно з ГОСТ 5457

Атомно абсорційний спектрофотометр Hitachi 180-80.

### 2.3 Підготовка до виконання вимірювань

Під час оцінювання невизначеності всі суттєві складові, включаючи ті, що виникають у процесі відбирання зразків, повинні бути враховані з використанням відповідних методів аналізу.

Оцінювання невизначеності вимірювання проводилися на основі розуміння теоретичних принципів або практичного досвіду виконання методу за ISO/IEC Guide 98-1:2009 (JCGM/WG1/104).

#### 2.3.1 Пробопідготовка

Вибір числа стадій підготовки і відповідно I стадії, з якої починається підготовка, повністю залежить від розміру максимального об'єму вихідної проби. Кількість стадій підготовки проб зменшено за рахунок застосування дробильно-подрібнювального обладнання з більш високим ступенем дроблення (подрібнення).

Для визначення хімічного складу шлаків використовували проби для визначення масової частки вологи після висушування їх до постійної маси.

Скорочення об'єднаної проби на різних стадіях її підготовки в залежності від категорії однорідності шлаку скорочували до мінімальних мас, приблизно 100 грамів, що поступала в лабораторію на аналіз.

Для проведення дослідів від вихідної проби (100грамів) відбирали наважку масою 0,25-0,50 г поміщають в кварцовий або порцеляновий тигель і оплавляють з 4 г сірчано кислим калієм до отримання рідкої легко рухливої маси. Спочатку сплаву ведуть в муфелі, нагрітому приблизно до 500 °С, потім температуру поступово підвищують до 750 °С, прогрівають плав при цій температурі протягом 10-15 хв., охолоджують, додають кілька крапель концентрованої сірчаної кислоти і знову сплавляють пробу до отримання прозорого плаву.

Охолоджений тигель занурюють в стакан місткістю 200 см<sup>3</sup>, доливають 50 см<sup>3</sup> соляної кислоти, розведеної 1:2, при помірному нагріванні і помішуванні виробляють вилуговування плаву, після чого тигель видаляють зі склянки і обмивають його стінки гарячою водою, тримаючи тигель над склянкою. Розчин переводять в мірну колбу місткістю 500см<sup>3</sup>, доводять водою до риски і перемішують [31].

Для визначення Феруму відбирають аліквотну частину розчину, яка містить Феруму поміщають в конічну колбу 100 см<sup>3</sup>, доводять розчин хлоридною кислотою, розведеною 1:1 до рН 1–2 по універсальному індикаторному паперу. Приливають 100 мл киплячого розчину хлоридної кислоти 5:100, додають 5 см<sup>3</sup> сульфосалицилової кислоти і титрують залізо

Трилоном Б до переходу забарвлення з червоно-малинового до жовтого [15, 16]. Через весь хід аналізу проводять контрольний дослід (рисунок. 2.1).

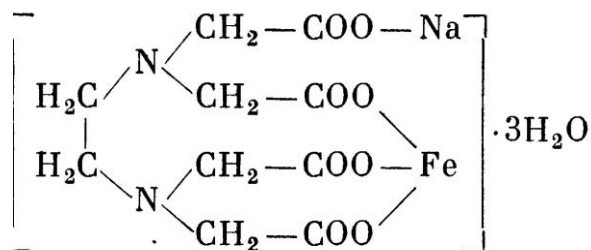
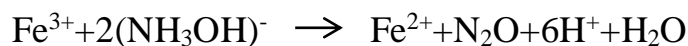


Рисунок 2.1 – Комплекс трилону Б з Ферумом

Метод заснований на утворенні забарвленого комплексу іонів заліза з сульфосалициловою кислотою. Залежно рН розчину можливе утворення трьох комплексів заліза-моносальфілату, дисульфосаліцилату і трисульфосаліцилату, що мають різну стійкість і забарвлення: моно-фіолетовий, ди-червоний, три-жовтий. Сульфогрупа в даному реагенті є аналітико-активною групою. Відповідні реакції можна представити наступними схемами (рисунок 2.2) [32-35]:

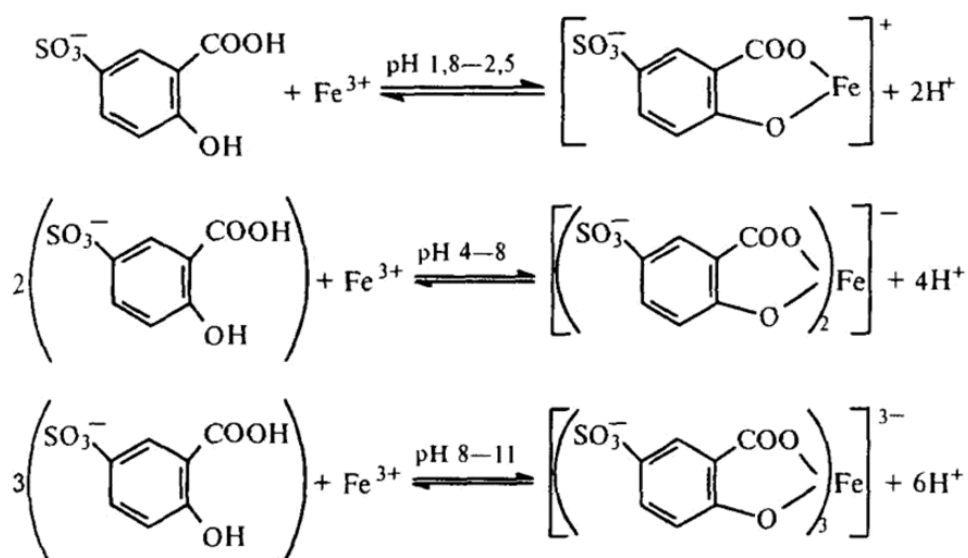




Рисунок 2.2 – Різні форми сульфасаліцилової кислоти з Ферумом

Масову частку загального Феруму в відсотках розраховують за формулою:

$$X=C_1 \cdot (V-V_1)/m \cdot 100 \quad (2.1)$$

де:  $C_1$  – масова концентрація трилона Б(С), г/см<sup>3</sup>, феруму;  $V$  – об'єм розчину трилону Б, що пійшов на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_1$  – об'єм розчину трилону Б, що пійшов на титрування феруму контрольного дослідження, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки проби, г

З другої частини аліквотної визначаємо кальцій за наступною методикою:

В одну з колб аліквотною частиною доливали 1 см<sup>3</sup> розчину з масовою часткою 20% солянокислого гідроксиламіну, 3–4 краплі індигокарміну і тонким струменем вливали при енергичному перемішуванні розчин оксиду калію до зміни забарвлення розчину з блакитного до жовтого (рН=12), додавали флуорексон і повільно титрували розчином трилону Б, підкладавали під дно колби шматок паперу, до зміни зеленого флуоресцентного забарвлення в рожевий. За всім ходом аналізу проводили контрольний дослід (рисунок 2.3).

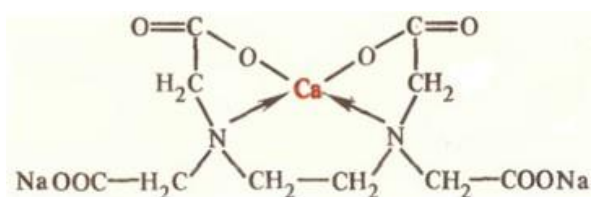


Рисунок 2.3 – Комплекс трилону Б з Кальцієм

Розрахунок проводимо за формулою:

$$X=C_1 \cdot (V-V_1)/m \cdot 100 \quad (2.2)$$

де:  $C_1$  – масова концентрація трилона Б(С), г/см<sup>3</sup>, кальцію;  $V$  – об'єм розчину трилону Б, що пійшов на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_1$  – об'єм розчину трилону Б, що пійшов на титрування кальцію контрольного досліду, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки проби, г

З третьої аліквотної розчину визначали магній за наступною методикою: аліквотну частину стандартного розчину 25 см<sup>3</sup> поміщають в 3 конічні колби місткістю 250 см<sup>3</sup> кожна, додають 100 см<sup>3</sup> води, 10 см<sup>3</sup> аміачного буфера; 0,1 г хромкислого темно-синього, добре перемішують і титрують трилоном Б до переходу забарвлення розчину з бузкового в блакитний (рис. 2.4) [36-40].

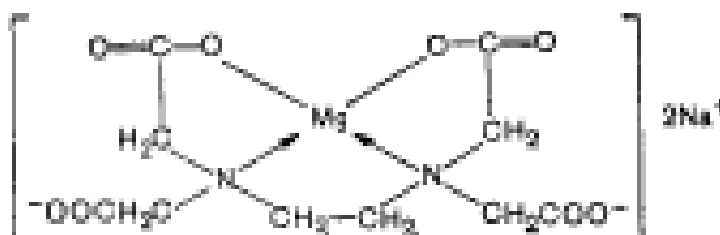


Рисунок 2.4 – Комплекс трилону Б з Магнієм

Розрахунок проводимо за формулою:

$$X=C_1 \cdot (V-V_1)/m \cdot 100 \quad (2.3)$$

де:  $C_1$  – масова концентрація трилона Б(С), г/см<sup>3</sup>, магнію;  $V$  – об'єм розчину трилону Б, що пійшов на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_1$  – об'єм розчину трилону Б, що пійшов на титрування магнію контрольного досліду, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки проби, г

## 2.4. Визначення рухомих форм токсичних речовин(Pb,Cd,Zn)

Для визначення рухомих форм компонентів в шлаках металургійного виробництва користувалися нормативними документами:

СанПін 42-128-4439; МВВ 081/12-0787-11; ДСТУ 4770.9. МСО 0526 : 2003; ДСТУ 022.55-96; ГСО 7874-200; МСО 0299 : 2002; МСО 0032 : 1998; ДСТУ 022.63-96

Готування проби шлаку для проведення аналізу : із загальної проби методом конверту відбирають середню пробу масою 200 г, розсипають на кальці й розминають товчком великі грудки. Шлак розтирають у ступці товчком і просівають через поліетиленове сито з отворів 1 мм.

Готування буферного розчину : у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup> поміщають 77 г амоній ацетат і вносять циліндром 50 см<sup>3</sup> етанової кислоти, доводять дистильованою водою до риски та перемішують. Значення рН готового розчину визначають на рН-метрі.

Якщо відхилення рН від значення 4,8 перевищує  $\pm 0,05$  одиниць, реакцію середовища встановлюють, обережно додаючи по краплях оцтову кислоту за рН>4,8 або водний аміак за рН<4,8.

Готування калібрувальних розчинів: для приготування калібрувальних розчинів іонів Pb,Cd,Zn використовується стандартний зразок складу розчину іонів заліза з масовою концентрацією іонів Pb,Cd,Zn 1,00 мг/см<sup>3</sup>.

## 2.5 Статистична обробка даних

Статистичну обробку даних проводили за формулами (2.4-2.7)[41-43].

Середнє значення:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}, \quad (2.4)$$

де:  $n$  – число проб,  $x$  – результат визначення,  $x_{сер}$  – середнє арифметичне

Дисперсія:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - x_{сер})^2}{n-1}, \quad (2.5)$$

де  $S^2$  – дисперсія.

Стандартне відхилення:

$$S = \sqrt{S^2}, \quad (2.6)$$

де  $S$  – стандартне відхилення.

Довірковий інтервал:

$$\mathcal{E} = \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}, \quad (2.7)$$

де  $\mathcal{E}$  – довірковий інтервал,  $t$  – коефіцієнт Стьюдента.

Критерій Граббса застосовується для оцінки на грубі помилки (промахи) сумнівних значень вибірки з випадкової величини, що має нормальний розподіл. Найбільш відома і часто застосовується різновид критерію, коли параметри нормального розподілу – математичне очікування і генеральна дисперсія – невідомі і оцінюються відповідно за середнім значенням вибірки та вибіркової дисперсії, а на промах оцінюється тільки одне значення вибірки – максимальне або мінімальне.

Критерій Граббса застосовується для оцінки на грубі помилки (промахи) сумнівних значень вибірки з випадкової величини, що має нормальний розподіл. Найбільш відома і часто застосовується різновид

критерію, коли параметри нормального розподілу – математичне очікування і генеральна дисперсія – невідомі і оцінюються відповідно за середнім значенням вибірки та вибіркової дисперсії, а на промах оцінюється тільки одне значення вибірки – максимальне або мінімальне. При цьому розрахункове значення критерію  $U_{\text{розр.}}$  визначають за формулою 2.8 :

$$U_{\text{розр.}} = \frac{|x_c - x_{\text{ср}}|}{s} \quad (2.8)$$

де  $x_{\text{ср}}$  - середнє значення вибірки,  $x_c$  - сумнівне значення (максимальне або мінімальне у вибірці),  $s$  - вибіркоче середньоквадратичне відхилення (СКО), що визначається за формулою 2.9 :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{ср}})^2}{n - 1}} \quad (2.9)$$

де  $x_i$ —елементи вибірки,  $n$  - обсяг вибірки.

Схема порівняння двох серій даних (рис. 2.10) з метою виявлення значимої відмінності між їх середніми значеннями.

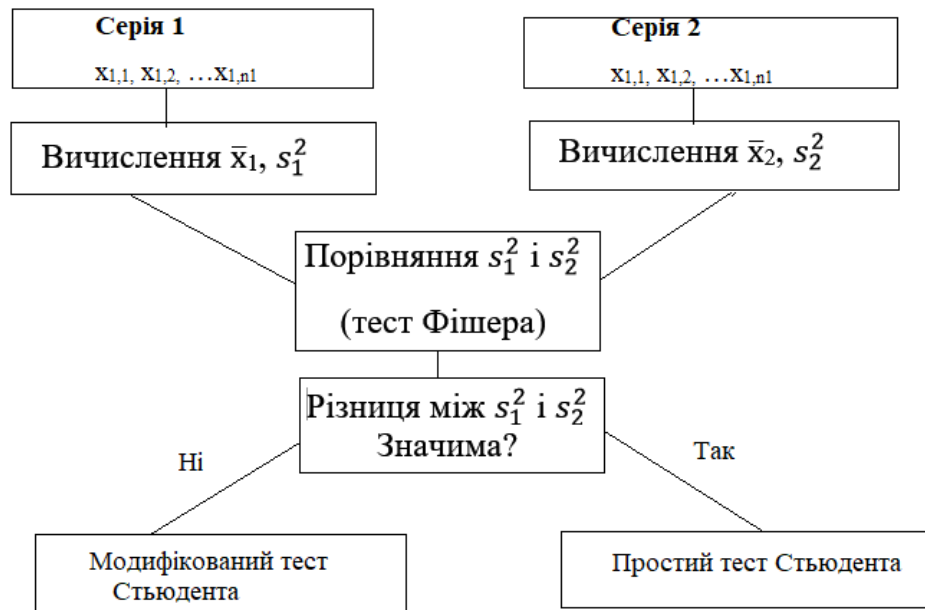


Рисунок 2.10– Схема порівняння двох серій даних

### 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження були спрямовані на визначення вмісту Феруму, Кальцію, Магнію в відходах металургійного виробництва (шлаки), а також рухомих форм токсичних елементів (Pb, Cd, Zn).

Вибір пробопідготовки, величини наважки, способу переведення проби в розчин, вибір об'єму аліквотної частини проби.

Форми знаходження Феруму, Кальцію, Магнію в техногенних відходах металургійного виробництва невідома, тому для переведення всіх елементів у розчин було обрано метод сплавлення в порцеляновому тиглі при температурі 750 °С, до одержання прозорої рідкої маси і охолодження, і вилужування, переведення на об'єм 500 см<sup>3</sup> визначали ферум, кальцій, магній.

Аліквотну частину розчину розраховували таким чином, щоб у 100 см<sup>3</sup> аналізованого розчину містилось 40-45 мг Феруму (рН приблизно 1,8-2,5), кальцію 55- 65 мг (рН=12), Магнію 33-38 мг. Наважка обиралась таким чином, щоб після розведення, сплавлення в 100 см<sup>3</sup> містилось Феруму, Кальцію, Магнію стільки, скільки показано вище [20-26].

Визначення Феруму проводилось з сульфосалициловою кислотою (перехід забарвлення з червоно-малинового в жовтий).

Результати визначення Fe в техногенних відходах (шлаках) приведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати визначення Fe в техногенних відходах (шлаках) (n=5, P=0,95)

№ проби	Вміст Fe, % мас	$\bar{x}$	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	1,16	1,11	1,11±0,04
	1,08		
	1,10		
	1,12		
	1,05		
2	10,15	10,11	10,11±0,01
	10,10		
	10,12		
	10,08		
	10,10		
3	13,36	13,05	13,05±0,34
	12,91		
	12,56		
	13,07		
	13,35		

Правильність визначення Феруму титриметричним методом підтверджено атомно-абсорбційним методом і наведені в табл.. 3.2.



Таблиця 3.2 – Порівняння результатів визначення Феруму

№ проби	Методи визначення Fe, % мас	
	Метод комплексометричного титрування	Метод атомно-абсорційний*
1	1,11±0,04	1,14±0,06
2	10,11±0,01	10,14±0,03
3	13,05±0,34	13,08±0,37

\*Примітка.  $\lambda_{\text{max}}=248,3\text{nm}$ , полум'я:ацетилен-повітря, С/О=0,69.

Різниця між результатами двох методів незначна.

Результати визначення Кальцію – флуорексоном (перехід з блакитного в жовтий) в техногенних відходах (шлаках) приведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати визначення Са в техногенних відходах (шлаках) (n=5, P=0,95)

№ проби	Вміст т Са, % мас	$\bar{x}$	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	2	3	4
1	1,75 1,70 1,85 1,68 1,76	1,75	1,75±0,20

## Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4
2	1,65 1,60 1,70 1,66 1,75	2,09	2,09±0,05
3	1,45 1,40 1,30 1,36 1,46	1,40	1,40±0,05

Правильність визначення Кальцію титриметричним методом підтверджено атомно-абсорбційним методом і наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3– Порівняння результатів визначення Кальцію

№ проби	Методи визначення Са,% мас	
	Метод комплексометричного титрування	Метод атомно-абсорбційний*
1	1,75±0,20	1,76±0,22
2	2,09±0,05	3,01±0,07
3	1,40±0,05	1,42±0,07

\*Примітка.  $\lambda_{\text{max}}=422,7\text{nm}$ , полум'я - ацетилен-повітря, С/О=1,4.

Різниця між результатами двох методів незначна, що свідчить про правильність отриманих результатів.

Результати визначення Магнію-хромом темно-синім (перехід бузкового в блакитний) в техногенних відходах(шлаках) приведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4– Результати визначення Mg в техногенних відходах (шлаках) (n=5, P=0,95)

№ проби	Вміст Mg, % мас	$\bar{x}$	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	8,95	8,86	8,86±0,34
	8,90		
	9,00		
	8,70		
	8,75		
2	10,08	10,02	10,02±0,51
	10,00		
	10,20		
	10,25		
	9,58		
3	11,00	11,00	11,00±0,05
	11,05		
	10,58		
	11,10		
	11,00		

Правильність визначення Mg титриметричним методом підтверджено атомно-абсорбційним методом і наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Порівняння результатів визначення Mg

№ проби	Методи визначення Mg, % мас	
	Метод комплексометричного титрування	Метод атомно-абсорційний*
1	8,86±0,34	8,88±0,36
2	10,02±0,51	10,05±0,53
3	11,00±0,05	11,02±0,07

\*Примітка. –  $\lambda_{\max}$  = 285,2 нм, полум'я - ацетилен-повітря, C/O = 0,96

Різниця між результатами двох методів незначна, що свідчить про правильність отриманих результатів [38].

При визначенні рухомих форм токсичних елементів використовували атомно-абсорційний метод. Умови проведення аналізу показано в табл. 3.6

Таблиця 3.6 Умови вимірювання рухомих форм компонентів в доменних шлаках металургійного виробництва

Токсичні елементи	C/O	Ширина щілини монохроматора	$\lambda_{\max}$
1	2	3	4
Pb	0.24	0.2	283.0
Cd	0.66	0.2	228.80
Zn	0.66	0.1	213.7

Вміст рухомих форм компонентів в шлаках металургійного виробництва, показано у табл.3.6:

Таблиці 3.6 Вміст рухомих форм компонентів в шлаках металургійного виробництва

№ проби	Вміст, мг/кг		
	Pb	Zn	Cd
1	2	3	4
1	0.5	1.3	менше 0.4
2	0.45	1.2	менше 0,3
3	0.30	1.1	менше 0,2

Згідно СанПін вміст Pb-12-1200мг/кг,Zn-50мг/кг,Cd-0,2-4мг/кг

З таблиці видно, що шлаки за вмістом рухомих форм токсичних елементів не привищують СанПін, тому вони є небезпечним матеріалом для металургійного виробництва.

## 4 ОХОРОНА ПРАЦІ

Тема моєї кваліфікаційної роботи « Розробка методики комплексного визначення Феруму, Кальцію, Магнію в техногенних відходах металургійного виробництва». Основними небезпечними та шкідливими факторами були: скляний посуд, робота на приладах вимірювання, робота з електроприладами та з електронагрівачами, робота з комп'ютером.

За правилами техніки безпеки, жодна людина не повинна працювати в хімічній лабораторії одна, тому виконання моєї дипломної роботи проходило під чітким керівництвом наукового керівника – Синяєвої Н.П.

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) [44-46].

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

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

Загальні вимоги безпеки під час роботи:

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. 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.

4. Нагріту посудину не можна закривати притертою пробкою поки вона не охолоне.

5. Нагріваючи рідину в пробірці або інших посудинах їх тримають спеціальними утримувачами так, щоб отвір був спрямований від себе і працюючих поруч.

6. При перенесенні посудин із гарячою рідиною користуються рушником, посудину при цьому тримають обома руками: однією за дно, а другою за горловину.

7. 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.

8. При переливанні рідин (крім тих, що містять біологічний матеріал) користуються лійкою.

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

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

– всю роботу з концентрованими кислотами та лугами проводять у витяжній шафі, користуючись при цьому окулярами, гумовими рукавичками 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 води, а потім помалу додають 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 митті посуду хромовою сумішшю запобігають попаданню її на шкіру, одяг, взуття.

11. При роботі з легко займистими речовинами (ефір, бензин, бензол, ацетон, спирт і 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.

12. Категорично забороняється збереження в лабораторії несправних або розбитих апаратів зі ртуттю [44].

### Правила електробезпеки

Робота з електроприладами в хімічній лабораторії вимагає великої уваги і безумовно 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 ГОСТ 12.1.030-81 ССБП «Електробезпека. Захисне заземлення, занулення» [45].

Перша медична допомога.

При ураженні електрострумом потерпілого звільняють від контакту з електрострумом (якщо це не зроблено раніше). Виключають джерело електроживлення, а якщо це неможливо, то скидають обірваний провід дерев'яним сухим ціпком. При зупинці подиху проводять штучне дихання, вводять серцеві і серцево-судинні засоби (0.1%-ий розчин адреналіну, кордіамін, 10%-ий розчин кофеїну підшкірно), засоби, що стимулюють дихання (1%-ий розчин лобеліну внутрішньо). Накладають стерильну пов'язку на електроопікову рану. Штучне дихання не припиняють протягом тривалого часу. При зупинці серця – непрямий масаж серця, внутрішньосерцеве введення розчину адреналіну і 10%-ий розчин хлориду кальцію. Госпіталізація. Транспортування лежачи на носилках в опікове чи хірургічне відділення.

Отруєння лугами. Причини: попадання лужних сполук натрію і калію, які є у регенеративній речовині, у дихальні шляхи.

Ознаки: неприємний лужний смак у роті, кашель, різка печія слизових оболонок очей і гортані, біль за грудиною, розширення зіниць, різка слабкість, загальні судоми.

Перша допомога про отруєннях. Забезпечити потерпілому приплив свіжого повітря, вивільнити його від одягу, який утруднює дихання, дати понюхати нашатирний спирт. У разі припинення дихання необхідно проводити штучне дихання.

Опіки шкіри. При опіках I і II ст. слід негайно покласти на вражене місце примочку зі спиртом, горілкою, одеколоном або слабким розчином

марганцевокислого калію. Спирт та його похідні стримують подальше руйнування клітини і водночас знезаражують місце ушкодження. При III-IV ст. на вражені місця накладають стерильні пов'язки. При великих опіках використовують чисті, випрасувані простирадла. Потерпілого слід напоїти чаєм або мінеральною водою і терміново доставити до лікарні.

Перелік негайних заходів при сильних опіках:

1. Перевірте дихання і роботу серця. Якщо відсутнє дихання чи пульс, негайно починайте штучне дихання рот в рот і масаж серця.

2. Перевірте, чи не перебуває потерпілий в шоці.

3. Негайно опустіть попечену частину тіла на 10 хвилин в чисту воду. Якщо немає достатньої кількості води, накрийте опік намоченим тампоном.

4. Промийте рану водою і зав'яжіть грубою сухою пов'язкою. Потерпілому можна дати обезболюючі таблетки. Ніколи не змазуйте рану кремом чи маззю. Вони створять тверду шкірку поверх опіку, яка може відкрити рану. Використовуйте дезинфікуючі розчини: фурациліну і перманганату калію (1:5000), 3–4 рази в день.

При важких опіках ковток гарячої кави чи чаю допоможе відновити втрачену рідину і заспокоїть потерпілого.

Забезпечення пожежної безпеки в лабораторії визначається “Правилами пожежної безпеки в Україні”:

1. В лабораторії повинні бути справні первинні засоби пожежогасіння:

- вогнегасники вуглекислотні, пінні або порошкові, які розміщують безпосередньо в лабораторії;

- ящик або відро з піском (об'ємом близько 0,01 м<sup>2</sup>) і совком;

- покривало з вогнетривкого матеріалу. До них обов'язково необхідно забезпечити вільний доступ.

2. Загорання в лабораторії слід відразу ліквідувати. У разі пожежі необхідно:

- повідомити пожежну охорону;

- вжити заходів щодо евакуації людей з приміщення;

- вимкнути електромережу.

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

Напруга живлення ПК (220 В) є небезпечною для життя людини. Тому, незважаючи на те що в конструкції комп'ютера передбачена достатня ізоляція від струмопровідних ділянок, необхідно знати та чітко виконувати ряд правил техніки безпеки.

Забороняється:

- торкатися екрана і тильного боку дисплея, проводів живлення та заземлення, з'єднувальних кабелів;
- порушувати порядок увімкнення й вимикання апаратних блоків;
- класти на апаратуру сторонні предмети;
- працювати на комп'ютері у вологому одязі та вологими руками;
- палити в приміщенні, де знаходяться комп'ютери.

Перед початком роботи на комп'ютері необхідно отримати дозвіл на роботу в уповноважених осіб педагогічно-лаборантського складу. Під час роботи на комп'ютері необхідно:

- суворо дотримуватися інструкції з експлуатації апаратури;
- працювати на клавіатурі чистими сухими руками, не натискаючи на клавіші без потреби чи навмання;
- працюючи з дискетами, оберігати їх від ударів, дії магнітного поля й тепла, правильно вставляти дискети в дисковод;
- коректно завершувати роботу з тим чи іншим програмним засобом.

У разі появи запаху горілого, самовільного вимикання апаратури, незвичних звуків треба негайно повідомити про це обслуговуючий персонал та вимкнути комп'ютер. Не можна працювати на комп'ютері при недостатньому освітленні, високому рівні шуму тощо.

Пристаюючи до роботи з ПК, необхідно завжди пам'ятати, що це дуже складна і дорога апаратура, яка потребує акуратного й обережного ставлення до неї, високої самодисципліни на всіх етапах роботи з комп'ютером.

Особливо уважним треба бути при роботі з дисплеєм, електронно-променевою трубкою якого використовує високу напругу і є джерелом електромагнітного випромінювання. Неправильне поводження з дисплеєм та іншою електронною апаратурою може призвести до тяжких уражень електричним струмом, спричинити загоряння апаратури.

Правовою основою законодавства з охорони праці є Конституція України, Закон України «Про охорону праці», «Про пожежну безпеку», «Про використання ядерної енергії та радіаційного захисту», «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення», «Про загальноосвітнє державне соціальне страхування від нещасного випадку на виробництві та професійного захворювання, які призвели до втрати працездатності», а також Кодекс законів про працю України (КЗоТ) [44-46].

Виконання правил техніки безпеки є обов'язковим для всіх. Вивчення курсів «Безпека життєдіяльності», «Охорона праці», «Охорона праці в галузі» допомогли уникнути нещасних випадків при виконанні кваліфікаційної роботи.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено дослідження аналітичних можливостей динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (Комплексона III) в контролі якості техногенних відходів на вміст Феруму, Кальцію та Магнію.

2. Обґрунтовано метод підготовки проб до визначення Феруму, Кальцію та Магнію. Оцінена невизначенність пробовідбору

3. Визначено вміст Феруму, Кальцію, Магнію з однієї наважки вибіркового комплексометричним методом, а також рухомих форм токсичних елементів (Pb, Cd, Zn) в техногенних відходах металургійного виробництва.

4. Проведена оцінка метрологічних характеристик методик, та їх відтворюваність. Правильність наведених методик доведена порівнянням за результатами вибіркового атомно-адсорбційного методу.

## ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

В результаті виконаних досліджень і накопиченого практичного досвіду показано, що шлаки можуть знаходити широке застосування при будівництві об'єктів природоохоронного призначення замість природних ґрунтових матеріалів. Особливо важливим є використання їх в спорудах промислової гідротехніки і при консервації відпрацьованих виїмок, які є вельми матеріаломісткими об'єктами.

Наукові дослідження і практика показали, що матеріали володіють унікальними особливостями: низькою теплопровідністю, відмінною щільністю, а також доцільність використання в будівництві, дорожньому будівництві, металургії.

Напрямок такого використання потребує досліджень екологічного напрямку за вмістом токсичних елементів, не тільки таких як, Pb, Cd, Zn, але і дослідження рухомих форм Купруму, Кобальту, Ніколу, Флуору.

Результати дослідження використання шлаків в будівництві та інших галузях потребує аналізу інфраструктури України притранспортних витратах на перевезення шлаків, належність обов'язкових державних техніко-економічних законодавчих документів та стимулів на застосування відходів підприємствами будівництва і будівельних матеріалів, створення в Україні комплексної програми використання шлаків.

Директиви, що регулюють шкідливі викиди енергетиці, металургії могли б стати хорошим стимулом для регіональної влади та бізнесу почати вирішувати ці проблеми більш активно. Необхідно: організація спільної роботи з Мінприроди, Мінпаливенерго, Міннауки, Мінагро України, лобіювання через уряд і парламент законодавчих документів щодо стимулювання використання в країні шлакових продуктів; пропаганда через засоби масової інформації переваг шлакопродуктов в порівнянні з виробами з традиційної сировини.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Алемасова А. С., Зайцев В. М., Єнальєва Л. Я, Щепіна Н. Д., Гождзінський С. М. Аналітична хімія. Донецьк.: Ноулідж, 2010. 417 с.
2. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук І.А. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. Учебне посібник. Донецьк. : 2009. 327 с.
3. Антонович В. П., Дзюба І. М. Аналітична хімія Енциклопедія сучасної України : у 30 т НАН України.: НТШ, Координаційне бюро енциклопедії сучасної України НАН України. Київ. 2009. – Т. 1 : А. – С. 454 - 455. –ISBN 966-02-2075-8.
4. Бабко А. К., П'ятницький І. В. Кількісний аналіз. Київ. : Вища школа, 2009. 351с.
6. Базель Я. Р., Воронич О.Г., Кормош Ж. О. Практичний курс з аналітичної хімії. Луцьк.: Вежа, 2011. 256 с.
7. Богомольця О. О., Рєва Т. Д., Чихало О. М., Зайцева Г. М. Аналітична хімія. Якісний аналіз : Навч- метод. посіб. (ВНЗ III—IV р. а.). Рекомендовано вченою радою НМУ. Київ, 2017. 280 с., тв. пал., (ст. 20 пр.).
8. Болотов В.В., Гайдукєвич О. М., Сич Ю. В. Аналітична хімія : Навчальний посібник. Харків. : Основа, Видавництво НФАУ, 2009. 432 с.
9. Брызгунов К. А., Гаврилова О. Н. Металлургические шлаки Донбасса. Донецк. 2009.100с.
10. Быстров, В. П. Сборник нормативных документов и актов по охране труда предприятия, учреждения, организации, учебного заведения. – Симферополь. : НАТА. 2014. 176 с.

11. Габ А. І., Шахнін Д. Б., Малишев В. В., Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу для студентів природничих та інженерних спеціальностей : підручник. Київ. : Університет «Україна». 2018. 396 с.
12. Гождзінський С. М., Зайцев В. М., Калібабчук В. О., Рудковська Л. М. Основи аналітичної хімії. Київ. : Высшая школа. 2010. 141 с.
13. Гордієнко О. А, Євсєєва М. В, Звездецька Н. С. Г68 Аналітична хімія. Частина 1. Якісний аналіз. Лабораторний практикум. Вінниця. : ВНТУ, 2009. 112 с.
14. Дорохова Є. М., Прохорова Г. В. Задачі та запитання з аналітичної хімії. Київ. : Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”. 2009. 282 с.
15. ДСТУ Б В.2.1-2-2009 Основи та підвалини будинків і споруд . Грунти. Класифікація (ГОСТ 25100-2008)
16. Дубенська Л. О., Тимошук О. С. Методичні рекомендації до самостійної роботи з дисципліни «Аналітична хімія». Львів. : Малий видавничий центр хімічного та фізичного факультетів ЛНУ імені Івана Франка. 2012. 126 с.
17. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. Чебокс.: Чувашия.2010. С. 7. 207 с.
18. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб.пособие. Минск. : Новое знание. 2010. 542 с.
19. Желібо Е. Н., Заверуха Н. В., Зацерний В. В. Безпека життєдіяльності: Навчальний посібник. Київ. : «Каравела», Львів : «Новий світ - 2000». 2016. 320с.
20. Золотарева М. И. Анализ жизненного цикла металлургических шлаков на примере ММК им. Ильича Работа магистра по направлению



"экология и охрана окружающей среды". Рук. к.т.н. Свиренко Л. П. - Харьков: Национальная Академия Городского Хозяйства, 2010

21. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія. Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2012. 297 с.

22. Луцевич Д. Д. Аналітична хімія : підручник для студ. вищ. медич. навч. закл. 1-2 рівнів акредитації Грибальська. Київ. : Медицина. 2010. 296 с.

23. Мирошніченко В. В., Лунев В. В., Грищенко С. Г., Мирошніченко О. Г. Технический анализ вспомогательных материалов, чугунов и сталей в металлургии и машиностроении. Запорожье.: Днепровский металлург. 2014. 450 с.

24. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. Київ.: Либідь. 2009. 87 с.

25. Назюта Л. Ю., Лактионова О. Е., Рыбко А.С. Затраты в производственно-сбытовых логистических системах: механизмы управления: Монография. НАН Украины. Институт экономики промышленности. – Донецк. 2009.297 с.

26. Никольский А.Б. Химия: учебник для вузов. СПб. : Химиздат, 2013. 512 с.

27. Омелянчик Л. О., Синяєва Н. П. , Курченко Л. Г., Луганська О. В. Атомно-абсорбційний метод визначення ітрію у сплавах, що містять Нікель, Алюміній, Хром, Ферум. Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. 2009. № 1. С. 295-300. Бібліогр.: 8 назв. - укр.

28. Отто М.Современные методы аналитической химии. Москва: Техносфера, 2017.544 с.

29. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. Київ; Ірпінь: ВТФ Перун. 2009. 480 с.

30. Романова Н.В. Основы химического анализа/ Киев; Ирпінь: ВТФ Перун, 2009. 240 с.

31. Свиренко Л. П., Цыганков В. Н., Чуев Е. В., Мойсюк Н. Н. Роль ограждающей дамбы буферного пруда комбината "Азовсталь" в защите прибрежной части Азовского моря./ Сб. тезисов докл. 3-й международной научно-практической конференции "Сотрудничество для устойчивого решения трансграничных, межрегиональных и местных проблем оздоровления окружающей природной среды, развития предпринимательства". Научн. ред. Амоша А.И. и др. Мариуполь : Украина, 29 сентября-2 октября 2005. Приазовский госуд. техн. ун-т, 2009. 100с.

32. Свиренко Л. П., Ремизов В. И., Брыгинец Е. Д., Саратов И. Е. Защита Азовского моря от загрязнения отходами комбината "Азовсталь"/ Вісник Українського Будинку економічних та науково-технічних знань товариства "Знання". України. № 3. 2009, с. 137-142.

33. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз (Українською мовою). Київ. : Фітосоціоцентр. 2016. 544 с.

34. Синяева Н. П., Омелянчик Л. А., Некрасова Л. П., Луганская О. В. Идентификация металлических микрообъектов в отложениях на маслофильтрах АД. ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина», Москва, Российская Федерация. Запорожский национальный университет, Запорожье, Украина. ISSN 1727-7337. Авиационно-космическая техника и технология. 2016. № 7(134)

35. Слесарев В. И. Основы химии живого : учебник для вузов. 2-е изд., испр. и доп. СПб : Химиздат. 2011. 784 с.

36. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Учеб. пособие -Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. 339 с.

37. Справочник химика-аналитика. Москва. : Металлургия. 2015. 184 с.
38. Тикунова И.В. Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа : Учеб. пособие для вузов по специальности "Хим. технология тугоплавких неметал. и силикат. Материалов. Москва. : Высшая школа. 2016. 206 с.
39. Doerffel K., Geyer R. and Müller H., Analytikum. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, 2014-200 p.
40. Skoog D.A., West D.M. and Holler F.J. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6. Auflage, Siunders College Publishing, Fort Worth, USA, 2015. P.400
41. Christian G.D., Analytical Chemistry, 5 edition, Wiley, New York, 2014-300 p.
42. Fritz J.S., Shenk G.H. Quantitative Analytische Chemie, Vieweg & Son, Braunschweig/Wiesbaden, 2009. P. 8-20
43. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. – USA: McGraw-Hill Higher Education. – 2010 – 543 p.
44. Hemminger W.F., Cammenga H.G. Methoden der Thermischen Analyse (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Bd.24), Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 2015. P.7-19
45. Kunze U.R. Grundlagen der quantitativen Analyse, 3. Auflage, Thieme, Stuttgart/New York, 2010. P.26-59
46. Latscha H. P., Klein H. A. Analytische Chemie, Chemie-Basiswissen III, Springer, Berlin, 2012. P. 20-29
47. Welz B. Atoma absorption spektrometrie, Wiley-VCH, Weinheim, 2009. P. 9-18

48. *Boumans P.W.J.M., Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (Part 1 and 2), Wiley, New York, 2009. P. 4-10*
49. *Jenkins R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, New York, Wiley, 2013. P. 1-7*
50. Higley L.W., Neumeier L.A., Fine M.M., Nartma J.C. Development of a pyrometallurgical technique to recycle stainless steel wastes. *Concerv. and Recycl.* 3, 2015. P. 53-62.
51. Tomonori Kuwano, Kameyamt Teruhiko The recovery of valuable metals from waste materials produced as by-products in the steinless steel production process. *SEASI Conf. Resour. Effie. Iron and steel*, Singapore, 2009, P. 1-7.
52. Svirenko, L.P, Vergeles Ju. I. & Spirin O. Il. (2009) Environmental Effects of Ferrous Slags - Comparative Analyses and a Systems Approach in Slag Impact Assessment for Terrestrial and Aquatic Ecosystems. In: *Approaches to Handling Environmental Problems in the Mining and Metallurgical Regions /Eds. W. L. Filho and I. Butorina. - Dordrecht, Kluwer Acad. Publ., 2009, pp.211-229. (NATO Science Series. IV. Earth and Environmental Sciences. - Vol. 20*
53. *Journal of Chemical Research, Synopses 2009, Issue 12, Page 687 to 733*
54. *Elsevier Science & Technology, 2009. — 546 p. — ISBN-10: 0444543163; ISBN-13: 978- 0444543165 .*
55. K.Doerffel, R.Geyer und H.Miiller, *Analytikum*, 9. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, 2009.
56. *Analytikum, Methoden der analytischen Chemie und ihrer theoretischen Grundlagen, herausgegeben von K. Doerfel, R. Geyer und H. Müller, 9., stark*

überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig/Stuttgart 2014, 643 Seiten, 345 Abb., 135 Tab., DM 98, ISBN 3–342–00644–7

57. D.A.Skoog, D.M.West and F.J.Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6. Auflage, Saunders College Publishing, Fort Worth, USA, 2013. – 200 p.

58. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн.2. Г.: Высш. шк., 2011. 615 с.

**Декларація  
академічної доброчесності  
здобувача ступеня вищої освіти ЗНУ**

Я Гудіна Катерина Андріївна, студентка 2 курсу, заочної форми навчання, біологічного факультету, спеціальність хімія, адреса електронної пошти [katyonok21@mail.ru](mailto:katyonok21@mail.ru) підтверджую, що написана мною кваліфікаційна робота на тему «Вміст Феруму, Кальцію та Магнію в техногенних відходах металургії» відповідає вимогам академічної доброчесності та не містить порушень, що визначені у ст. 42 Закону України «Про освіту», зі змістом яких ознайомена:

- заявляю, що надана мною для перевірки електронна версія роботи є ідентичною її друкованій версії;
- згодна на перевірку моєї роботи на відповідність критеріям академічної доброчесності у будь-який спосіб, у тому числі за допомогою інтернет-системи, а також на архівування моєї роботи в базі даних цієї системи.

Дата \_\_\_\_\_ Підпис \_\_\_\_\_ ПІБ (студент) Гудіна К.А.

Дата \_\_\_\_\_ Підпис \_\_\_\_\_ ПІБ (науковий керівник) Синяєва Н.П.