

A close-up photograph of a laboratory setup. A clear plastic pipette is positioned diagonally, with its tip resting on the rim of a glass beaker. The beaker contains a small amount of clear liquid. In the background, several other glass beakers are visible, some containing liquid, and a large glass bottle. The scene is brightly lit, creating strong reflections on the white surface below. The overall color palette is dominated by blues and whites, with the glassware appearing clear and reflective.

Anna Solipiwko-Pieścik

Małgorzata Wolska

CHEMIA WODY

MONITORING I METODY OZNACZEŃ PARAMETRÓW JAKOŚCI WODY

Anna Solipiwko-Pieścik

Małgorzata Wolska

CHEMIA WODY

MONITORING I METODY OZNACZEŃ PARAMETRÓW JAKOŚCI WODY

Recenzent:

Agata Rosińska

Opracowanie redakcyjne i korekta:

Katarzyna Sosnowska

Redakcja techniczna:

Stanisław Gancarz

Projekt okładki, skład i łamanie:

Dominika Osadców-Będkowska

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właścicieli praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej,
Wrocław 2024

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
www.oficyna.pwr.edu.pl
zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-273-8

Druk i oprawa: beta-druk, www.betadruk.pl

SPIS TREŚCI

1. Monitoring i wymagania jakości wody 7
2. Pobieranie próbek 13
3. Metody analityczne 15
 - 3.1. Klasyczne 15
 - 3.1.1. Wagowe 15
 - 3.1.2. Miareczkowe 16
 - 3.2. Instrumentalne 17
 - 3.2.1. Optyczne 17
 - 3.2.2. Potencjometryczne 13
 - 3.2.3. Spektroskopowe techniki absorpcji cząstek 14
 - 3.2.4. Metody rozdziału 17
 - 3.3. Szkło laboratoryjne 19
 - 3.3.1. Szkło miarowe 19
 - 3.3.2. Pozostałe szkło laboratoryjne 19
4. Analiza parametrów jakości wody 20
 - 4.1. Temperatura 20
 - 4.1.1. Wykonanie pomiaru 21
 - 4.2. Mętność wody 22
 - 4.2.1. Wykonanie pomiaru 23
 - 4.3. Intensywność barwy 24
 - 4.3.1. Metody oznaczania 25
 - 4.4. Zapach wody 27
 - 4.5. Smak wody 27
 - 4.5.1. Oznaczanie zapachu i smaku wody 27
 - 4.6. Przewodność właściwa 29
 - 4.6.1. Oznaczanie przewodności 30
 - 4.7. Odczyn wody 31
 - 4.7.1. Pomiar wartości pH 33
 - 4.7.2. Przykłady obliczeniowe 34
 - 4.8. Zasadowość wody 35
 - 4.8.1. Metody analityczne 36
 - 4.8.2. Przykłady obliczeniowe 39

- 4.9. Kwasowość wody 40
 - 4.9.1. Oznaczanie kwasowości 40
 - 4.9.2. Przykłady obliczeniowe 43
- 4.10. Dytlenek węgla 43
 - 4.10.1. Oznaczanie zawartości ditlenku węgla 45
- 4.11. Twardość wody 47
 - 4.11.1. Oznaczanie twardości 49
 - 4.11.2. Przykłady obliczeniowe 51
- 4.12. Wapń i magnez 51
 - 4.12.1. Oznaczanie wapnia i magnezu 52
 - 4.12.2. Przykłady obliczeniowe 54
- 4.13. Sucha pozostałość, strata podczas prażenia, pozostałość po prażeniu, zawiesiny ogólne i substancje rozpuszczone 55
 - 4.13.1. Oznaczanie suchej pozostałości 56
 - 4.13.2. Oznaczanie pozostałości po prażeniu 57
 - 4.13.3. Oznaczanie strat podczas prażenia 58
 - 4.13.4. Oznaczanie zawiesiny ogólnej 58
- 4.14. Zawartość żelaza i manganu 60
 - 4.14.1. Oznaczanie żelaza 60
 - 4.14.2. Oznaczanie manganu 63
- 4.15. Siarczany(VI) 65
 - 4.15.1. Oznaczanie siarczanów(VI) 65
- 4.16. Chlorki 69
 - 4.16.1. Oznaczanie chlorków 70
- 4.17. Sód i potas 72
 - 4.17.1. Oznaczanie sodu i potasu 72
- 4.18. Nieorganiczne związki azotu 75
 - 4.18.1. Oznaczanie jonu amonowego 76
 - 4.18.2. Oznaczenie azotanów(III) 78
 - 4.18.3. Oznaczanie azotanów(V) 81
 - 4.18.4. Przykłady obliczeniowe 82
- 4.19. Ortofosforany 83
 - 4.19.1. Oznaczanie ortofosforanów 84
- 4.20. Fluorki 86
 - 4.20.1. Oznaczanie fluorków 86
- 4.21. Metale ciężkie 86
 - 4.21.1. Oznaczanie metali ciężkich 87
- 4.22. Glin 89
 - 4.22.1. Oznaczanie glinu 89
- 5. Zawartość utleniaczy w wodzie 92
 - 5.1. Tlen rozpuszczony 92
 - 5.1.1. Oznaczanie tlenu 93

- 5.2. Chlor 95
 - 5.2.1. Oznaczanie chloru 96
- 5.3. Dinitlenek chloru 98
 - 5.3.1. Oznaczanie dinitlenku chloru 99
- 5.4. Chlorany i chloryny 101
 - 5.4.1. Oznaczanie chloranów i chlorynów 101
- 5.5. Bromki 102
 - 5.5.1. Oznaczanie bromków 102
- 5.6. Bromiany 103
 - 5.6.1. Oznaczanie bromianów 103
- 6. Analiza zawartości substancji organicznych w wodach 104
 - 6.1. Ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny 104
 - 6.1.1. Oznaczanie stężenia ogólnego węgla organicznego i rozpuszczonego węgla organicznego 105
 - 6.2.1. Oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych 107
 - 6.2. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen 107
 - 6.2.1 Oznaczanie BZT 109
 - 6.2.2. Przykłady obliczeniowe 110
 - 6.3. Indeks utlenialności 111
 - 6.3.1. Oznaczanie indeksu utlenialności 112
 - 6.3.2. Oznaczanie utlenialności 114
 - 6.4. Trihalometany 115
 - 6.4.1. Oznaczanie THM-ów 116
 - 6.5. Fenole 117
 - 6.5.1. Oznaczanie fenoli 118
 - 6.6. Pestycydy 120
 - 6.6.1. Oznaczanie pestycydów 121
 - 6.7. Farmaceutyki 123
 - 6.7.1. Oznaczanie farmaceutyków 124
 - 6.8. Perfluorowane substancje organiczne 124
 - 6.8.1. Oznaczanie perfluorowanych substancji organicznych 125
 - 6.9. Substancje powierzchniowo czynne 125
 - 6.9.1. Oznaczanie substancji powierzchniowo czynnych 126
 - 6.10. Cyjanki 128
 - 6.10.1. Oznaczanie cyjanków 128
 - 6.11. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne 131
 - 6.11.1. Oznaczanie WWA 132

1. Monitoring i wymagania dotyczące jakości wody

Monitorowanie jakości wód naturalnych i oczyszczanych jest koniecznością ogólnoswiatową, ale realizowaną w różnym zakresie. W ostatnich dekadach zmianie uległo podejście do monitoringu: pojawiło się oczekiwanie, że wynik analizy i ocena jakości wody będą uzyskiwane szybko. Jednocześnie, z uwagi na wymagania dotyczące wody przeznaczonej do spożycia, zwiększono liczbę parametrów, które są objęte stałą obserwacją. Konsekwencją było wyróżnienie różnych rodzajów monitoringu, wśród których najważniejsze są jednak cztery z zakresu jakości wód naturalnych, a w szczególności wody wykorzystywanej do celów przemysłowych i gospodarczych:

- Ocena stanu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych, co jest realizowane przez inspektoraty ochrony środowiska i nie dotyczy bezpośrednio monitoringu jakości wód przeznaczonych do spożycia. Zakres i sposób takiej oceny szczegółowo przedstawiają odpowiednie rozporządzenia [47], [48].
- Monitoring jakości wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia.
- Monitoring jakości wody w układach technologicznych jej oczyszczania.
- Monitoring jakości wody w sieci wodociągowej.

W związku z różnym ostatecznym przeznaczeniem wody wykorzystywanej w przemyśle, rolnictwie i usługach wymogi dotyczące jej parametrów określają odpowiednie normy branżowe, użytkownicy lub producenci urządzeń (np. kotłów).

W Polsce jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, a pobieranej z urządzeń i instalacji wodociągowych, z cystern i zbiorników, w tym zbiorników wody w środkach transportu lądowego, wodnego i powietrznego, a także wody wprowadzanej do opakowań jednostkowych, podane są w załącznikach do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku [46]. W krajach członkowskich Unii Europejskiej (UE) regulację w tym zakresie stanowi dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 roku [7], obowiązująca od 4 stycznia 2021 roku. Wymagania określone w obu dokumentach zawiera tabela 1.1.

Tabela 1.1. Dopuszczalny skład fizyczno-chemiczny wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Wskaźnik	Jednostka	Wymagania zawarte w aktach ustawodawczych obowiązujących w:	
		Polisce	UE
Wymagania organoleptyczne i fizykochemiczne			
Glin	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	200	200
Jon amonowy	mg/dm^3	0,50	0,50

cd. tabeli 1.1.

Barwa		akceptowalna dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian ¹	akceptowalna dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian
Chlorki	mg/dm ³	250 ²	250
Mangan	µg/dm ³	50	50
Mętność	NTU	akceptowalna dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian ³	akceptowalna dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian
Ogólny węgiel organiczny	mg/dm ³	bez nieprawidłowych zmian ⁴	bez nieprawidłowych zmian
Stężenie jonów wodorowych (pH)	–	6,5–9,5 ^{2,5}	6,5–9,5
Przewodność elektryczna	µS/cm	25005, 6	2500
Siarczany(VI)	mg/dm ³	250 ²	250
Smak		akceptowalny dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian	akceptowalny dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian
Sód	mg/dm ³	200	200
Utlenialność z KMnO ₄	mg/dm ³	5 ⁷	5
Zapach		akceptowalny dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian	akceptowalny dla konsumentów, bez nieprawidłowych zmian
Żelazo	µg/dm ³	200	200
Parametry chemiczne			
Akryloamid	µg/dm ³	0,1 ⁸	0,1
Antymon	µg/dm ³	5,0	10,0
Arsen	µg/dm ³	10	10
Azotany	mg/dm ³	50 ⁹	50
Azotany(III), Azotany(V)	mg/dm ³	0,5 ⁹	0,5
Benzen	µg/dm ³	1,0	1,0
Benzo(a)piren	µg/dm ³	0,010	0,010
Bisphenol A	µg/dm ³	–	2,5
Bor	mg/dm ³	1,0	1,5 (2,4 w przypadku oczyszczania wody słonej)
Bromiany	µg/dm ³	10 ¹⁰	10
Chlorek winylu	µg/dm ³	0,50 ⁸	0,50 ⁸
Chrom	µg/dm ³	50	0,25 (wartość, którą kraje członkowskie powinny osiągnąć w ciągu 15 lat)
Cyjanki	µg/dm ³	50	50

cd. tabeli 1.1.

1,2-dichloroetan	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	3,0	3,0
Epichlorohydryna	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,10 ⁸	0,10
Fluorki	mg/dm^3	1,5	1,5
Kwasy haloctowe	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	–	60
Kadm	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	5,0	5,0
Mikrocystyna LR	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	–	1,0 (powinien być mierzony tylko w przypadku stwierdzenia intensywnego rozwoju sinic)
Miedź	mg/dm^3	2,0 ^{11, 12}	2,0
Nikiel	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	20 ¹¹	20
Ołów	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	10 ¹¹	5 (kraje członkowskie powinny w ciągu 15 lat dostosować technologie)
Pestycydy	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,10 ^{13, 14}	0,10
Σ pestycydów	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,50 ^{13, 15}	0,50
Rtęć	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	1,0	1,0
Selen	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	10	20
Σ trichloroetenu i tetrachloroetenu	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	10	10
Σ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,10 ¹⁶	0,10
Trichalometany ogółem (ΣTHM)	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	100 ^{10, 17}	100
Dodatkowe wymagania chemiczne			
Bromodichlorometan	mg/dm^3	0,015 ¹⁸	–
Chlor wolny	mg/dm^3	0,3 ¹⁸	–
Chloraminy	mg/dm^3	0,5 ¹⁸	–
Σ chloranów i chlorynów	mg/dm^3	0,7 ¹⁹	0,7 (0,25 w przypadku chloranów i 0,25 w przypadku chlorynów)
Całkowita zawartość PFAS	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	–	0,50 ²⁰
Σ PFASs	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	–	0,50 ²⁰
Ozon	mg/dm^3	0,05 ²¹	–
Trichlorometan (chloroform)	mg/dm^3	0,030 ¹⁸	–
Magnez	mg/dm^3	7–125	–
Srebro	mg/dm^3	0,010 ²²	–
Twardość	mg/dm^3	60–500	–

cd. tabeli 1.1.

Wymagania mikrobiologiczne			
<i>Escherichia coli</i>	jtk/100 cm ³	0	0
Enterokoki	jtk/100 cm ³	0	0
Bakterie grupy coli	jtk/100 cm ³	0 ²³	0
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C	–	bez nieprawidłowych zmian ²⁴	bez nieprawidłowych zmian
<i>Clostridium perfringens</i> (łącznie ze sporami)	jtk/100 cm ³	0 ²⁵	0

¹ Pożądana wartość w kranie konsumenta wynosi 15 mgPt/dm³.

² Parametr powinien być uwzględniony przy ocenie agresywnych właściwości korozyjnych wody.

³ W przypadku oczyszczania wód powierzchniowych należy dążyć do wartości mniejszej niż 1 NTU.

⁴ Nie musi być oznaczany, gdy produkcja wody jest mniejsza niż 10 000 m³/d.

⁵ W przypadku wód butelkowanych wartość może zostać obniżona.

⁶ Oznaczana w temp. 25°C.

⁷ Nie musi być oznaczane, jeżeli badane jest OWO.

⁸ Wartość odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie, obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą.

⁹ Warunek [azotany(V)]/50 + [azotany(III) azotany(V)] 3 ≤ 1. Stężenie azotynów w wodzie wprowadzanej do sieci nie może przekraczać 0,1 mg/dm³.

¹⁰ W miarę możliwości powinno się dążyć do osiągnięcia niższej wartości bez ujemnego wpływu na dezynfekcję.

¹¹ Wartość stosuje się do próbki wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi i otrzymanej odpowiednią metodą pobierania próbek z kranu oraz pobranej w taki sposób, by była reprezentatywna dla średniej tygodniowej spożywanej przez konsumentów, z uwzględnieniem okresowych krótkotrwałych wzrostów stężeń.

¹² Wartość dopuszczalna w przypadku rur miedzianych, jeżeli nie powoduje zmiany barwy wody spowodowanej agresywnością korozyjnej wody.

¹³ Termin pestycydy obejmuje organiczne insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentocydy, slimicydy, a także produkty ich rozkładu i reakcji. Należy oznaczać jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać w danej strefie zaopatrzenia w wodę.

¹⁴ Wartość stosuje się do każdego pojedynczego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru wartość parametryczna wynosi 0,030 µg/dm³.

¹⁵ Σ pestycydów oznacza sumę poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczanych ilościowo w ramach monitoringu.

¹⁶ Wartość oznacza sumę stężeń następujących związków: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren.

¹⁷ Trichalometany – ogółem (ΣTHM). Wartość oznacza sumę stężeń następujących związków: trichlorometan (chloroform), bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan (bromoform).

¹⁸ W punkcie czerpania wody przez konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana chlorem lub jego związkami.

¹⁹ W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli woda dezynfekowana jest ditlenkiem chloru.

²⁰ Kraje członkowskie UE powinny określać albo sumę, albo całkowitą zawartość substancji per- i polifluoroalkilowych.

²¹ W punkcie, w którym woda jest wprowadzana do sieci wodociągowej, jeżeli ozon jest stosowany w procesie uzdatniania lub dezynfekcji.

²² W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli materiały i wyroby stosowane do dystrybucji i uzdatniania wody zawierają dodatek srebra.

²³ Dopuszcza się pojedyncze komórki, tj. w ilości <10 jtk. W przypadku wykrycia bakterii grupy coli w ilości <10 jtk/100 cm³ należy wykonać badanie parametru E.coli i enterokoki.

²⁴ Zaleca się, aby ogólna liczba mikroorganizmów nie przekraczała 100 jtk/1 cm³ w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej, 200 jtk/cm³ w kranie konsumenta.

²⁵ Należy badać w wodzie pochodzącej z ujęć powierzchniowych i mieszanych, a w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wartości należy zbadać, czy nie ma zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności innych mikroorganizmów chorobotwórczych.

Źródło: [7], [46].

Częstotliwość wykonywania analiz poszczególnych parametrów jakości wody zależy od wielkości systemu dystrybucji i jest określona w rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia [46]. Minimalną częstotliwość poboru próbek wody przedstawiono w tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Minimalna częstotliwość pobierania próbek wody do badań

Objętość dostarczanej lub produkowanej wody w strefie zaopatrzenia, m ³ /d	Monitoring parametrów	
	grupy A, liczba próbek/rok	grupy B, liczba próbek/rok
≤ 100	–	–
> 100 ≤ 1000	4	1
> 1000 ≤ 10 000	4 + 3 na każde 1000 m ³ /d	1 + 1 na każde 4500 m ³ /d
> 10 000 ≤ 100 000		3 + 1 na każde 10 000 m ³ /d

2. Pobieranie próbek

Pobieranie próbek wody powinno odbywać się zgodnie z obowiązującą normą (PN-ISO 5667:2017), przy czym kolejne normy w jej obrębie dotyczą konkretnych rodzajów wód, np.:

- wody do picia: PN-ISO 5667:2017-10:2017;
- wody z jezior i zbiorników: PN-ISO 5667:2017-4:2017;
- wody z rzek i strumieni: PN-ISO 5667:2017-6:2017;
- wody podziemnej: PN-ISO 5667:2017-11:2017.

Zawierają one jednak tylko główne wytyczne. W każdej normie zawarto dodatkowo, odnośnie do konkretnego oznaczenia, szczegółowy opis butelek stosowanych w procesie analizy, sposobu ich transportu i przechowywania.

Wielkość butelki zależy od przewidzianego zakresu badań danej próbki, rodzaju tworzywa, z jakiego butelkę wykonano, oraz tego, czy dodanie odczynników związane jest z przeznaczeniem do konkretnego oznaczenia. Wszystkie butelki powinny przed użyciem być dokładnie umyte, przepłukane wodą destylowaną i wysuszone. Bardzo istotny jest również sposób mycia, np. butelki na próbkę, w której trzeba oznaczyć fosforany, nie można umyć detergentem. Ponieważ konkretne analizy, głównie te prowadzone za pomocą specjalistycznej aparatury, np. wysokosprawnej chromatografii cieczowej (ang. *high-performance liquid chromatography* – HPLC), wymagają butelek o wysokiej czystości, często stosuje się naczynia przeznaczone tylko na próbki pobierane do ich przeprowadzenia.

Z miejsc trudnodostępnych próbki wody najlepiej jest pobierać za pomocą specjalnych urządzeń, tj. ręcznych lub zautomatyzowanych próbopobieraków.

Sposób pobierania próbek wody powierzchniowej zależy od celu badań i cech hydrologicznych danego akwenu. Próbki wody płynącej powinno się pobierać z nurtu na głębokości 20–50 cm poniżej zwierciadła wody, a w przypadku rzeki o mniejszej głębokości w punkcie zlokalizowanym na 1/3 jej głębokości. Służące do tego celu butelki są w związku z tym zazwyczaj obciążone i umocowane na linie. Zdarza się, że konieczne jest pobranie próbki z powierzchni np. plamy olejistej substancji. Należy pamiętać, że próbki z rzeki mające posłużyć do określenia zawartości danego analitu powinny być pobrane w kilku miejscach oddalonych od siebie i uśrednione.

Pobieranie wody podziemnej zależy od rodzaju ujęcia (czy studnia jest kopana, wiercona, drenażowa), okresu jego eksploatacji (czy eksploatacja jest stała, okresowa, dopiero rozpoczęta) i rodzaju stosowanej pompy (czy jest głębinowa, czy powierzchniowa). próbka ze studni powinna zostać pobrana na odpowiedniej głębokości, a z nowo powstałych

studni – po uprzednim pompowaniu wody przez min. 48 h. Miejscem pobierania, w zależności od zakresu analiz i możliwości technicznych, może być kranik na rurze doprowadzającej pompowaną wodę, słup wody w studni lub wypływ ze źródła.

Wodę oczyszczoną należy pobierać w miejscu, w którym jej rozbiór jest duży. Wodę z kranu powinno się pobrać dopiero po uprzednim jej spuszczeniu (przez około 5–10 min). Ponadto każda butelka przed pobraniem potrzebnej ilości wody powinna być nią przepłukana.

Bardzo ważne jest dokładne etykietowanie butelek, ponieważ pozwoli to uniknąć pomylenia próbek. W dużych komercyjnych laboratoriach naklejane są kody kreskowe, pod którymi kryją się dane próbki, tj. miejsce i data pobrania oraz pochodzenie. Czas pobrania próbki oraz jej temperatura to parametry oznaczane na miejscu, nie po dostarczeniu do laboratorium.

3. Metody analityczne

Są bezpośrednio związane z dyscypliną naukową, jaką jest chemia analityczna, i oznaczają sposób wykrywania lub oznaczania składu próbki. Grupa metod analitycznych opartych na jednej zasadzie fizycznej lub rodzaju aparatury pomiarowej tworzy technikę analityczną. Używając określenia „metoda oznaczania konkretnego analitu”, trzeba pamiętać, że jest to całość wieloetapowej procedury związanej z opisem nie tylko użytego urządzenia, ale również zastosowanych odczynników, krzywej wzorcowej, z procesem przygotowania próbki i wyrażania wyników [53].

Metody analityczne, ze względu na rodzaj stosowanych urządzeń, dzielone są na metody klasyczne i instrumentalne, a w obrębie każdej z tych grup wyróżnia się kolejne podgrupy [53].

3.1. Klasyczne metody analityczne

3.1.1. Metody wagowe

Polegają na ustaleniu masy danej próbki za pomocą wagi analitycznej (rys. 3.1a) lub precyzyjnej (rys. 3.1b). Wymagają jednak przestrzegania kilku ważnych zasad:

- Użycie wagi analitycznej jest uzasadnione tylko wtedy, gdy konieczne jest określenie masy próbki z dokładnością 0,0001 g.
- Nie wolno obciążać wagi powyżej dopuszczalnego maksymalnego obciążenia.

a)



b)

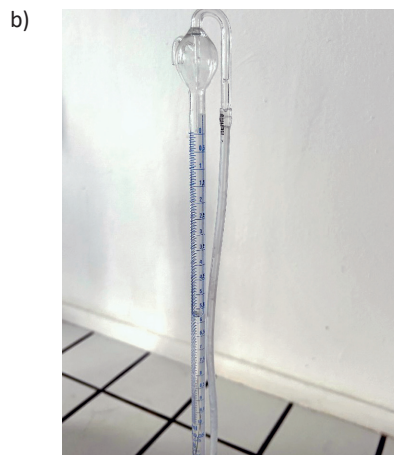


Rys. 3.1. Waga Radwag analityczna (a) i precyzyjna (b)

- Waga analityczna nie powinna być nigdy przesuwana, lecz zawsze ustawiana w odpowiednim miejscu i poziomowana.
- Jeżeli na wyświetlaczu wagi analitycznej nie wyświetlają się wyłącznie zera, przed przystąpieniem do ważenia próbek konieczne jest wyzerowanie urządzenia.
- Wszystko, co jest ważone na wadze analitycznej, powinno mieć temperaturę pokojową (ok. 20°C).
- Każdy ważony przedmiot powinien być umieszczany na wadze analitycznej wyłącznie za pomocą szczypic.

3.1.2. Metody miareczkowe

Polegają na kontrolowanym, powolnym dodawaniu z biurety (rys. 3.2a i b) roztworu mianowanego, czyli roztworu o dokładnie znanym stężeniu (titranta) do próbki zawierającej oznaczaną substancję. Ilość zużytego titranta pozwala określić stężenie danego składnika w badanej próbce. Przeliczenie takiej zależności odbywa się w sposób określony dla danego oznaczania i wynika z przebiegu reakcji zachodzącej podczas miareczkowania. W celu rozpoznania momentu, w którym została dodana ilość titranta równoważna chemicznie ilości składnika oznaczanego, czyli punktu równoważnikowego (pR), wprowadza się wskaźnik odpowiedni dla oznaczanego parametru jakości wody. Jest nim najczęściej substancja zmieniająca barwę w chwili zakończenia reakcji między mianowanym roztworem a oznaczaną substancją. Moment, w którym wskaźnik zmienia barwę, jest nazywany punktem końcowym miareczkowania (pK). Teoretycznie pK powinien pokrywać się z pR, jednak w praktyce różni się, a różnica jest określana jako błąd miareczkowania. Wartość błędu powinna być jak najmniejsza, nie większa niż 0,1%. Za minimalną dokładność odczytu objętości przyjmuje się 0,05 cm³, a najlepiej 0,01 cm³ [53]. Dlatego dużym ułatwieniem jest stosowanie biuret cyfrowych (rys. 3.2a) zamiast biuret szklanych (rys. 3.2b)



Rys. 3.2. Biureta cyfrowa Titrette Brand (a) i szklana (b)

3.2. Metody instrumentalne

3.2.1. Metody optyczne

Oparte są na oddziaływaniach między promieniowaniem elektromagnetycznym a badaną próbką (np. na rozpraszaniu lub załamaniu światła). Ich klasyfikacja nie jest stała, ale zmienia się zależnie od m.in. przyjętego parametru klasyfikacji. W niniejszym podrozdziale przedstawione zostaną głównie metody wykorzystywane w opisach oznaczania parametrów w z dalszej części skryptu.

3.2.1.1. Turbidymetria i nefelometria

Obie techniki analityczne służą do oznaczania małych ilości substancji tworzących związki trudno rozpuszczalne. Turbidymetria polega na pomiarze natężenia światła przepuszczonego przez zawiesinę. W nefelometrii wykorzystuje się efekt Tyndalla, polegający na pomiarze ilości światła rozproszonego przez mętny roztwór w kierunku prostopadłym do kierunku padania światła [53]. Urządzeniem umożliwiającym wykonanie tego pomiaru jest mętnościomierz (rys. 3.3) z kuetwą, przez którą przenika wiązka światła (rys. 3.4).



Rys. 3.3. Mętnościomierz laserowy TU5200



Rys. 3.4. Kuweta do mętnościomierza

W aparacie znajduje się system optyczny, który składa się z diody emitującej światło o długości fali ok. 860 nm, detektora 90° monitorującego światło rozproszone i zamykanej komory. Do komory wkładana jest kuetwa z badaną próbką, przez którą przepuszczana jest wiązka światła. Wynik pojawia się na ekranie i jest najczęściej podawany w jednostkach NTU (ang. *nephelometric turbidity unit*) lub FNU (ang. *formazin nephelometric unit*).

3.2.1.2. Spektrofotometria absorpcyjna (kolorymetria)

Bardzo ważna i najszerzej stosowana analiza instrumentalna oparta jest na selektywnej absorpcji promieniowania świetlnego przez roztwór badanej próbki. Ze względu na wykorzystywany zakres widma rozróżnia się spektrofotometrię w nadfiolecie

(ang. *ultra violet* – UV), w świetle widzialnym (ang. *visible* – VIS) i podczerwieni (ang. *infra red* – IR) [53].

Podstawę spektrofotometrii absorpcyjnej stanowią prawa Bouguera–Lamberta i Beera, zgodnie z którymi absorbancja jest proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej oraz grubości warstwy roztworu. Równocześnie absorbancja A równa się logarytmowi stosunku natężenia promieniowania padającego I_0 do natężenia promieniowania przepuszczanego I_t :

$$A = \lg I_0/I_t = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (3.1)$$

gdzie:

- ε – oznacza molowy współczynnik absorpcji i jest wartością stałą,
- l – grubość warstwy, cm,
- C – stężenie, mol/dm³.

Stosunek I_t/I_0 określaný jest jako transmitancja (wartość przepuszczalności) T i wskazuje, jaka część promieniowania zostaje przepuszczona przez roztwór. Wyrażana jest zazwyczaj w % [53].

$$T = I_t/I_0 \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Między absorbancją a transmitancją istnieje zależność [53]:

$$A = \lg 1/T = -\lg T \quad (3.3)$$

Aparaturą wykorzystywaną w tym procesie są spektrofotometry różniące się głównie pod względem zastosowanych rozwiązań technicznych, minimalnym zakresem długości fal. Przykładem jest spektrofotometr UV-VIS (rys. 3.5, 3.6), w przypadku którego zakres długości fal obejmuje promieniowanie ultrafioletowe i w świetle widzialnym.

Spektrofotometr mierzy, jaka ilość światła jest absorbowana przez próbkę. Próbkę w kuwecie (rys. 3.6), samą lub zabarwioną odpowiednimi odczynnikami, umieszcza się w komorze, w wózku na kuwety, a następnie ustawia się wyznaczone wcześniej maxi-



Rys. 3.5. Spektrofotometr UV-VIS 1280 Shimadzu



Rys. 3.6. Kuweta do spektrofotometru UV-VIS

мум absorpcji (długość fali w nanometrach, umożliwiającą osiągnięcie maksimum absorpcji przez dany związek). W aparacie światło zostaje rozproszone i trafia najpierw w postaci widma na szczelinę, a po przejściu kolejno przez nią i przez próbkę do detektora. Wynik otrzymuje się w postaci wartości absorbancji (ABS) [53]. Większość aparatów przystosowana jest do zapisania wykonanej krzywej wzorcowej (zależności absorbancji od stężenia wzorca) dla danego analitu, dzięki czemu wynik otrzymuje się w postaci nie tylko absorbancji, ale również funkcji stężenia, najczęściej w mg/dm^3 danego związku. Spektrofotometry UV-VIS emitują światło o długości fali z zakresu 190–1100 nm, a spektrofotometry UV światło o długości fali z zakresu 360–750 nm.

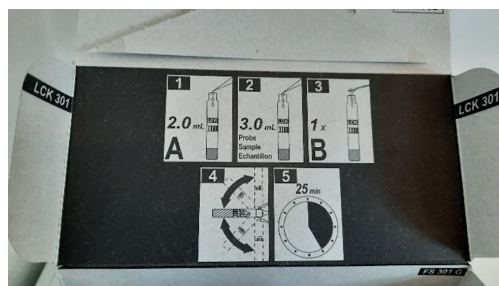
3.2.1.2.1. Metody testowe

Do kolorymetrycznego oznaczania wykorzystuje się pomiar absorbancji zabarwionych roztworów. Każde oznaczenie składa się z dwóch etapów: na pierwszym otrzymuje się barwny związek lub składnik, na drugim dokonuje się pomiaru absorpcji światła przechodzącego przez roztwór przygotowany na etapie pierwszym. Metody testowe są bardzo uproszczoną wersją analizy laboratoryjnej. Do ich wykonania potrzebny jest zestaw złożony z zakręcanej kuwety, która pasuje do odpowiedniego fotometru, i odczynników, które należy dodać według procedury zamieszczonej na opakowaniu zestawu (rys. 3.7a i b). Spektrofotometr, na podstawie kodu kreskowego umieszczonego na kuwecie, identyfikuje m.in. oznaczany parametr, zakres i datę ważności. Tego rodzaju metody wykorzystuje się często w miejscach, w których potrzebne jest szybkie wykonanie oznaczenia i nie ma zaplecza laboratoryjnego, odpowiedniego do przygotowania odczynników, a także wykwalifikowanych analityków do tworzenia krzywych wzorcowych oraz procedur analitycznych.

a)

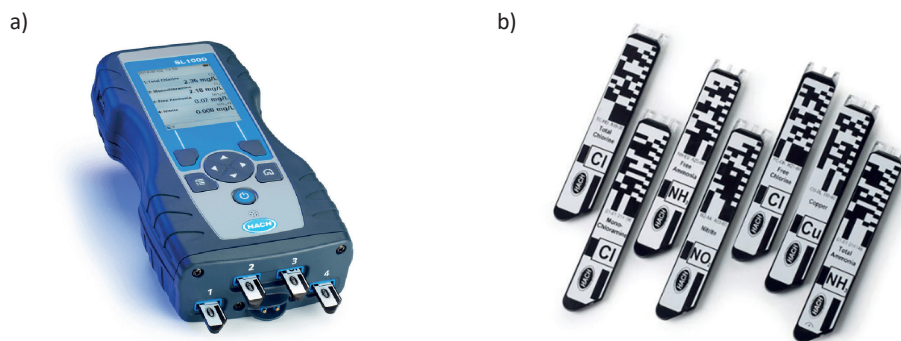


b)



Rys. 3.7. Test do oznaczania glinu: kuwety i odczynniki (a) oraz opis procedury (b)

Inna możliwa do zastosowania metoda testowa polega na umieszczeniu testów w formie klucza w przenośnym analizatorze (rys. 3.8a i b). Końcówki testów należy zanurzyć w badanej próbce i dokonać odczytu po pojawieniu się wyniku na wyświetlaczu urządzenia.



Rys. 3.8. Analizator SL1000 HACH (a) i testy-klucze Chemkey (b)

Testy paskowe (rys. 3.9) są mało dokładne, dlatego służą do jedynie orientacyjnego oszacowania poziomu związku w próbce. Stosuje się je we wstępnej, bardzo szybkiej oceny, np. po to, aby dobrać odpowiednią metodę lub zakres oznaczania bądź określić obecność czynnika przeszkadzającego w analizie. Pasek należy zanurzyć w badanej próbce i odczytać wynik z kolorowej skali umieszczonej na opakowaniu. Testy tego rodzaju są często przydatne w warunkach domowych, np. do oceny jakości wody w akwariach. Ich wygląd i zasada działania są podobne do wyglądu i zasady działania znanych, nowszych pasków pH.



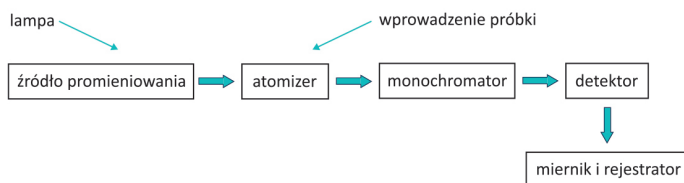
Rys. 3.9. Testy paskowe [15]

3.2.1.3. Fotometria płomienniowa

Zasada działania atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) oparta jest na absorpcji promieniowania o specyficznej długości fali przez wolne atomy pierwiastka (rys. 3.10). Roztwór badanej substancji w postaci rozpylonej (aerozolu) wprowadza się w sposób ciągły do płomienia. Natężenie promieniowania o charakterystycznej dla danego pierwiastka długości fali mierzy się za pomocą fotoogniwa lub fotokomórki i czułego galwanometru [53]

Źródłem promieniowania jest lampa przeznaczona do analizy konkretnego pierwiastka. Atomizer może mieć postać płomienia, iskry lub plazmy. W przypadku fotometrii płomienniowej jest to atomizer płomienny: po rozpyleniu analizowana próbka w postaci

mgły trafia do płomienia i dochodzi do atomizacji. Każdy pierwiastek, a ściślej jego para, emituje promieniowanie o charakterystycznej dla niego długości fali. W spektrometrze płomieniowym gazem utleniającym jest powietrze, a gazem palnym acetylen. Monochromator umożliwia wydzielenie promieniowania o długości fali zwanej linią rezonansową i przepuszcza ją do detektora. Stąd impuls trafia do rejestratora, który podaje wynik – najczęściej w postaci stężenia danego pierwiastka, odczytanego z przygotowanej wcześniej krzywej wzorcowej [41].



Rys. 3.10. Zasada działania pomiaru techniką ASA

3.2.1.4. Spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES)

Plazma jest stanem materii, w którym zjonizowany gaz oprócz obojętnych atomów zawiera także dostateczną ilość jonów dodatnich i elektronów. Charakterystyczna jest dla niej zdolność do przewodzenia prądu i czułość na pole magnetyczne.

Omaowana technika polega na wprowadzeniu do plazmy badanej substancji w postaci rozpylonej (aerozolu). W plazmie zachodzą kolejno: desolvatacja aerozolu, odparowanie cząstek soli, dysocjacja cząsteczek na atomy (atomizacja), wzbudzenie i jonizacja. Emitowane przez wzbudzone atomy i jony promieniowanie rozszczepia się w monochromatorze i mierzy intensywność wyselekcjonowanej linii. Sygnał elektryczny zostaje wzmocniony i po przetworzeniu odpowiada stężeniu analitu w próbce [53].

Stosując ten rodzaj spektrometrii, można wykryć ok. 70 pierwiastków. Do atomizacji i wzbudzenia wykorzystuje się fale radiowe o wysokiej częstotliwości, które umożliwiają wytworzenie plazmy o wysokiej temperaturze (ok. 7000 K). Dzięki plazmie związki chemiczne rozpadają się do atomów, a następnie ulegają wzbudzeniu, po czym emitują pochłoniętą energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego, charakterystycznego dla danego pierwiastka [41]. Połączenie tego typu aparatu z detektorem mas pozwala na dokładne oznaczanie zawartości poszczególnych pierwiastków na bardzo niskich poziomach detekcji.

3.2.2. Metody elektrochemiczne

3.2.2.1. Potencjometria

W tej najbardziej rozpowszechnionej spośród wszystkich technik elektrochemicznych wykorzystywana jest zależność między stężeniem (a dokładniej: aktywnością) oznaczanego jonu w roztworze a potencjałem elektrycznym odpowiedniej elektrody [53].

3.2.2.1.1. Pomiar pH

Dokonywany jest za pomocą pH-metru (rys. 3.11 i 3.12), z wykorzystaniem zależności potencjału elektrody od stężenia jonów wodorowych w roztworze. Wartość potencjału można wyznaczyć, mierząc siłę elektromotoryczną (SEM) ogniwa składającego się z elektrody (np. szklanej) i elektrody odniesienia o stałym potencjale [53].



Rys. 3.11. a) pH-metr, b) elektroda pH



Rys. 3.12. pH-metr przenośny [14]

3.2.2.1.2. Konduktometria

Polega na wykorzystaniu zależności przewodności elektrycznej roztworu od stężenia jonów w nim zawartych, co umożliwia wyznaczenie odwrotności oporu właściwego, zwanej przewodnością właściwą [53]. Do pomiarów konduktometrycznych stosuje się konduktometry i elektrody konduktometryczne (rys. 3.13 i 3.14).



Rys. 3.13. Miernik konduktometryczny



Rys. 3.14. Elektroda konduktometryczna [16]

3.2.4. Metody rozdziału

3.2.4.1. Chromatografia

Polega na rozdzielaniu badanej mieszaniny, a następnie detekcji poszczególnych składników. Badaną próbkę przepuszcza się przez kolumnę chromatograficzną, która wypełniona jest specjalnie dobraną fazą rozdzielającą, zwaną fazą stałą. Faza ruchoma, która przepływa przez fazę stacjonarną, umożliwia wymywanie zaadsorbowanych substancji zawartych w próbce. Separacja staje się możliwa, ponieważ substancje zatrzymywane są w fazie stacjonarnej w określonym czasie, właściwym tylko dla danej substancji. Czas wymywania składnika z kolumny nazywa się czasem retencji. Obecnie stosuje się szereg metod chromatograficznych, a najbardziej ogólny podział urządzeń związany jest z rodzajem fazy ruchomej. Jeżeli fazą tą jest ciecz (eluent), chromatografię określa się jako cieczeniową, a jeżeli gaz jako gazową [41].

Rodzajem chromatografii cieczeniowej jest chromatografia jonowa przeprowadzana z wykorzystaniem chromatografu jonowego (rys. 3.15). Umożliwia on oznaczenie m.in. nieorganicznych anionów (fluorków, chlorków, azotanów(III), bromków, azotanów(V), ortofosforanów, siarczanów(VI)) oraz kationów (litu, sodu, potasu, jonu amonowego, wapnia, magnezu). Chromatografia jonowa uważana jest za główną metodę analityczną do oznaczania tychże jonów w wodach i ściekach.



Rys. 3.15. Chromatograf jonowy AQUANION z podajnikiem próbek AS-DV

Analizy chromatograficzne bardzo szybko rozwijają się m.in. dzięki możliwości łączenia chromatografów z różnymi detektorami, najczęściej z detektorami mas, np. z GC-MS (chromatografem gazowym połączonym z detektorem mas) lub HPLC-MS-MS (chromatografem cieczeniowym sprzężonym z podwójnym detektorem masowym).

W niniejszym rozdziale omówione są tylko te spośród wielu metod instrumentalnych, które bezpośrednio wiążą się z analityką przedstawioną w dalszej części skryptu.

3.3. Szkło i materiały laboratoryjne

Ich dobór, podobnie jak dobór aparatury do prowadzenia analiz, odgrywa bardzo istotną rolę. Niektóre analizy wymagają bowiem zastosowania specyficznego szkła, np. borokrzemowego. Wybór innego mógłby prowadzić do uzyskania wyniku obciążonego dużym błędem lub uniemożliwić wykonanie oznaczenia.

Ze względu na precyzję, z jaką możliwe jest przeprowadzenie badania, szkła laboratoryjne dzielone są na miarowe (służące do precyzyjnego odmierzenia objętości) oraz pozostałe (służące do przechowywania próbek/odczynników).

3.3.1. Szkło miarowe

Umożliwia precyzyjne odmierzenie określonej objętości roztworu (kolby miarowe) lub zakresu objętości (cylinder miarowy i Nesslera, pipeta jedno- i wielowymiarowa, biurety, lej Imhoffa).

Kolba miarowa ze szlifem klasy A lub B wykonana jest z wysokiej jakości szkła, najczęściej borokrzemowego. Stosuje się ją w analizie chemicznej ilościowej do sporządzania roztworów mianowanych. Za pomocą jednej kreski na kolbie zaznaczony jest maksymalny poziom napełnienia. Mniejszy błąd wskazań objętości gwarantuje klasa A. Najczęściej szkło miarowe ma objętość: 50, 100, 200, 250, 500, 1000 i 2000 cm³. Na cylindrze miarowym naniesiona jest skala, pozwalająca na precyzyjne odmierzanie cieczy o objętościach: 10, 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 lub 2000 cm³.

Cylinder Nesslera najczęściej nie ma stopki, dlatego w czasie użytkowania musi być osadzony na statywie. Służy do wykonywania oznaczeń kolorymetrycznych, w których należy odmierzyć określoną ilość próbki, dodać odczynniki i dopełnić do wymaganej w danym badaniu objętości, najczęściej 25, 50 lub 100 cm³.

Na pipecie jednomiarowej znajduje się jedna kreska, kalibrowana na objętości: 5, 10, 20, 25 lub 40 cm³.

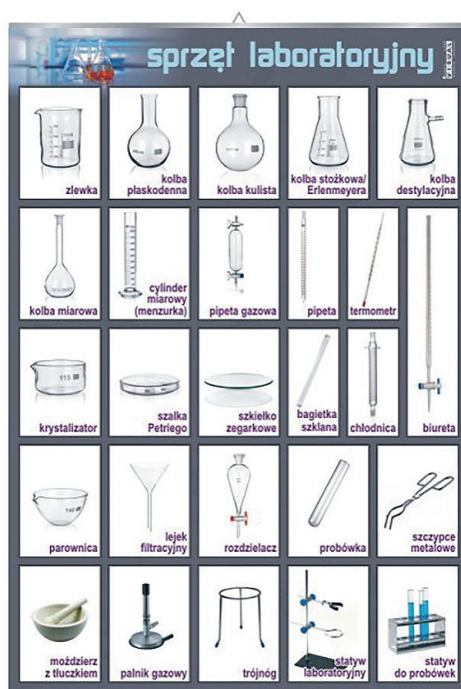
Na pipecie wielomiarowej naniesiona jest precyzyjnie skala, pozwalająca na precyzyjne odmierzanie objętości: 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10, 20 lub 25 cm³.

Biurety można podzielić na szklane i z tworzywa sztucznego oraz klasyczne i elektroniczne. Umożliwiają one wykonanie miareczkowania polegającego na kontrolowanym, powolnym dodawaniu roztworu i odczytaniu, z precyzyjnie naniesionej skali, dokładnie takiej ilości roztworu, jaka została dodana.

Lej Imhoffa jest szklanym lub plastikowym naczyniem laboratoryjnym w kształcie odwróconego stożka ze skalą objętości. Służy do objętościowego oznaczania ilości osadu ulegającego sedymentacji w ciekłej mieszaninie niejednorodnej.

3.3.2. Pozostałe szkło laboratoryjne

Wykorzystywane jest do przechowywania, wykonywania czynności przygotowawczych, analiz czy oznaczeń (umieszczanej skali brakuje dokładności, dlatego służy ono jedynie do orientacyjnego określenia objętości). W tej grupie szkła znajdują się m.in. kolby, parowniczk, eksykatory, krystalizatory, lejki, bagietki, parownice (rys. 3.16).



Rys. 3.16. Przykłady szkła i urządzeń stosowanych do przygotowania próbek [25]

W laboratorium oprócz szkła wykorzystywane są również statywy, stojaki, sączi, tygły, parowniczk i inne materiały oraz urządzenia służące do przygotowania lub przechowywania próbek wody (rys. 3.16).

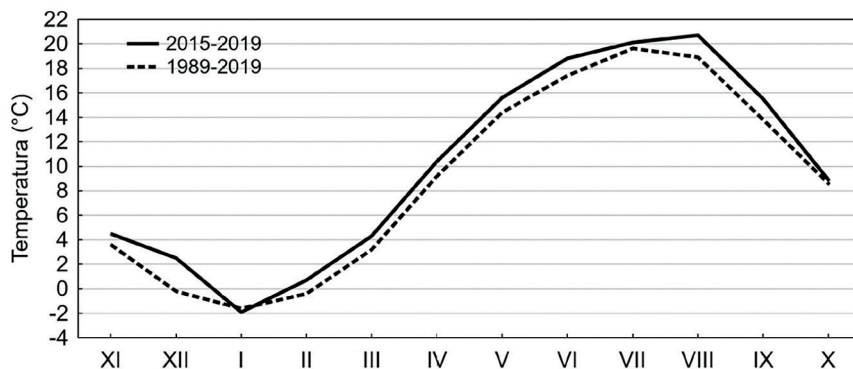
4. Analiza parametrów jakości wody

4.1. Temperatura wody

Fizyczny parametr analizy, którego wartość zależy od pochodzenia wody i od czasu jej kontaktu ze środowiskiem zewnętrznym. Pomiar temperatury odbywa się zawsze w miejscu poboru próbek wody ze względu na brak możliwości całkowitej termicznej izolacji próbki.

W przypadku wód podziemnych zmienność wartości temperatury jest niewielka i wynika z braku kontaktu wody z powietrzem atmosferycznym. Wody te najczęściej oddzielone są bowiem nieprzepuszczalną warstwą skalną, co skutkuje ich stałą temperaturą. Dla wód podziemnych w Polsce charakterystyczna jest wartość mieszcząca się w zakresie 8,2–18,7°C, zależna przede wszystkim od rodzaju środowiska geochemicznego i przepuszczalności gruntu.

Cechą wód powierzchniowych, czyli wód mających kontakt z powietrzem atmosferycznym, jest duża zmienność temperatury w ciągu roku wynikająca ze zmienności temperatury otoczenia (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Zmienność średniej temperatury wody na przykładzie rzeki nizinnej [40]

Generalnie temperatura powierzchniowych wód płynących nie obniża się poniżej 0°C z powodu ciągłego ruchu wody. Wody stojące (np. jeziora) charakteryzuje obniżenie temperatury poniżej 0°C przy powierzchni. Ich zamarzanie wynika z braku przepływu wody i jej chłodzenia powietrzem o temperaturze znacznie niższej niż temperatura wody.

W przypadku wód powierzchniowych obserwuje się również zmienność temperatury w ciągu doby, co jest związane ze zmianą temperatury otoczenia. Dodatkowo temperatura wody zmniejsza się wraz ze zwiększającą się głębokością jej zalegania.

4.1.1. Pomiar temperatury

ZAKRES OZNACZANIA

Pomiar temperatury w wodzie i ściekach.

ZASADA OZNACZANIA

Pomiar temperatury w miejscu pobierania próbki, najczęściej za pomocą termometru elektronicznego z sondą.

WYKONANIE POMIARU

Po pobraniu próbki termometr natychmiast zanurzyć w wodzie i po upływie 3 min odczytać temperaturę, nie wyjmując sondy z wody.

KALIBRACJA

Zgodnie z instrukcją obsługi termometru, przez porównanie z termometrem wzorcowym.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

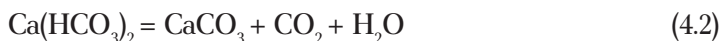
W skali Celsjusza, z dokładnością do 0,1°C.

4.2. Mętność wody

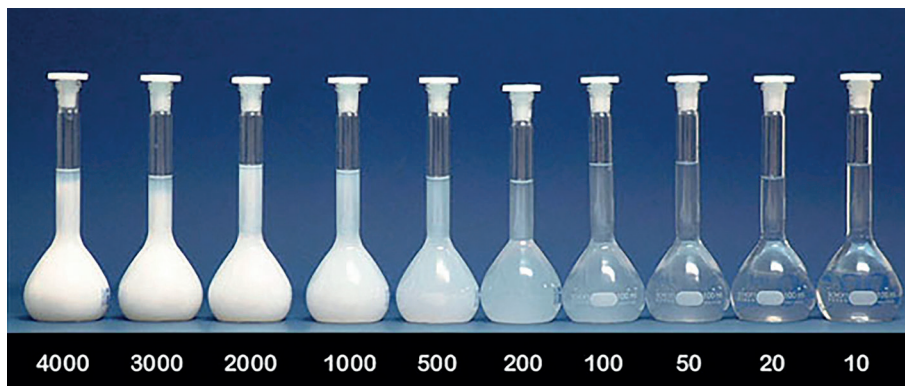
Cecha fizyczna wody, która określa zawartość substancji nierozpuszczonych lub kolidów. Inaczej nazywana jest przezroczystością, definiowaną jako możliwość przenikania światła przez wodę. Skutkiem obecności cząstek stałych lub koloidalnych jest rozproszenie światła. Mętność wody może więc być wywołana obecnością cząstek organicznych lub nieorganicznych, najczęściej glinki, krzemionki i substancji humusowych.

Najczęstszą cechą wód podziemnych jest bardzo mała mętność naturalna (wynikająca z filtracji przez ośrodek skalno-gruntowy i obecności ditlenku węgla, czyli zakwaszenia wody), a tym samym zwiększona rozpuszczalność substancji w wodzie. W przypadku wód podziemnych obserwuje się ich zmętnienie w wyniku dłuższego kontaktu z powietrzem/tlenem, czego powodem jest utlenianie związków żelaza oraz wytrącanie węglanu wapnia wywołane dyfuzją ditlenku węgla do powietrza (4.1)–(4.2).





Mętność wód powierzchniowych mieści się w bardzo szerokim zakresie. Na ogół nie przekracza 20 NTU, choć zdarzają się rzeki o mętności powyżej 1000 NTU. Wzrost wartości tego parametru powoduje znaczne ograniczenie przenikania światła przez wodę i zmniejszenie jej przezroczystości (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Skala mętności wody [10]

W przypadku wód naturalnych mętność powoduje zmniejszenie ilości światła przenikającego w głąb do występujących w nich roślin, co w konsekwencji może prowadzić do ograniczenia przebiegu fotosyntezy lub całkowitego jej zahamowania. Zwiększona mętność wody, a zwłaszcza zawiesiny w niej zawarte, stanowią ponadto nośnik wielu zanieczyszczeń, które są adsorbowane na powierzchni cząstek. Dotyczy to adsorpcji metali ciężkich i mikroorganizmów [52], a także zanieczyszczeń organicznych, np. pestycydów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [58].

Zwiększona mętność wód naturalnych może więc zaburzać przebieg procesów samooczyszczania wód płynących ze względu na zaburzone przenikanie światła. W wodach stojących dochodzi niekiedy do sedymentacji cząstek i zalegania na dnie zbiorników. Powstałe w ten sposób osady mogą stanowić depozyt zanieczyszczeń uwalnianych w wyniku mieszania wody (stratyfikacji zimowej i letniej wód jezior).

Obecność dużej ilości cząstek zawieszonych w wodzie wpływa również na przebieg procesów jednostkowych jej oczyszczania, np. ograniczając działanie stosowanych utleniaczy, wymuszając zwiększenie dawek stosowanych reagentów.

4.2.1. Pomiar mętności

OZNACZANIE

Na podstawie normy: PN-EN ISO 7027:2003.

ZAKRES OZNACZANIA

Mętność w wodzie i ściekach.

ZASADA OZNACZANIA

Pomiar mętności polega na wykorzystaniu wiązki światła w celu stwierdzenia ilościowej obecności cząstek stałych w próbce wody lub ścieków. Określana jest wiązka światła padającego. Materiał obecny w wodzie powoduje rozproszenie tejże wiązki, a światło rozproszone jest wykrywane i określane ilościowo w odniesieniu do identyfikowalnego wzorca kalibracji. Im większa ilość cząstek stałych zawarta jest w próbce, tym bardziej rozproszona jest wiązka światła padającego i w rezultacie wyższa mętność.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek szklanych lub wykonanych z tworzywa. Jeśli próbka nie może być poddana analizie bezpośrednio po pobraniu, powinna być przechowywana w temp. 2–5°C. Oznaczenie należy jednak wykonać przed upływem 4 h od momentu pobrania.

Przed wykonaniem pomiaru zawartość butelki wymieszać. Dobrą praktyką jest oznaczanie mętności jako pierwszego parametru, jeśli z danej próbki ma być wykonanych kilka analiz.

WYKONANIE OZNACZENIA

Kuwetę odpowiednią dla danego mętnościomierza napełnić wodą do kreski, zamieszać, włożyć do aparatu i odczytać wynik.

KALIBRACJA

Zgodnie z instrukcją wyświetlaną na mętnościomierzu. Do mętnościomierza dołączone są zazwyczaj wzorce o stężeniach, np.: 0,1, 1,0, 10, 20, 100, 600, 1000 NTU. Na wyświetlaczu pojawi się informacja, jaki wzorzec należy wstawić, i aparat przeprowadzi kalibrację. Odczyt mętności polega na porównaniu próbki z krzywą wzorcową.

Wzorce można sporządzić samodzielnie, zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W jednostkach NTU.

4.3. Intensywność barwy

Cecha optyczna określająca stężenie barwnych substancji organicznych i nieorganicznych obecnych w wodzie. Woda pozbawiona zanieczyszczeń i domieszek jest wprawdzie bezbarwna, ale wody naturalne zawierają substancje powodujące ich zabarwienie,

najczęściej zielonożółte lub niebieskie. Obecność barwnych substancji specyficznych może wywołać barwę rdzawą, brązową czy siną, a jej intensywność zależy od stężenia tych substancji.

Dokonując oceny intensywności barwy, określa się barwę rzeczywistą, którą oznacza się w przesączonej próbce wody. Barwa rzeczywista wywołana jest przez substancje rozpuszczone lub koloidalne obecne w wodzie.

W próbie niesączonej możliwa jest jedynie ocena barwy pozornej, a na jej intensywność największy wpływ mają cząstki zawieszone i/lub mikroorganizmy. Pozorna barwa jest powodowana np. przez dominujący gatunek glonów, zwłaszcza w okresie ich intensywnego rozwoju: zielenice wywołują zieloną barwę, sinice – brunatno-szarą, okrzemki – brązową. Barwę rzeczywistą określa się, porównując przesączoną próbkę ze skalą platynowo-kobaltową (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Skala intensywności barwy [24]

Za barwę wód podziemnych najczęściej odpowiedzialne są obecne w nich związki żelaza i manganu, a wód powierzchniowych – substancje humusowe. W ciągu roku wartość tego parametru charakteryzuje się większą zmiennością w przypadku wód powierzchniowych. W Polsce mieści się ona w zakresie 6–147 mgPt/dm³[45].

4.3.1. Metody oznaczania

OZNACZANIE

Za pomocą przyrządów optycznych do pomiaru absorbancji przy długości fali wynoszącej 410 nm, metodą C na podstawie normy: EN-ISO 7887:2011.

DEFINICJE

Barwa pozorna wody – barwa wywołana przez substancje rozpuszczone i nierozpuszczone zawiesiny, oznaczana w pierwotnej próbce wody bez sączenia.

Barwa rzeczywista wody – barwa powodowana tylko przez substancje rozpuszczone i koloidalne, oznaczana po sączeniu próbki wody przez filtr membranowy o porach wielkości 0,45 μm .

ZASADA OZNACZANIA

Intensywność żółtobrazowej barwy próbki oznacza się przez pomiar współczynnika absorpcji przy długości fali wynoszącej 410 nm. Barwę w jednostkach mgPt/dm^3 uzyskuje się w wyniku porównania ze współczynnikiem absorpcji właściwej roztworu wzorcowego przy takiej samej długości fali.

POBIERANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa, o objętości nie mniejszej niż 100 cm^3 i oznaczyć je możliwie najszybciej od momentu pobierania. Jeśli przechowywanie jest nieuniknione, próbki powinno się umieścić w ciemnym miejscu w temp. $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

WYKONANIE OZNACZENIA

Próbkę przesączyć przez filtr membranowy o porach wielkości 0,45 μm i pozostawić do osiągnięcia temperatury pokojowej. Absorbancję zmierzyć przy długość fali wynoszącej 410 nm, a stężenie odczytać w mgPt/dm^3 , w przeliczeniu według $k \times \text{Abs } 410 \text{ nm}$, po wcześniejszym wyznaczeniu współczynnika k dla konkretnego spektrofotometru.

ODCZYNNIKI

PODSTAWOWY ROZTWÓR WZORCOWY, ODPOWIADAJĄCY 500 mgPt/dm³

Przygotowanie: rozpuścić 1,245 g sześciochloroplatynianu(IV) potasu i 1,00 g hydratu chlorku kobaltu(II) w ok. 500 cm^3 wody, dodać 100 cm^3 kwasu chlorowodorowego i uzupełnić wodą do kreski. Roztwór przechowywany w ciemnym miejscu, w temp. $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ jest ważny co najmniej 3 lata.

ROZTWÓR WZORCOWY, ODPOWIADAJĄCY 100 mgPt/dm³

Przygotowanie: do kolby pomiarowej o objętości 100 cm^3 dodać 20 cm^3 podstawowego roztworu wzorcowego i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przechowywany w ciemnym miejscu, w temp. $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ jest ważny co najmniej 1 miesiąc.

OZNACZANIE ABSORPCJI WŁAŚCIWEJ ROZTWORU WZORCOWEGO

Zmierzyć absorbancję roztworu wzorcowego 100 mgPt/dm³ przy długości fali wynoszącej 410 nm [A_{410}] wobec wody destylowanej w kuwecie odniesienia, a następnie obliczyć współczynnik absorpcji właściwej [a] roztworu wzorcowego, stosując równanie:

$$a = A_{410}/100d \text{ [dm}^3/\text{mm} \cdot \text{mgPt]}$$

gdzie:

- A_{410} – absorbancja roztworu wzorcowego,
- 100 – barwa roztworu wzorcowego, mgPt/dm³,
- d – długość drogi optycznej, mm.

OBLICZANIE INTENSYWNOŚCI BARWY

Obliczyć barwę rzeczywistą próbki C, wyrazić w mgPt/dm³, stosując równanie:

$$C = A_{410}/a \cdot d \tag{4.3}$$

gdzie:

- A_{410} – absorbancja próbki przy $\lambda 410$,
- a – współczynnik absorpcji właściwej roztworu wzorcowego, dm³/mm · mgPt,
- d – długość drogi optycznej, mm.

Następnie wyznaczyć $k = 1/a \cdot d$, zapisując jako współczynnik równania w spektrofotometrze lub – jeśli nie ma takiej możliwości – mnożąc wynik absorbancji przez k .

4.4. Zapach

Ocena zapachu jako jednej z cech fizycznych wody wymaga określenia jego źródła pochodzenia oraz intensywności. Wody naturalne mogą mieć zapach roślinny, gnilny lub specyficzny.

Zapachy roślinne identyfikowane w wodach naturalnych to: ziemisty, torfowy, kwiatowy lub trawiasty [26]. Ich niewielką intensywność uznaje się za dopuszczalną, w przeciwieństwie do zapachu gnilnego czy specyficznego niezależnie od jego natężenia, ponieważ świadczy o obecności w wodzie zanieczyszczeń szkodliwych lub niebezpiecznych. Zapach gnilny może być spowodowany brakiem wystarczającej ilości tlenu, a w konsekwencji procesami rozkładu chemicznego/biochemicznego substancji lub cząstek zawartych w wodzie. Zapach specyficzny wywołany jest przez substancje o charakterystycznym zapachu, np. fenole czy siarkowodór, które powinny zostać usunięte z wody przed jej wykorzystaniem.

Poza rodzajem zapachu określa się czasami jego intensywność, przyporządkowując jej wartość odpowiadającą określonej intensywności: 0 – brak zapachu, 1 – zapach bardzo słaby, 2 – zapach słaby, 3 – zapach wyraźny, 4 – zapach silny, 5 – zapach bardzo silny.

W wodzie przeznaczonej do spożycia nie oznacza się intensywności zapachu, a jedynie określa się, czy jest akceptowalny dla konsumenta [46]. W wyniku procesów oczyszczania zapach wody może ulec zmianie, co bezpośrednio związane jest ze stosowanymi procesami jednostkowymi jej oczyszczania. Największy wpływ ma dezynfekcja, a w szczególności chlorowanie.

4.5. Smak

Ta kolejna fizyczna właściwość wody jest bezpośrednio związana z jej składem chemicznym. Na smak wody, podobnie jak na zapach, ma wpływ temperatura, a w szczególności jej wzrost, ponieważ powoduje lepszą rozpuszczalność substancji w wodzie i zwiększa poziom uwalniania lotnych substancji organicznych. O smaku wody współdecyduje także ilość i rodzaj gazów w niej rozpuszczonych, a głównie tlenu i ditlenku węgla, stosowanego do poprawy smaku, np. wód gazowanych. Obecność tlenu w wodzie powoduje zwiększenie wrażenia jej świeżości.

Do najczęściej identyfikowanych smaków wody zalicza się: słony, gorzki, kwaśny, alkaliczny [27]. Czasami również określa się posmak, jaki pozostawia woda po spożyciu, np. chlorowy czy metaliczny, a jest on wywołany substancjami zawartymi w wodzie.

4.5.1. Oznaczenie zapachu i smaku wody

OZNACZANIE

Na podstawie normy: PN-C-04557:1972.

ZAKRES OZNACZANIA

Zapach i smak.

ZASADA OZNACZANIA

Organoleptycznie, za pomocą zmysłu powonienia i smaku.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Butelkę całkowicie wypełnić próbką. Oznaczenie wykonać bezpośrednio po pobraniu, a jeżeli nie jest to możliwe, próbkę przechowywać w temp. $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, ale nie dłużej niż 24 h. W przypadku analizy smaku próbka musi być wolna od niebezpiecznych zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych. Z tego względu analizie poddawane są tylko próbki wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

WYKONANIE OZNACZENIA

ZAPACH

Do kolby stożkowej ze szlifem o pojemności 250 cm³ odmierzyć 100 cm³ badanej próbki. Kolbę zamknąć korkiem, energicznie, kilkakrotnie wstrząsając, otworzyć korek i natychmiast powąchać. Określić zapach, a jeśli próbka zostanie oceniona jako wolna od jakiegokolwiek zapachu, oznaczyć ją – zgodnie ze skalą intensywności zapachu – za pomocą 0.

Skala intensywności zapachu: 0 – brak zapachu, 1 – zapach bardzo słaby, 2 – zapach słaby, 3 – zapach wyraźny, 4 – zapach silny, 5 – zapach bardzo silny.

Oznaczenia rodzaju zapachu: R – roślinny, rzeczny, Z – ziemisty, S – specyficzny, m.in. zapach chloru, nafty.

SMAK

Do zlewki o pojemności 50 cm³ odmierzyć ok. 20 cm³ badanej próbki. Następnie nabrać wody do ust i trzymać przez ok. 30 s, aby określić, czy ma smak, po czym wypłuć. Określić smak, a jeśli próbka zostanie oceniona jako wolna od jakiegokolwiek smaku, oznaczyć – zgodnie ze skalą intensywności smaku – za pomocą 0.

Skala intensywności smaku: 1 – bardzo słabo wyczuwalny, 2 – słabo wyczuwalny, 3 – średnio wyczuwalny, 4 – mocno wyczuwalny, 5 – bardzo mocno wyczuwalny.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zapach, np. 1S (chloru), 3R, smak, np. 1.

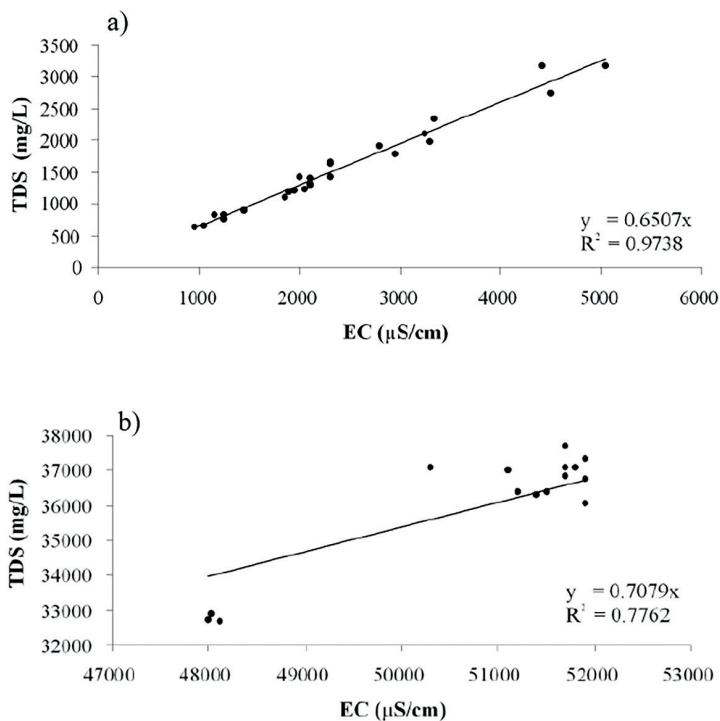
4.6. Przewodność właściwa (inaczej: przewodność elektrolityczna, przewodność elektryczna – EC) wody

Określa w sposób pośredni poziom mineralizacji wody, a więc zawartość soli mineralnych. Pośrednio służy więc do określenia zasolenia, zawartości substancji rozpuszczonych lub siły jonowej. O wartości tego parametru nie decydują obecne w wodzie substancje organiczne i krzemionka, ponieważ nie przewodzą prądu elektrycznego.

Ze względu na większą zawartość jonów przewodność wód podziemnych jest większa niż przewodność wód powierzchniowych i wzrasta wraz z głębokością ich zalegania, co wynika z rozpuszczania skał, z którymi woda ma kontakt. W Polsce wody podziemne charakteryzują się przewodnością właściwą w zakresie 86–2937 μS/cm. Duże wartości przewodności stwierdzane dla wód powierzchniowych świadczą o jej zanieczyszczeniu, np. w wyniku zrzutu wód kopalnianych (słonnych) [45].

Przewodność właściwa (EC) jest proporcjonalna do całkowitej zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie (ang. *total dissolved solids* – TDS). Zależność ta jest liniowa jednak tylko w przypadku słodkich wód naturalnych, a więc charakteryzujących się wartościami przewodności do 5000 μS/cm (rys. 4.4a), natomiast w przy-

padku solanek i wód słonych ma charakter logarytmiczny (rys. 4.4b) [49]. Wartości EC charakterystyczne dla różnych rodzajów wód oraz współczynnik ilorazu EC do TDS podane są w tabeli 4.1.



Rys. 4.4. Zależność między przewodnością właściwą (EC) a całkowitą zawartością substancji rozpuszczonych (TDS) w wodzie słodkiej (a) i w solankach (b) [49]

Tabela 4.1. Wartości EC i EC/TDS w przypadku różnych rodzajów wód

EC w temp. 25°C	TDS/EC
Woda do nawadniania	0,55–0,75
Woda naturalna 500–3000 µS/cm	0,55–0,75
Woda destylowana 1–10 µS/cm	0,5
Wody słodkie 300–800 µS/cm	0,55
Wody morskie 45 000–60 000 µS/cm	0,7
Solanka 65 000–85 000 µS/cm	0,75

Źródło: [49].

4.6.1. Oznaczenie przewodności właściwej

OZNACZANIE

Na podstawie normy: PN-EN 27888:1999.

ZAKRES OZNACZANIA

Przewodność elektryczna właściwa w wodzie i ściekach.

ZASADA OZNACZANIA

Pomiar oporu właściwego roztworu w określonej temperaturze (25°C), wykonany z wykorzystaniem prądu. Narzędziem stosowanym w tym celu jest konduktometr z elektrodą konduktometryczną do pomiaru przewodności.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności nie mniejszej niż 100 cm³ i niezwłocznie wykonać oznaczenie. Wynik oznaczenia zależy wprawdzie od temperatury próbki, wpływ ten jest jednak eliminowany przez kompensator wbudowany w konduktometr. W przypadku jego braku próbkę należy doprowadzić do temp. 25°C lub wykonać przeliczenia zgodnie z instrukcją konduktometru.

WYKONANIE POMIARU

Uruchomić konduktometr zgodnie z instrukcją obsługi. Do zlewki o pojemności nie mniejszej niż 50 cm³ nalać taką ilość badanej próbki, aby elektroda swobodnie się zanurzyła, a następnie umieścić elektrodę w zlewce. W miarę możliwości zlewka powinna być wykonana z tworzywa, a nie ze szkła. Pomiar wykonać zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia, a po jego zakończeniu elektrodę opłukać wodą destylowaną i osuszyć.

ODCZYNNIKI

ROZTWÓR KALIBRACYJNY O PRZEWODNOŚCI 1410 μ S/cm.

KALIBRACJA

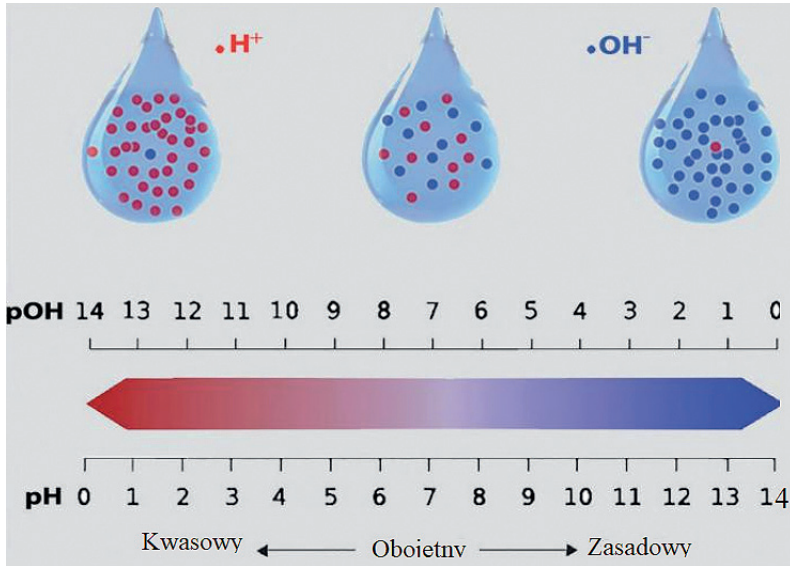
Zgodnie z instrukcją kalibracji konduktometru.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

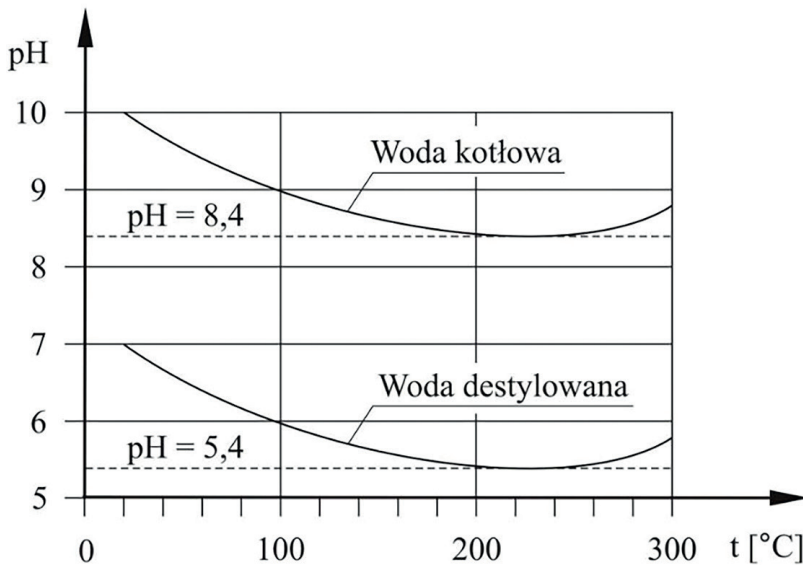
W zaokrągleniu do 1 μ S/cm.

4.7. Odczyn wody (pH)

Określa aktywność jonów H^+ wyrażoną w mol/dm^3 . Ze względu na bardzo małe wartości (w przypadku wody $[H^+] = 10^{-7} mol/dm^3$) w analizie jakości wody stosowany jest wykładnik stężenia jonów wodorowych pH [9]. Wartość pH definiuje się jako ujemny



Rys. 4.5. Odczyn wody i odpowiednie wartości pH [52]

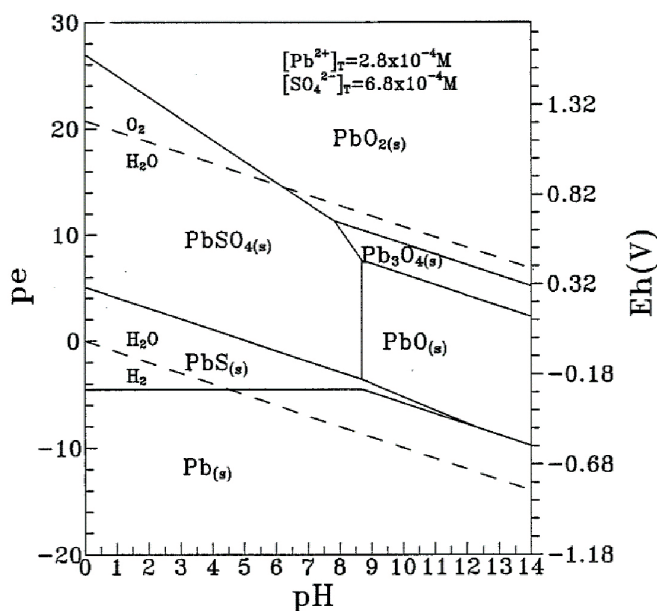


Rys. 4.6. Wpływ temperatury wody na wartość pH

logarytm ze stężenia jonów wodorowych. Mieści się ona w zakresie 1–14 i świadczy o odczynie wody, który może być kwasowy, obojętny lub zasadowy (alkaliczny) (rys. 4.5).

Wartość pH zależy od temperatury wody (zmienia się stała dysocjacji) i poziomu jej zanieczyszczenia (rys. 4.6). Wzrost temperatury wody, w zakresie charakterystycznym dla wód naturalnych, powoduje obniżenie wartości pH. Dlatego pomiar tego parametru jest kompensowany do wartości zmierzonej w temp. 20°C.

Wartość pH powinna być mierzona w miejscu poboru próbki wody. Poziom kwasowości jest istotny, ponieważ decyduje o rozpuszczalności substancji zawartych w wodzie – w przypadku większości zanieczyszczeń organicznych maleje wraz ze zmniejszeniem wartości pH. Wartość tego parametru decyduje również o formie występowania w wodzie metali ciężkich. Na rysunku 4.7 przedstawiony jest wpływ wartości pH i potencjału Eh na formę występowania ołowiu. Wynika z niego, że metal ten w postaci trudno rozpuszczalnych związków występuje w środowisku zasadowym, które sprzyja usuwaniu metali ciężkich. Wraz z obniżaniem pH zwiększa się rozpuszczalność metali ciężkich i zwiększa się ich toksyczność [52].



Rys. 4.7. Wpływ wartości pH i Eh na formę występowania ołowiu [3]

Wartość pH wody w danym ekosystemie wodnym determinuje również rodzaj zasiedlających go organizmów. Zwierzęta i rośliny bytują w środowisku o określonym zakresie wartości tego parametru, a tolerancja większości organizmów wodnych na jego zmiany jest niewielka. Niska wartość pH może spowodować zmniejszenie liczby jaj rybich lub obniżenie liczebności planktonu.

4.7.1. Pomiar wartości pH

OZNACZANIE

Na podstawie normy: PN-EN ISO 10523:2012.

ZAKRES OZNACZANIA

1–14 w wodzie i ściekach.

ZASADA OZNACZANIA

Pomiar siły elektromotorycznej ogniwa w układzie roztwór badany-elektroda pomiarowa.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności nie mniejszej niż 100 cm³ i niezwłocznie wykonać oznaczenie. Wynik oznaczenia zależy wprawdzie od temperatury próbki, wpływ ten jest jednak eliminowany przez kompensator wbudowany w pH-metr. W przypadku braku kompensatora temperatury próbkę należy doprowadzić do temp. 20°C lub wykonać przeliczenia zgodnie z instrukcją pH-metru.

WYKONANIE OZNACZENIA

Uruchomić pH-metr zgodnie z instrukcją obsługi, a następnie wyjąć elektrodę z roztworu KCl, opłukać wodą destylowaną i delikatnie osuszyć bibułą. Badaną próbkę przenieść do zlewki o pojemności minimum 50 cm³ i umieścić na mieszadle magnetycznym, włożyć mieszadło i uruchomić mieszanie próbki. Ostrożnie zanurzyć elektrodę, a pomiar wykonać zgodnie z instrukcją urządzenia. Elektrodę ponownie opłukać wodą destylowaną i umieścić w roztworze KCl. Należy pamiętać, że elektroda nie powinna pozostawać sucha.

ODCZYNNIKI

CHLOREK POTASU (KCl) – roztwór o stężeniu 3 mol/dm³.

ROZTWORY BUFOROWE – zaleca się stosownie gotowych buforów i przestrzeganie zasad podanych w instrukcji fabrycznej. Dostępne są bufony o następujących wartościach: 4,01, 7,00, 9,00 lub 9,21, 10,01. Wybór buforów dostosować do wymagań zawartych w instrukcji obsługi pH-metru.

KALIBRACJA

Kalibrację pH-metru przeprowadzić zgodnie z instrukcją, każdorazowo, gdy pomiar kontrolny wykaże odchylenie wartości pH o więcej niż 0,5. Elektrodę przechowywać w nasyconym roztworze KCl.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Pomiar wykonać minimum trzykrotnie i uśrednić. Wynik podać w zaokrągleniu do 0,1.

4.7.2. Przykłady obliczeniowe**Przykład 1**

Jakie jest pH roztworu 0,1-molowego kwasu solnego? Należy przyjąć całkowitą dysocjację kwasu solnego.

ROZWIĄZANIE:

$$\text{HCl} = [\text{H}^+] = 0,1 \text{ gramjon/dm}^3 \text{ (co wynika z całkowitej dysocjacji kwasu solnego)}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 0,1 = -(-1) = 1$$

Przykład 2

Który z roztworów jest bardziej alkaliczny:

- a) roztwór o stężeniu $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-8}$
- b) o stężeniu $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-7}$?

ROZWIĄZANIE:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{Ad a) } \text{pH} = -\log 3 \cdot 10^{-8} = -(\log 3 + \log 10^{-8}) = -(0,47 + (-8)) = 7,53$$

$$\text{Ad b) } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-7}} = 5 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-8} = -(\log 5 + \log 10^{-8}) = -(0,70 + (-8)) = 7,30$$

ODPOWIEDŹ: Bardziej alkaliczny jest roztwór a).

4.8. Zasadowość

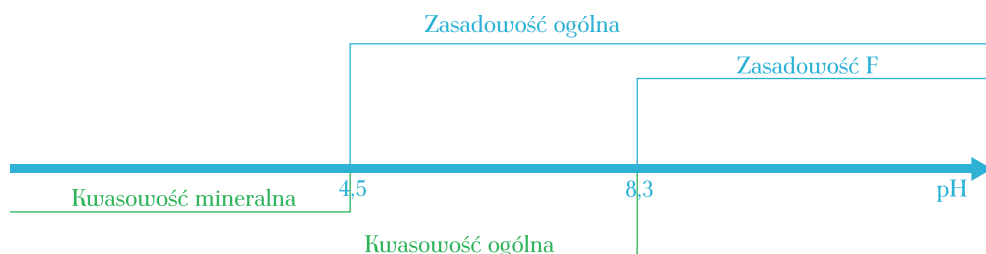
Jest to zdolność wody do neutralizacji silnych kwasów mineralnych, spowodowana obecnością wodorowęglanów (HCO_3^-), węglanów (CO_3^{2-}) i wodorotlenków (OH^-) lub

mieszany dwóch z tych jonów. Wyjątek stanowi jednocześnie występowanie wodorowęglanów i wodorotlenków, ponieważ reagują one ze sobą:



Zasadowość wody wywołana jest najczęściej przez wodorowęglany wapnia, wodorowęglany magnezu i wodorowęglany żelaza. Obecność wodorowęglanów sodu lub potasu powoduje zasadowość alkaliczną.

Gdy wartość pH jest większa niż 8,3, wodę cechuje zasadowość F, natomiast gdy jest mniejsza – jedynie zasadowość ogólna (rys. 4.8). Poniżej $\text{pH} = 4,5$ woda nie ma odczynu zasadowego, lecz kwasowy.



Rys. 4.8. Wartości pH przy których woda jest zasadowa lub kwasowa

Naturalna zasadowość wody jest swoistym buforem ochronnym w ekosystemach wodnych, ponieważ chroni zamieszkujące je organizmy przed nagłym i znacznym zakwaszeniem ich środowiska życia. Uznaje się, że w celu ochrony ryb w środowisku wodnym konieczna jest minimalna zasadowość wynosząca $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ [52].

Zasadowość wody odgrywa równie ważną rolę w neutralizacji ścieków wprowadzanych do wód naturalnych, zwłaszcza tych o odczynie kwasowym. Jest również bardzo ważnym parametrem technologicznym, decydującym o przebiegu i skuteczności niektórych procesów oczyszczania wody, np. koagulacji.

W zależności od wartości zasadowości ogólnej (M) i F oraz ich wzajemnych relacji można wyznaczyć zawartość w wodzie jonów HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- :

- Przy zasadowości $F = 0$ w wodzie obecne są jedynie jony wodorowęglanowe, a ich stężenie jest równe zasadowości M.
- Przy zasadowości $F \neq 0$ i $2F < M$ w wodzie obecne są jony węglanowe i wodorowęglanowe w ilości $[\text{HCO}_3^-] = M - 2F$ i $[\text{CO}_3^{2-}] = 2F$.
- Przy zasadowości $F \neq 0$ i $2F = M$ w wodzie obecne są tylko węglany, których stężenie wynosi $[\text{CO}_3^{2-}] = 2F = M$.
- Przy zasadowości $F \neq 0$ i $2F > M$ w wodzie obecne są węglany i wodorotlenki, których stężenie można wyznaczyć z zależności $[\text{OH}^-] = 2F - M$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 2(M - F)$.

4.8.1. Metody analityczne pomiaru zasadowości wody

4.8.1.1. Oznaczanie zasadowości wobec fenoloftaleiny

Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny na podstawie normy: PN-ISO 9963-1:2001.

Metodę stosuje się w analizie wód naturalnych, wód oczyszczonych oraz ścieków. W przeprowadzeniu badania przeszkadzać może obecność zawiesin, głównie w formie węglanu. Wpływ przeszkadzających czynników można zmniejszyć, przesączając próbkę przed miareczkowaniem.

ZAKRES OZNACZANIA

0,4–20 mmol/dm³, w przypadku większych wartości stężeń zastosować mniejszą próbkę analityczną.

ZASADA OZNACZANIA

Próbkę miareczkować mianowanym roztworem kwasu do ustalonego punktu końcowego przy wartości pH 8,3. Punkt ten odpowiada w przybliżeniu równoważnym stężeniom węglanów i ditlenku węgla oraz pozwala na oznaczenie zasadowości wobec fenoloftaleiny.

POBIERANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności nie mniejszej niż 250 cm³. Większość próbek w czasie przechowywania nie ulega większym zmianom. Najlepiej jednak wykonać oznaczenie w jak najkrótszym czasie od momentu pobrania, a w przypadku braku takiej możliwości przechowywać próbkę w chłodnym miejscu.

Pozostały chlor, obecny w wodzie, usunąć przez dodanie do 100 cm³ kilku kropli roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³.

WYKONANIE OZNACZENIA ZASADOWOŚCI WOBEC FENOLOFTALEINY MIARECZKOWANEJ DO PH 8,3 METODĄ WIZUALNĄ

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć cylindrem miarowym 100 cm³ próbki, dodać 1,0 cm³ fenoloftaleiny. Jeżeli nie pojawi się różowe zabarwienie, można uznać zasadowość wobec fenoloftaleiny za równą zero. Próbki zabarwione miareczkować kwasem solnym o stężeniu 0,1 mol/dm³ do zaniku różowego koloru, a następnie zanotować zużytą objętość kwasu (V_p) w cm³. Roztwór zachować aż do oznaczenia zasadowości ogólnej.

ODCZYNNIKI

KWAS SOLNY – roztwór o stężeniu 0,1 mol/dm³

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ przenieść ilościowo zawartość FIX 0,1N HCl i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

ROZTWÓR FENOLOFTALEINY – 1-procentowy w etanolu.

TIOSIARCZAN SODU – roztwór o stężeniu 0,1 mol/dm³

Przygotowanie: w 100 cm³ wody destylowanej rozpuścić 2,5 g tiosiarczanu sodu × 5hydrat.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Obliczyć według wzoru:

$$A_p = C_{(\text{HCl})} \cdot V_f \cdot 1000/V$$

gdzie:

- A_p – zdolność reagowania z jonami wodorowymi, mmol/dm³, zasadowość wobec fenoloftaleiny,
- $C_{(\text{HCl})}$ – stężenie kwasu solnego, 0,1 mol/dm³,
- V_f – objętość kwasu zużyta podczas miareczkowania wobec fenoloftaleiny,
- V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³.

4.8.1.2. Oznaczanie zasadowości ogólnej

Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny na podstawie normy: PN-ISO 9963-1:2001.

Metodę stosuje się w analizie wód naturalnych, wód oczyszczonych oraz ścieków. W przeprowadzeniu badania przeszkadzać może obecność zawiesin, głównie w formie węglanów. Wpływ przeszkadzających czynników można zmniejszyć, przesączając próbkę przed miareczkowaniem.

ZAKRES OZNACZANIA

0,4–20,0 mmol/dm³, w przypadku większych wartości stężeń zastosować mniejszą próbkę analityczną.

ZASADA OZNACZANIA

Miareczkowanie przeprowadzać mianowanym roztworem kwasu do ustalonego punktu końcowego przy wartości pH = 4,5. Punkt ten odpowiada w przybliżeniu równoważnym stężeniom jonów wodorowych i wodorowęglanowych oraz pozwala na oznaczenie zasadowości ogólnej.

POBIERANIE PRÓBK

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności nie mniejszej niż 250 cm³. Większość próbek w czasie przechowywania nie ulega większym zmianom. Najlepiej jednak wykonać oznaczenie w jak najkrótszym czasie od momentu pobrania, a w przypadku braku takiej możliwości przechowywać próbkę w chłodnym miejscu.

Pozostały chlor usunąć przez dodanie do 100 cm³ kilku kropli roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³.

WYKONANIE OZNACZENIA ZASADOWOŚCI OGÓLNEJ METODĄ WIZUALNĄ

Do roztworu zachowanego po oznaczaniu zasadowości wobec fenoloftaleiny dodać 5–10 kropli wskaźnika zieleni bromokrezolowej-czerwieni metylowej, a następnie kontynuować miareczkowanie kwasem solnym o stężeniu 0,1 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z niebieskiego na zielonkawo-szary. Należy zanotować zużytą objętość kwasu (V_z) w cm³.

ODCZYNNIKI

KWAS SOLNY – roztwór o stężeniu 0,1 mol/dm³

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ przenieść ilościowo zawartość ampułki o określonej ilości do rozcieńczenia (FIX) 0,1N HCl i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

WSKAŹNIK – zieleń bromokrezolowa-czerwień metylowa.

Przygotowanie: rozpuścić 0,2 g zieleni bromokrezolowej i 0,015 g czerwieni metylowej w 500 cm³ alkoholu etylowego.

TIOSIARCZAN SODU – roztwór 0,1 mol/dm³

Przygotowanie: 100 cm³ wody destylowanej rozpuścić 2,5 g tiosiarczanu sodu × 5hydrat.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zasadowość ogólną obliczyć według wzoru:

$$A_T = C_{(\text{HCl})} \cdot (V_z + V_f) \cdot 1000 / V$$

gdzie:

A_T – zdolność reagowania z jonami wodorowymi, mmol/dm³, zasadowość ogólna,

$C_{(\text{HCl})}$ – stężenie kwasu solnego, 0,1 mol/dm³,

V_z – objętość kwasu zużyta podczas miareczkowania wobec wskaźnika zieleni bromokrezolowej-czerwieni metylowej,

- V_f – objętość kwasu zużyta podczas miareczkowania wobec fenoloftaleiny,
 V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³.

4.8.2. Przykłady obliczeniowe

Przykład 1

Woda charakteryzuje się zasadowością ogólną o wartości 3,5 val/m³ i zasadowością $F = 1,1$ val/m³. Jaka jest zawartość węglanów, wodorowęglanów i wodorotlenków w tej wodzie?

ROZWIĄZANIE:

$$2F = 2,2 \text{ val/m}^3 < 3,5 \text{ val/m}^3 = M$$

W wodzie obecne są wodorowęglany i węglany:

$$[\text{HCO}_3^-] = M - 2F = 3,5 - 2 \cdot 1,1 = 1,3 \text{ val/m}^3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2F = 2,2 \text{ val/m}^3$$

Przykład 2

Woda charakteryzuje się zasadowością ogólną o wartości 5 val/m³ i zasadowością $F = 3$ val/m³. Jaka jest zawartość węglanów, wodorowęglanów i wodorotlenków w tej wodzie?

ROZWIĄZANIE:

$$2F = 6 \text{ val/m}^3 > 5 \text{ val/m}^3 = M$$

W wodzie obecne są wodorotlenki i węglany:

$$[\text{OH}^-] = 2F - M = 2 \cdot 3 - 5 = 1,0 \text{ val/m}^3$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2(M - F) = 2(5 - 3) = 4 \text{ val/m}^3$$

4.9. Kwasowość wody

Jest to zdolność do neutralizacji silnych zasad (wodorotlenków), wywołana najczęściej przez wolny ditlenek węgla obecny w wodzie lub powstały w wyniku hydrolizy soli podczas procesu koagulacji wody.

Hydroliza przykładowych koagulantów i ich neutralizacja przez naturalną zasadowość wody przebiegają następująco:

- W przypadku siarczanu(VI) glinu:



(neutralizacja kwasu, wzrost kwasowości – CO_2 jako produkt reakcji).

- W przypadku chlorku glinu:



(neutralizacja kwasu, wzrost kwasowości – CO_2 jako produkt reakcji) [62].

Jeżeli zasadowość wody jest mała lub są stosowane duże dawki soli glinu, w wodzie może wystąpić kwasowość mineralna, a więc obniżenie pH poniżej 4,5 (rys. 4.8).

Woda, w której obecny jest ditlenek węgla, choć nie jest niebezpieczna dla ludzi, ma agresywny charakter wobec materiałów, z jakimi ma kontakt, np. wobec metali, z których wykonane są przewody wodociągowe, lub wobec cementu i wewnętrznych powłok cementowych. Ditlenek węgla przyspiesza korozję elektrochemiczną i zwiększa poziom rozpuszczalności wielu substancji chemicznych, co może utrudniać ich usuwanie z wody i prowadzić do jej zanieczyszczenia.

4.9.1. Oznaczanie kwasowości

OZNACZANIE KWASOWOŚCI MINERALNEJ

Na podstawie normy: PN-90 C-04540/02,03 i PN-ISO 9963-1:2001.

ZAKRES OZNACZANIA

Dowolne wartości kwasowości mineralnej i ogólnej w wodzie i ściekach.

ZASADA OZNACZANIA

Miareczkowanie badanej próbki mianowanym roztworem wodorotlenku sodu do $\text{pH} = 4,5$ określonego za pomocą pH-metru lub odpowiednio do zmiany zabarwienia wskaźnika zieleni bromokrezolowej-czerwieni metylowej z pomarańczowego na szarozielony.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności nie mniejszej niż 250 cm³. Oznaczenie wykonać niezwłocznie, a jeśli nie jest to możliwe, próbkę przechowywać w temp. 2–5°C. Jeżeli w próbce znajdują się czynniki przeszkadzające, należy je usunąć.

Pozostały w wodzie chlor usunąć przez dodanie do 100 cm³ próbki kilku kropli roztworu tiosiarczuanu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³.

WYKONANIE OZNACZENIA

Odmierzyć 100 cm³ badanej próbki do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³, a następnie dodać 10 kropli zieleni bromokrezolowej-czerwieni metylowej i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,05 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z pomarańczowego na szarozielony.

ODCZYNNIKI

WODOROTLENEK SODU – roztwór o stężeniu 1,0 mol/dm³

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ wlać ok. 500 cm³ wody destylowanej, dodać powoli, ciągle mieszając, 40 g wodorotlenku sodu, a temperaturę roztworu doprowadzić do temperatury otoczenia. Kolbę dopełnić do kreski wodą destylowaną.

WODOROTLENEK SODU – roztwór o stężeniu 0,05 mol/dm³.

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ dodać 50 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1,0 mol/dm³, następnie dopełnić wodą destylowaną do kreski.

WSKAŹNIK – zieleń bromokrezolowa-czerwień metylowa

Przygotowanie: rozpuścić 0,2 g zieleni bromokrezolowej i 0,015 g czerwieni metylowej w 500 cm³ alkoholu etylowego.

TIOSIARCZAN SODU – roztwór 0,1 mol/dm³

Przygotowanie: 100 cm³ wody destylowanej rozpuścić 2,5 g tiosiarczuanu sodu × 5hydrat.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Kwasowość mineralną K_w obliczyć według wzoru:

$$K_w = C_{\text{NaOH}} \cdot V_1 \cdot 1000/V$$

gdzie:

C_{NaOH} – to stężenie wodorotlenku sodu, 0,05 mol/dm³,

V_1 – objętość wodorotlenku zużyta do miareczkowania próbki,

V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³.

OZNACZANIE KWASOWOŚCI OGÓLNEJ

Na podstawie norm: PN-90 C-04540/02,03 i PN-ISO 9963-1:2001.

ZAKRES OZNACZANIA

Dowolne wartości kwasowości mineralnej i ogólnej w wodzie i ściekach.

ZASADA OZNACZANIA

Kwasowość oznaczać przez miareczkowanie badanej próbki mianowanym roztworem wodorotlenku sodu do $\text{pH} = 4,5$ (kwasowość mineralna), a następnie do $\text{pH} = 8,3$ (kwasowość ogólna) za pomocą pH-metru lub odpowiednio do zmiany zabarwienia z pomarańczowego na szarzielony (kwasowość mineralna) oraz wobec fenoloftaleiny do wyraźnego, utrzymującego się przez przynajmniej 3 min różowego zabarwienia.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności nie mniejszej niż 250 cm^3 . Jeśli niezwłoczne wykonanie oznaczenia nie jest to możliwe, próbkę przechowywać w temp. $2\text{--}5^\circ\text{C}$. W przypadku, gdy w próbce znajdują się czynniki przeszkadzające, należy je usunąć.

Pozostały chlor usunąć przez dodanie do 100 cm^3 próbki kilku kropli roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

WYKONANIE OZNACZENIA

Odmierzyć 100 cm^3 badanej próbki do kolby stożkowej o pojemności 250 cm^3 , a następnie dodać 10 kropli fenoloftaleiny i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ do uzyskania wyraźnego, utrzymującego się przez przynajmniej 3 min różowego zabarwienia.

ODCZYNNIKI

WODOROTLENEK SODU – roztwór o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 wlać ok. 500 cm^3 wody destylowanej, a następnie dodać powoli, ciągle mieszając, 40 g wodorotlenku sodu. Temperaturę roztworu doprowadzić do temperatury otoczenia i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

WODOROTLENEK SODU – roztwór o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

Przygotowanie: do kolby miarowej 1000 cm^3 należy dodać 50 cm^3 roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$, następnie dopełnić wodą destylowaną do kreski.

ROZTWÓR FENOLOFTALEINY: roztwór 1-procentowy w etanolu

TIOSIARCZAN SODU: roztwór 0,1 mol/dm³

Przygotowanie: w 100 cm³ wody destylowanej rozpuścić 2,5 g tiosiarczanu sodu × 5hydrat.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Kwasowość ogólną K_{Wog} obliczyć według wzoru:

$$K_{Wog} = C_{NaOH} \cdot V_2 \cdot 1000/V$$

gdzie:

C_{NaOH} – to stężenie wodorotlenku sodu, 0,05 mol/dm³,

V_2 – objętość roztworu wodorotlenku zużyta na miareczkowanie próbki,

V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³.

4.9.2. Przykłady obliczeniowe

Przykład 1

Obliczyć kwasowość wody zawierającej 88 gCO₂/m³.

ROZWIĄZANIE:

$$R_{CO_2} = M_{cz} = 12 + 2 \cdot 16 = 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{\text{g}}{\text{val}} \right)$$

$$K_{Wog} = \frac{88}{44} = 2 \frac{\text{val}}{\text{m}^3}$$

Przykład 2

Jaka jest zawartość wolnego ditlenku węgla w wodzie o kwasowości 0,6 val/m³?

ROZWIĄZANIE:

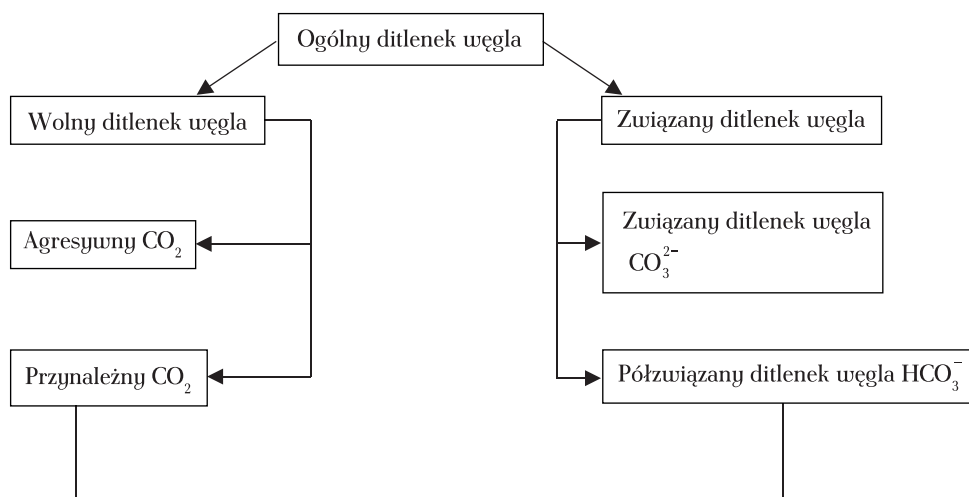
$$CO_2 = 0,6 \cdot R_{CO_2} = 0,6 \cdot 44 = 26,4 \frac{\text{gCO}_2}{\text{m}^3}$$

4.10. Ditlenek węgla

Jest gazem rozpuszczonym w wodzie, naturalnie występującym zarówno w wodach powierzchniowych, jak i podziemnych. Jego obecność w wodach powierzchniowych

jest skutkiem wymiany gazowej z atmosferą, czyli na styku faz ciecz–gaz. Ilość ditlenku węgla, która dyfunduje z powietrza do wody, wynika z rozpuszczalności tego gazu w wodzie. Większe ilości są charakterystyczne dla wód słonych (mórz i oceanów) niż słodkich wód płynących. W wodach podziemnych stężenia ditlenku węgla jest bardzo różne i wynosi od kilku do kilkuset g/m^3 , przy czym największe jest w wodach mineralnych. Obecność tego gazu może być efektem wietrzenia skał, w wyniku którego dochodzi do jego uwalniania, oraz rozkładu substancji, zwłaszcza organicznych, który zachodzi intensywniej w warunkach deficytu tlenu w wodzie.

Na ogólny ditlenek węgla obecny w wodzie składają się jego forma związana i wolna (rys. 4.9).



Rys. 4.9. Formy występowania ditlenku węgla w wodach [9]

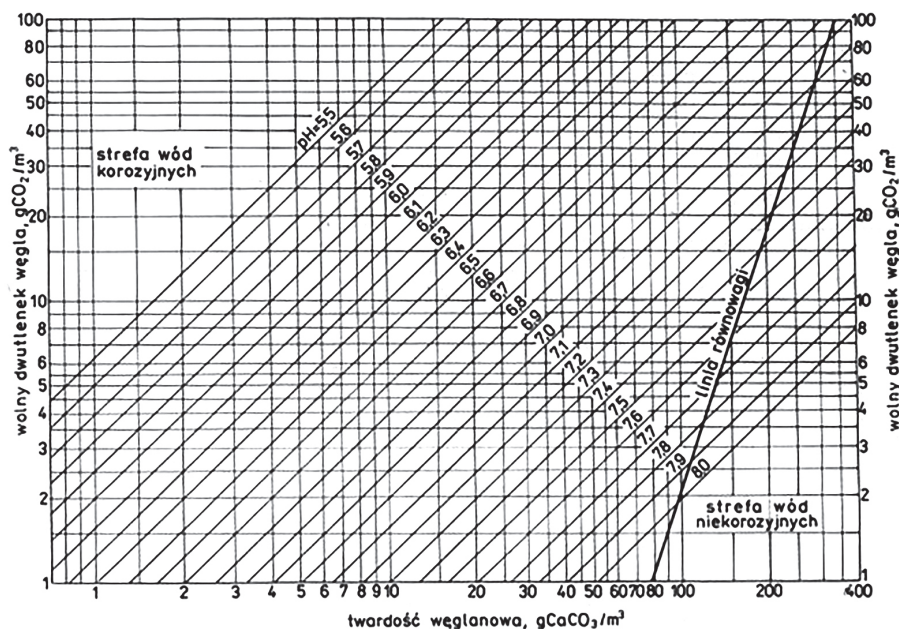
Stężenie ditlenku węgla świadczy o poziomie korozyjności kwasowęglowej wody, a w konsekwencji o poziomie stabilności węglanowo-wapniowej. Przynależny ditlenek węgla odpowiada za utrzymanie wodorowęglanów wapnia w formie rozpuszczonej (zgodnie z poniższą reakcją):



Z tego wynika, że ilość przynależnego ditlenku węgla zależy od naturalnej zasadowości wody (obecności wodorowęglanów wapnia) i wartości pH. Ilość przynależnego i wolnego ditlenku węgla można odczytać z nomogramu równowagi węglanowo-wapniowej (rys. 4.10).

Nadmiar wolnego ditlenku węgla ma charakter agresywny i współdecyduje o korozyjności wody. Natomiast zbyt małe stężenie tego gazu w wodzie powoduje, że są w niej obecne trudno rozpuszczalne węglany wapnia (w postaci kamienia), które sta-

nowią przyczynę zarastania instalacji transportującej wodę oraz tworzą osady na powierzchni armatury i grzałek urządzeń.



Rys. 4.10. Nomogram równowagi węglanowo-wapniowej. (Zawartość wolnego ditlenku węgla należy odczytać na przecięciu twardości węglanowej i pH wody, a przynależny ditlenek węgla – w punkcie przecięcia twardości węglanowej wody z linią równowagi)

4.10.1. Oznaczenie zawartości wolnego i agresywnego ditlenku węgla

OZNACZANIE

Na podstawie norm: PN-74 C-04547/01, PN-74 C-04547/03.

ZAKRES OZNACZANIA

Dowolne wartości ditlenku węgla w wodzie.

ZASADA OZNACZANIA

Miareczkowanie wolnego ditlenku węgla roztworem wodorotlenku sodu do pH = 8,3 wobec fenoloftaleiny.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych butelek o pojemności 150 cm³, z doszlifowanym korkiem (są przeznaczone wyłącznie do oznaczania ditlenku węgla). Analizę wykonać

niezwłocznie, a jeżeli nie jest to możliwe, próbkę przechowywać w temp. 2–5°C, jednak nie dłużej niż przez 4 h od momentu pobrania. Z próbki usunąć czynniki przeszkadzające.

Pozostały w wodzie chlor usunąć przez dodanie do 100 cm³ kilku kropli roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do butelki z badaną próbką dodać 1 cm³ fenoloftaleiny i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,05 mol/dm³ do lekko różowego zabarwienia, utrzymującego się przynajmniej 3 min. Po każdorazowym dodaniu wodorotlenku zawartość butelki należy zamieszać.

ODCZYNNIKI

FENOLOFTALEINA: roztwór 1-procentowy w etanolu.

WODOROTLENEK SODU: roztwór o stężeniu 1,0 mol/dm³

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ wlać ok. 500 cm³ wody destylowanej, a następnie dodać powoli, ciągle mieszając, 40 g wodorotlenku sodu. Zrównać wartość temperatury roztworu i otoczenia i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

WODOROTLENEK SODU – roztwór o stężeniu 0,05 mol/dm³

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ dodać 50 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1,0 mol/dm³, a następnie dopełnić wodą destylowaną do kreski.

TIOSIARCZAN SODU – roztwór 0,1 mol/dm³

Przygotowanie: 100 cm³ roztworu rozpuścić 2,5 g tiosiarczanu sodu × 5hydrat.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Obliczyć według wzoru:

$$X = 2,2 \cdot V_1 \cdot 1000/V$$

gdzie:

2,2 – liczba mg wolnego ditlenku węgla odpowiadającą 1 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,05 mol/dm³,

V_1 – objętość wodorotlenku sodu o stężeniu 0,05 mol/dm³ zużyta do przeprowadzenia miareczkowania próbki,

V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³.

Zawartość agresywnego ditlenku węgla (X_a) należy obliczyć według wzoru:

$$X_a = X - B$$

gdzie:

X – zawartość wolnego ditlenku węgla, mg/dm^3 ,

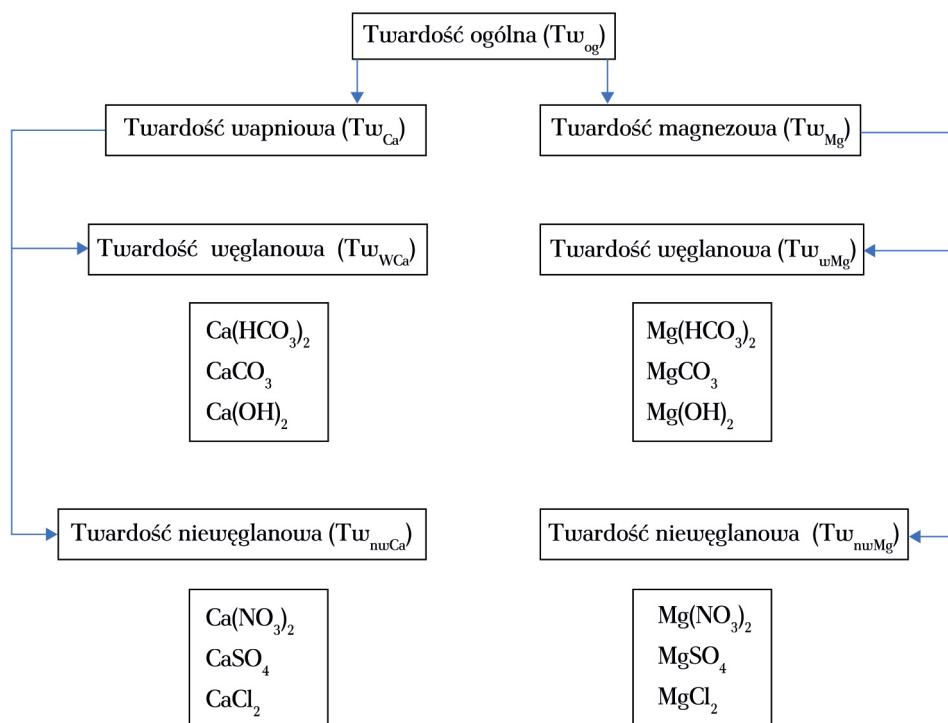
B – zawartość równoważnego ditlenku węgla odczytana z nomogramu mg/dm^3 (rys. 4.10).

4.11. Twardość wody

Cecha pozwalająca określić ilość mydła zużywanego do wytworzenia piany. Nadają ją wodzie jony wapnia i magnezu, a w mniejszym stopniu (ze względu na małe stężenie) jony żelaza, glinu i innych metali ciężkich.

Reakcja mydła ze związkami wapnia i magnezu obecnymi w wodzie prowadzi do powstawania trudno rozpuszczalnego mydła wapniowego i magnezowego. Piana wytwarza się dopiero po wytrąceniu całej zawartości wapnia i magnezu [9].

Kationami odpowiedzialnymi za twardość są Ca^{2+} i Mg^{2+} , natomiast w zależności od rodzaju ich związków (anionów, z którymi są połączone) wyróżnia się twardość węglanową i niewęglanową (rys. 4.11).



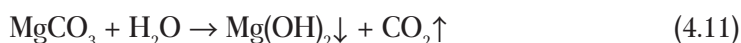
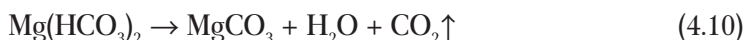
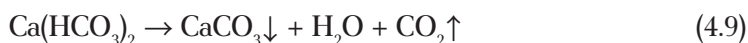
Rys. 4.11. Rodzaje twardości wody

Twardość węglanowa wywołana jest obecnością węglanów i wodorowęglanów wapnia i magnezu. Można założyć, że twardość węglanowa wód naturalnych (z wyjąt-

kiem wód mineralnych) jest ze względu na bardzo małe stężenia sodu i potasu równa zasadowości ogólnej (zasadowości M). Jeżeli natomiast wody są bogate w oba pierwiastki, woda ma zasadowość alkaliczną, która jest równa różnicy między zasadowością a twardością ogólną.

Twardość niewęglanowa wywołana obecnością związków wapnia i magnezu z resztkami silnych kwasów mineralnych jest różnicą między twardością ogólną a twardością węglanową.

Wzrost temperatury wody powoduje obniżenie twardości węglanowej, w wyniku wytrącania trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu, tworzących kamień. Wzrost temperatury wody zaburza więc równowagę węglanowo-wapniową, ponieważ uwalniany jest ditlenek węgla, którego rozpuszczalność w wodzie maleje wraz ze wzrostem temperatury (dyfunduje do powietrza).



Za jednostkę twardości przyjmuje się stopnie twardości lub vale (gramorównoważniki) wapnia i magnezu w m³ wody. W tabeli 4.2 przedstawiono zależności między poszczególnymi jednostkami określającymi twardość wody.

Za 1 stopień twardości (°Tw = °n = °dH) odpowiada 10 mgCaO/dm³, z czego wynika, że 1 val/m³ = 2,8°Tw [9].

Tabela 4.2. Jednostki twardości wody oraz sposób ich przeliczania

	Stopień francuski [°f]	Stopień niemiecki [°Tw]	[mgCaCO ₃]/l	Stopień angielski [°e]	[mval/l]	[mmol/l]
Stopień francuski [°f]	1	0,56	10	0,70	0,20	0,10
Stopień niemiecki [°Tw]	1,79	1	17,86	1,25	0,36	0,18
[mgCaCO ₃]/l	0,1	0,056	1	0,07	0,02	0,01
Stopień angielski [°e]	1,43	0,8	14,3	1	0,29	0,14
[mval/l]	5	2,8	50	3,5	1	0,5
[mmol/l]	10	5,6	100	7,0	2,0	1

Źródło: [29].

W zależności od wartości omawianego parametru wyróżnia się wody miękkie, o średniej twardości i twarde. W tabeli 4.3 przedstawiono podział wód ze względu na twardość wraz z granicznymi wartościami w różnych jednostkach.

Tabela 4.3. Podział wód ze względu na ich twardość

Rodzaj wody	Jednostka fizyczna	Jednostka międzynarodowa	Jednostka amerykańska	Stopnie niemieckie	Stopnie angielskie	Stopnie francuskie
	mval/l	mmol/l	CaCO ₃ mg/l (ppm)	°dh (lub °n)	°e	°f
Bardzo miękka	0–1,78	0–0,89	0–89	0–5	0–6,23	0–8,9
Miękka	1,78–3,57	0,89–1,79	89–179	5–10	6,23–12,50	8,9–17,9
O średniej twardości	3,57–5,35	1,79–2,68	179–268	10–15	12,50–18,73	17,9–26,8
O znacznej twardości	5,35–7,13	2,68–3,57	268–357	15–20	18,73–24,96	26,8–35,7
Twarda	7,13–10,70	3,57–5,35	357–535	20–30	24,96–37,45	35,7–53,5
Bardzo twarda	ponad 10,70	ponad 5,35	ponad 535	ponad 30	ponad 37,45	ponad 53,5

Źródło: [11].

Twardość wód naturalnych mieści się w bardzo szerokim zakresie, a jej nadmiar powinien być usuwany w procesach zmiękczenia wody. Woda o twardości 70 mgCaCO₃/dm³ jest postrzegana przez konsumentów jako miękka, natomiast woda o twardości 150 mgCaCO₃/dm³ jako twarda [52]. Dla wód powierzchniowych w Polsce charakterystyczna jest twardość na poziomie 57–601 mgCaCO₃/dm³ [45], natomiast w wodach podziemnych zawartość wapnia i magnezu jest większa, co skutkuje twardością tych wód do 1355 mgCaCO₃/dm³ [45].

Twarda i bardzo twarda woda wymaga zmiękczenia przed wykorzystaniem jej do celów gospodarczych czy przemysłowych. W większości gałęzi przemysłu do produkcji lub chłodzenia stosowana jest woda miękka lub bardzo miękka. Konieczność zmiękczenia wody wynika z tendencji do wytrącania się w wodach twardych kamienia, a w konsekwencji do zarastania lub powstawania uszkodzeń elementów sieci dystrybucyjnej czy armatury. W wytycznych producentów sprzętu gospodarstwa domowego, np. ekspresów do kawy, pralek i zmywarek, podana jest dopuszczalna twardość stosowanej wody. Od przestrzegania zalecenia w tym zakresie zależy żywotność wspomnianych urządzeń.

4.11.1. Oznaczenie twardości ogólnej

OZNACZANIE

Miareczkowanie wersenianem sodu na podstawie normy: PN-ISO 6059:1999.

ZAKRES OZNACZANIA

Powyżej 5 mg/dm³ twardości wyrażanej jako CaCO₃.

ZASADA OZNACZANIA

Metoda polega na tworzeniu związków kompleksowych wersenianu dwusodowego z jonami wapnia i magnezu. Jako wskaźnika używa się czerni eriochromowej T (ET), która przy pH o wartości zbliżonej do 10 tworzy z jonami magnezu kompleks o zabarwieniu czerwono-różowym. Ponieważ wersenian sodowy tworzy z jonami Ca²⁺ i Mg²⁺ kompleksy bardziej trwałe niż kompleksy tych metali z czernią eriochromową T, w czasie miareczkowania wersenianem kompleksy z ET rozkładają się. Wapń tworzy kompleks mniej zdysocjowany niż magnez i wiąże się wcześniej. Zmiana zabarwienia z czerwono-różowego na niebieskie oznacza utworzenie kompleksu wersenianu z magnezem i tym samym zakończenie miareczkowania.

PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Przy pobieraniu próbek stosować się do norm wynikających z rodzaju pobieranej wody.

WYKONANIE OZNACZENIA

Odmierzyć 100 cm³ badanej próbki do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³. Dodać najpierw tyle roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/dm³, ile zużyto do zmiareczkowania zasadowości ogólnej, a następnie 1 cm³ buforu amoniakalnego i szczyptę czerni eriochromowej T (ET) jako wskaźnika. Miareczkować za pomocą biurety o pojemności nie mniejszej niż 25 cm³, roztworem wersenianu sodu do zmiany zabarwienia z czerwono-różowego na niebieskie.

ODCZYNNIKI

BUFOR AMONIAKALNY pH = 10

Przygotowanie: rozpuścić w wodzie destylowanej 67,50 g chlorku amonu, uprzednio wysuszonego do stałej masy w 105°C. Następnie dodać 570 cm³ wody amoniakalnej o stężeniu 25% i uzupełnić w kolbie miarowej do 1000 cm³.

WERSENIAN SODU

Przygotowanie: w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm³ rozpuścić 6,65 g wersenianu sodu × 2H₂O w wodzie destylowanej i dopełnić do kreski (1 cm³ tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,1 °dH).

CZERŃ ERIOCHROMOWA T (ET)

Przygotowanie: 1g czerni eriochromowej T rozetrzeć w moździerzu z 100 g chlorku sodu do uzyskania jednolitego proszku.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Twardość ogólna w próbce w zaokrągleniu do 0,1 °dH, obliczona według wzoru:

$$Tw_{og} = V_1 \cdot 0,1 \cdot 1000/V$$

gdzie:

- Tw_{og} – twardość ogólna w °dH,
- 0,1 – przelicznik (1 cm³ roztworu wersenianu odpowiada 0,1 °dH = 0,1 °Tw),
- V₁ – objętość wersenianu zużyta do przeprowadzenia miareczkowania próbki wobec ET,
- V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³.

4.11.2. Przykłady obliczeniowe**Przykład 1**

Twardość ogólna wody wynosi 4 val/m³. Proszę podać twardość wody w gCaCO₃/m³ i °Tw.

ROZWIĄZANIE:

$$1 \text{ val/m}^3 - 2,8 \text{ °Tw}$$

$$4 \text{ val/m}^3 - x$$

$$x = 4 \cdot 2,8 = 11,2 \text{ °Tw}$$

$$R_{CaCO_3} = \frac{M_{cz}}{W \cdot n} = \frac{40 + 12 + 3 \cdot 16}{2 \cdot 1} = 50 \text{ g / val}$$

$$Tw = 4 \cdot R_{CaCO_3} = 4 \cdot 50 = 200 \text{ gCaCO}_3 / \text{m}^3$$

Przykład 2

Obliczyć twardość węglanową i niewęglanową wody o zasadowości ogólnej 2,5 val/m³ i twardości ogólnej 18 °Tw.

ROZWIĄZANIE:

Twardość węglanowa jest równa zasadowości ogólnej, a więc:

$$Tw_w = 2,5 \text{ val/m}^3 \cdot 2,8 = 7^\circ Tw \cdot 50 = 350 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3.$$

Twardość niewęglanowa:

$$Tw_{og} = Tw_w + Tw_{nw}$$

$$Tw_{nw} = Tw_{og} - Tw_w = 18 - 7 = 11 \text{ }^\circ Tw / 2,8 = 3,9 \text{ val/m}^3 \cdot 50 = 195 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$$

4.12. Wapń i magnez

Jony wapnia i magnezu to naturalne składniki występujące we wszystkich wodach, ale w różnym stężeniu.

W większości wód naturalnych stężenie wapnia jest od kilku do kilkunastu razy większe niż stężenie magnezu. W wodach powierzchniowych w Polsce jest 14–263 gCa/m³ i 2,2–42 gMg/m³, przy czym zwykle zawartość wapnia nie przekracza 110 gCa/m³, a magnezu 15 g/m³. Występowanie obu jonów jest skutkiem wietrzenia skał i ługowania ich z gleby, jak również zanieczyszczenia ściekami przemysłowymi, np. z garbarni, z zakładów przemysłu chemicznego oraz celulozowego.

Obecność wapnia w wodzie nie ma znaczenia dla zdrowia ludzi, jej skutkiem jest jedynie osad. Natomiast zgodnie z wytycznymi WHO woda powinna zawierać minimalnie 8 mgMg/dm³, co wynika z konieczności dostarczenia tego pierwiastka organizmowi w celu zapewnienia odpowiedniego przewodzenia impulsów nerwowych.

4.12.1. Oznaczanie wapnia i magnezu

OZNACZANIE

Metoda miareczkowania wersenianem sodu na podstawie norm: PN-81/C-04551-01, PN-ISO 6058:1999.

ZAKRES OZNACZANIA

Powyżej 5 mg/dm³ twardości wapniowej wyrażanej jako CaCO₃.

ZASADA OZNACZANIA

Metoda polega na tworzeniu związków kompleksowych wersenianu dwusodowego z jonami wapnia. Jako wskaźnika używa się mureksydu, który przy wartości pH zbliżonej do 13 tworzy z jonami wapnia czerwono-różowo zabarwiony kompleks. Ponieważ wersenian sodowy tworzy z jonami Ca²⁺ kompleksy bardziej trwałe niż kompleksy tego metalu z mureksydem, w czasie miareczkowania, po związaniu wszystkich jonów wapnia przez wersenian, wskaźnik zostaje uwolniony. Zmiana barwy z czerwono-różowej na fioletową oznacza zakończenie miareczkowania.

W tej samej próbce oznaczany jest magnez po odbarwieniu za pomocą kwasu solnego i dodaniu 25-procentowej wody amoniakalnej: ponownie przy wartości pH zbliżonej do 10 tworzy się w obecności wskaźnika, czerni eriochromowej T (ET), czerwono-różowo zabarwiony kompleks z jonami magnezu. Ponieważ wersenian sodowy tworzy bardziej trwałe kompleksy z jonami Mg²⁺ niż z czernią eriochromową T, wskaźnik zostaje uwolniony i barwa zmienia się z czerwono-różowej na niebieską, co oznacza zakończenie miareczkowania.

PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Według ogólnych zasad wynikających z rodzaju pobieranej wody.

WYKONANIE OZNACZENIA

Oznaczanie wapnia

Odmierzyć 100 cm³ badanej próbki do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³. Dodać najpierw tyle roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/dm³, ile zużyto do zmiareczkowania zasadowości ogólnej, wymieszać, a następnie dodać szczyptę mureksydu jako wskaźnika i 2 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2,5 mol/dm³. Miareczkować, za pomocą biurety o pojemności nie mniejszej niż 25 cm³, roztworem wersenianu sodu do zmiany zabarwienia z czerwono-różowego na fioletowe.

Oznaczanie magnezu

Do tej samej próbki, w której był oznaczany wapń, dodać 7 cm³ kwasu solnego (1+1), i intensywnie mieszać, aż do odbarwienia się roztworu. Do całkowicie bezbarwnej próbki dodać 7 cm³ wody amoniakalnej 25-procentowej i szczyptę czerni eriochromowej T (ET). Należy miareczkować, za pomocą biurety o pojemności minimum 25 cm³, roztworem wersenianu sodu 0,1 mol/dm³ do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieskie.

ODCZYNNIKI**WERSENIAN SODU: roztwór**

Przygotowanie: rozpuścić 6,65 g wersenianu sodu $\times 2H_2O$ w wodzie destylowanej i dopełnić do kreski w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm³.

CZERŃ ERIOCHROMOWA T (ET)

Przygotowanie: 1 g czerni eriochromowej T (ET) rozetrzeć w moździerzu z 1 g chlorku sodu do uzyskania jednolitego proszku.

MUREKSYD

Przygotowanie: 1 g mureksydu rozetrzeć w moździerzu z 100 g chlorku sodu do uzyskania jednolitego proszku.

WODA AMONIAKALNA 25-procentowa.**KWAS SOLNY – roztwór (1+1).****WODOROTLENEK SODU – roztwór o stężeniu 2,5 mol/dm³.****WYRAŻANIE WYNIKÓW**

Zawartość wapnia w próbce podać w zaokrągleniu do 0,1 mg/dm³, a obliczyć według wzoru:

$$C_{Ca} = V_1 \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot 20/2,8V$$

gdzie:

C_{Ca} – zawartość wapnia w próbce, mg/dm³,

0,1 – przelicznik (1 cm³ roztworu wersenianu odpowiada 0,1 °dH),

V_1 – objętość wersenianu zużyta do przeprowadzenia miareczkowania próbki wobec mureksydu,

V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³,

2,8 – przelicznik mval na stopnie twardości,

20 – gramorównoważnik wapnia.

Zawartość magnezu w próbce podać w zaokrągleniu do 0,1 mg/dm³, a obliczyć według wzoru:

$$C_{Mg} = V_1 \cdot 0,1 \cdot 1000 \cdot 12/2,8V$$

gdzie:

C_{Mg} – zawartość magnezu w próbce, mg/dm³,

0,1 – przelicznik (1 cm³ roztworu wersenianu odpowiada 0,1 °dH),

- V_1 – objętość wersenianu zużyta do miareczkowania próbki wobec ET,
 V – objętość próbki wzięta do miareczkowania, 100 cm³,
 2,8 – przelicznik mval na stopnie twardości,
 12 – gramorównoważnik magnezu.

INNE METODY OZNACZANIA WAPNIA I MAGNEZU

Oznaczanie rozpuszczonych jonów litu, sodu, potasu, amonu, wapnia i magnezu metodą chromatografii jonowej, przeznaczoną do stosowania w przypadku wód i ścieków na podstawie normy: PN-EN ISO 14911:2002. Metodykę opisano w podrozdz. 4.17.1.

4.12.2. Przykłady obliczeniowe

Przykład 1

Jaka jest zawartość jonów magnezu w wodzie o twardości ogólnej 500 gCaCO₃/m³ i zawartości wapnia 100 gCa/m³?

ROZWIĄZANIE:

$$R_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{cz}}}{W \cdot n} = \frac{40 + 12 + 3 \cdot 16}{2 \cdot 1} = 50 \text{ g/val}$$

$$R_{\text{Ca}} = \frac{M_{\text{cz}}}{W} = \frac{40}{2} = 20 \text{ g/val}$$

$$R_{\text{Mg}} = \frac{M_{\text{cz}}}{W} = \frac{24}{2} = 12 \text{ g/val}$$

$$Tw_{\text{og}} = 500/50 = 10 \text{ val/m}^3$$

$$Tw_{\text{Ca}} = 100/20 = 5 \text{ val/m}^3$$

$$Tw_{\text{Mg}} = Tw_{\text{og}} - Tw_{\text{Ca}} = 10 - 5 = 5 \text{ val/m}^3 \cdot 12 = 60 \text{ g/m}^3$$

Przykład 2

Jaka jest twardość wapniowa, magnezowa i ogólna wody, jeżeli w 1 dm³ wody destylowanej rozpuszczono: 400 mgCaSO₄, 200 mgCaCl₂, 160 mgMgCl₂ i 80 mgMgSO₄.

ROZWIĄZANIE:

$$R_{\text{CaSO}_4} = \frac{M_{\text{cz}}}{W} = \frac{40 + 32 + 4 \cdot 16}{2} = 68 \text{ g/val}$$

$$R_{\text{CaCl}_2} = \frac{M_{\text{cz}}}{W} = \frac{40 + 2 \cdot 35}{2} = 55 \text{ g/val}$$

$$Tw_{\text{Ca}} = \frac{400}{R_{\text{CaSO}_4}} + \frac{200}{R_{\text{CaCl}_2}} = \frac{400}{68} + \frac{200}{55} = 9,5 \text{ mval/dm}^3$$

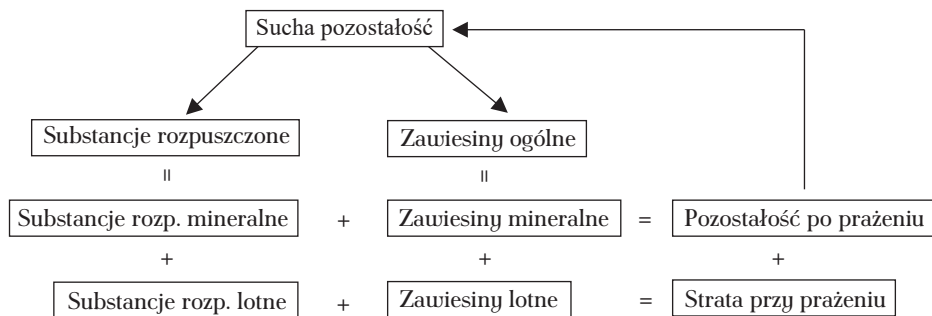
$$Tw_{\text{Mg}} = \frac{80}{R_{\text{MgSO}_4}} + \frac{160}{R_{\text{MgCl}_2}} = \frac{80}{60} + \frac{160}{47,6} = 4,7 \text{ mval/dm}^3$$

$$Tw_{\text{og}} = Tw_{\text{Ca}} + Tw_{\text{Mg}} = 9,5 + 4,7 = 14,2 \text{ mval/dm}^3$$

4.13. Sucha pozostałość, strata podczas prażenia, pozostałość po prażeniu, zawiesiny ogólne i substancje rozpuszczone

Sucha pozostałość jest sumą substancji rozpuszczonych i zawieszonych w wodzie (rys. 4.12). Oznacza się ją przez odparowanie próbki wody i wysuszenie w temp. 105°C. Do oznaczenia substancji rozpuszczonych próbkę sączy się przez sączonek, następnie odparowuje i suszy w temp. 105°C. W zależności od rodzaju zastosowanego sączoneka można określić zawartość substancji rozpuszczonych lub koloidalnych. Frakcję rozpuszczoną oznacza się za pomocą sączonek o wielkości porów wynoszącej 0,45 μm, substancje koloidalne za pomocą sączonek o wielkości porów wynoszącej 1,2 μm.

Próbka poddana prażeniu w temp. 550°C pozwala na oznaczenie pozostałości po prażeniu, która określa ilość mineralnych, rozpuszczonych i zawieszonych substancji obecnych w wodzie. Przesączenie próbki wody umożliwia określenie zawartości rozpuszczonych substancji mineralnych.



Rys. 4.12. Zależności między suchą pozostałością a zawartością substancji rozpuszczonych i zawieszonych w wodzie

Różnica między suchą pozostałością a pozostałością po prażeniu stanowi stratę podczas prażenia, która określa zawartość substancji lotnych, odpowiednio substancji rozpuszczonych lub zawieszonych.

4.13.1. Oznaczenie suchej pozostałości

OZNACZANIE SUCHEJ POZOSTAŁOŚCI I SUBSTANCJI ROZPUSZCZONYCH

Metoda wagowa na podstawie normy: PN-EN 872:2007/Ap1:2007.

ZAKRES OZNACZANIA

Sucha pozostałość i substancje rozpuszczone w wodzie i ściekach w zakresie 5,0–200 mg w próbce.

ZASADA OZNACZANIA

Oznaczanie polega w przypadku:

- suchej pozostałości na odparowaniu i wysuszeniu do stałej masy określonej objętości próbki;
- substancji rozpuszczonych na przesączeniu, odparowaniu i wysuszeniu do stałej masy określonej objętości próbki.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa. Oznaczenie wykonać niezwłocznie, a jeśli nie jest to możliwe, utrwalić próbkę przez dodanie 2 cm³ chloroformu na jej każdy 1 dm³ i przechowywać w temp. ok. 4°C. Tak zabezpieczoną próbkę oznaczyć w ciągu 24 h.

PRZYGOTOWANIE KRYSZALIZATORÓW

Czyste i opisane krystalizatory suszyć przez 2 h w temp. 105°C. Suszenie powinno być sprawdzone i prowadzone do stałej masy (różnica między ważeniami nie powinna przekraczać 0,5 mg).

WYKONANIE OZNACZENIA

Substancje rozpuszczone

Próbkę bardzo dokładnie wymieszać, następnie przesączyć przez sącdek bibułowy i odmierzyć 100 cm³ przesączu. Przesącz umieścić w krystalizatorze, odparować na łaźni wodnej i suszyć przez 2 h w temp. 105°C. Suszenie powinno być sprawdzone i prowadzone do stałej masy (różnica między ważeniami nie powinna przekraczać 0,5 mg). Po ostudzeniu w eksykatorze do temperatury pokojowej krystalizator wraz z osadem należy zważyć.

Sucha pozostałość

Odmierzyc 100 cm³ bardzo dokładnie wymieszanej próbki i umieścić w krystalizatorze, następnie odparować na łaźni wodnej i suszyć 2 h w temp. 105°C. Suszenie powinno być sprawdzone i prowadzone do stałej masy (różnica między ważeniami nie powinna przekraczać 0,5 mg). Próbkę zważyć po ostudzeniu w eksykatorze do temperatury pokojowej.

OBLICZANIE WYNIKÓW

Zawartość suchej pozostałości obliczyć według wzoru:

$$X_{og} = (m_2 - m_1) \cdot 1000/V$$

gdzie:

- m_1 – to masa wysuszonego, czystego krystalizatora, mg,
- m_2 – masa wysuszonego krystalizatora z osadem, mg,
- V – objętość próbki wziętej do oznaczania, cm³.

Zawartość substancji rozpuszczonych obliczyć według wzoru:

$$X_m = (m_2 - m_1) \cdot 1000/V$$

gdzie:

- m_1 – masa wysuszonego, czystego krystalizatora, mg,
- m_2 – masa wysuszonego krystalizatora z odparowanym przesączem, mg,
- V – objętość próbki wziętej do oznaczania, cm³.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mg/dm³, w zaokrągleniu do 1.

4.13.2. Oznaczanie pozostałości po prażeniu**OZNACZANIE POZOSTAŁOŚCI PO PRAŻENIU**

Metoda wagowa.

ZAKRES OZNACZANIA

Pozostałości po prażeniu w wodzie i ściekach w zakresie 5,0–200 mg w próbce.

ZASADA OZNACZANIA

Wyprażenie suchej pozostałości w temp. 550°C i jej zważenie [9].

WYKONANIE OZNACZENIA

Krystalizator razem z osadem pozostałym po oznaczeniu suchej pozostałości prażyć przez ok. 1 h w piecu muflowym w temp. 550°C, następnie ostudzić w eksykatorze do temperatury pokojowej i zważyć.

OBLICZANIE WYNIKÓW

Zawartość pozostałości po prażeniu obliczyć ze wzoru:

$$X_{pp} = (m_2 - m_1) \cdot 1000/V$$

gdzie:

- m_1 – masa wyprażonego, czystego krystalizatora, mg,
- m_2 – masa wyprażonego krystalizatora z osadem, mg,
- V – objętość próbki wziętej do oznaczania, cm³.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mg/dm³, w zaokrągleniu do 1.

4.13.3. Oznaczanie strat podczas prażenia

Podstawą jest różnica między suchą pozostałością a pozostałością po prażeniu wyznaczona według wzoru:

$$X_{sp} = X_{og} - X_{pp}$$

gdzie:

X_{og} – sucha pozostałość, mg/dm³,

X_{pp} – pozostałość po prażeniu, mg/dm³ [9]

Wynik wyrazić w mg/dm³, zaokrąglić do 1.

4.13.4. Oznaczanie zawiesiny ogólnej

OZNACZANIE ZAWIESIN

Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączi z włókna szklanego według normy: PN-EN 872:2007/AP1:2007.

ZAKRES OZNACZANIA

Zawiesiny w wodzie i ściekach w zakresie 5,0–200 mg w próbce.

ZASADA OZNACZANIA

Odsączenie określonej objętości próbki przez sącze z włókna szklanego za pomocą zestawu do filtracji próżniowej. Zważenie wysuszonego osadu.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa. Oznaczenie wykonać niezwłocznie, a jeśli nie jest to możliwe, próbkę utrwalić przez dodanie do niej 2 cm³ chloroformu na każdy 1 dm³ i przechowywać w temp. ~4°C. Tak zabezpieczoną próbkę oznaczyć w ciągu 24 h.

PRZYGOTOWANIE SĄCZKÓW

Sączi z włókna szklanego moczyć przynajmniej 1 h w wodzie destylowanej, następnie przenieść do krystalizatora lub tacki aluminiowej i suszyć 2 h w temp. 105°C. Suszenie prowadzić do momentu uzyskania stałej masy (różnica między ważeniami nie powinna przekraczać 0,5 mg).

WYKONANIE OZNACZENIA

Zawiesiny ogólne

Odmierzyc 100 cm³ bardzo dokładnie wymieszanej próbki. Jeśli zawiesin jest niewiele, należy zwiększyć objętość roztworu użytego do oznaczania. Jeżeli jest ich dużo,

należy pobrać odpowiednio mniej, tj. tyle, ile zmieści się w zakresie oznaczania. Sączek z zawiesinami umieścić w krystalizatorze lub na tacce aluminiowej i suszyć 2 h w temp. 105°C, przy czym suszenie powinno być sprawdzone i prowadzone do stałej masy (różnica między ważeniami nie powinna przekraczać 0,5 mg). Po ostudzeniu w eksykatorze do temperatury pokojowej zważyć sączek w naczynku.

W razie braku zestawu filtracyjnego lub sączków z włókna szklanego można odmierzyć 100 cm³ dobrze wymieszanej próbki i umieścić w krystalizatorze, a następnie odparować na łaźni wodnej i suszyć 2 h w temp. 105°C.

Zawiesiny mineralne

Sączek z wysuszonymi zawiesinami (ten po oznaczeniu zawiesin ogólnych) umieścić w wyprażonym i zważonym krystalizatorze lub tyglu, wyprażyć w piecu muflowym w temp. 550°C. Po ostudzeniu w eksykatorze do temperatury pokojowej sączek zważyć w krystalizatorze.

Zawiesiny lotne

Zawartość zawiesin lotnych oblicza się jako różnicę mas zawiesin ogólnych i mineralnych.

OBLICZANIE WYNIKÓW

Zawartość poszczególnych zawiesin w mg/dm³ obliczyć z poniższych wzorów:

- Zawiesiny ogólne X_{og} :

$$X_{og} = (m_2 - m_1) \cdot 1000/V$$

gdzie:

- m_1 – masa wysuszonego krystalizatora i czystego sączka, mg,
- m_2 – masa wysuszonego krystalizatora z sączkiem z zawiesinami, mg,
- V – objętość próbki wziętej do oznaczania, cm³.

- Zawiesiny mineralne X_m :

$$X_m = (m_2 - m_1) \cdot 1000/V$$

gdzie:

- m_1 – masa wyprażonego krystalizatora, mg,
- m_2 – masa krystalizatora z pozostałością po wyprażeniu zawiesin, mg,
- V – objętość próbki wziętej do oznaczania, cm³.

- Zawiesiny lotne X_{lot} :

$$X_{\text{lot}} = X_{\text{og}} - X_{\text{m}}.$$

4.14. Zawartość żelaza i manganu

Związki żelaza i manganu występują w wodach naturalnych, a pochodzą z gleby, ze skał lub są wprowadzane ze ściekami. Związki żelaza, jako produkty korozji, mogą być uwalniane do wody z korodujących elementów infrastruktury sieci wodociągowej.

Stężenie związków żelaza w wodzie najczęściej jest od kilku do kilkunastu razy większe niż ilość znajdującego się w niej manganu. Ze względu na wypłukiwanie obu pierwiastków ze skał w warunkach zwiększonej kwasowości wody ich zawartość w wodach podziemnych jest znacznie większa niż w wodach powierzchniowych. Stężenia żelaza i manganu w wodach podziemnych w Polsce mieszczą się w zakresach 0,01–112,41 gFe/m³ i 0,01–4,08 gMn/m³ [45].

W wodach powierzchniowych żelazo i mangan występują w formie utlenionej, tj. w postaci związków Fe(III) i Mn(IV), natomiast w wodach podziemnych, ze względu na ograniczony dostęp powietrza, są to głównie związki Fe(II) i Mn(II). W wodach podziemnych żelazo i mangan są obecne w postaci siarczanów, węglanów i wodorowęglanów.

Związki żelaza(II), w wyniku kontaktu z tlenem obecnym w powietrzu, ulegają utlenieniu do Fe(III), zgodnie z reakcjami zależnymi od formy jego występowania:



Mangan ulega utlenieniu w obecności tlenu rozpuszczonego w wodzie, ale tylko w środowisku alkalicznym.

Obecność żelaza i manganu w wodzie wodociągowej nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzi, może jednak powodować powstawanie osadów i plam w kolorze rudobrunatnym (żelazo) lub czarnym (mangan). Z tego powodu ich dopuszczalna zawartość w wodzie wodociągowej jest ograniczona i wynosi 0,2 gFe/m³ i 0,05 gMg/m³.

4.14.1. Oznaczanie żelaza

OZNACZANIE ŻELAZA

Metoda stosowana do oznaczania żelaza ogólnego [żelazo(II) i żelazo(III)] oraz żelaza(II) rozpuszczonego na podstawie normy: PN-ISO 6332:2001.

ZAKRES OZNACZANIA

0,01–1,0 mg/dm³, w przypadku większych wartości stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Po dodaniu do próbki 1,10-fenantroliny tworzy się kompleks z żelazem o pomarańczowo-czerwonym zabarwieniu. Pomiar spektrofotometryczny wykonać przy długości fali wynoszącej 510 nm. Ponieważ kompleks jest trwały, gdy pH mieści się w zakresie 2,5–9, do oznaczenia używany jest roztwór buforowy.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Natychmiast po pobraniu próbkę zakwaszyć 5–10 kroplami stężonego kwasu siarkowego(VI) na jej 100 cm³. Do butelki ze szlifem dodać 5–10 kropli stężonego H₂SO₄ na 100 cm³, napełnić całkowicie butelkę próbką, tak aby uniknąć zbędnego kontaktu z powietrzem. Jeżeli w próbce zawarte jest żelazo nierozpuszczone, przeprowadzić wstępną obróbkę próbki.

Żelazo ogólne po mineralizacji

Do zlewki o pojemności 100 cm³ odmierzyć 50 cm³ zakwaszonej próbki, dodać 5 cm³ stężonego kwasu azotowego(V) i 10 cm³ kwasu solnego o stężeniu 7,7 mol/dm³, po czym doprowadzić do temp. z zakresu 70–80°C i utrzymać do całkowitego rozpuszczenia stałych związków. Po upływie ok. 30 min należy dodać 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI) i odparować do ukazania się białego dymu (trójtlenki siarki), unikając jednak odparowania do sucha. Następnie próbkę ostudzić do temperatury pokojowej, a po dodaniu 20 cm³ wody destylowanej przenieść do kolby o pojemności 50 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie wykonać oznaczenie według przepisu.

WYKONANIE OZNACZENIA

Żelazo ogólne

Do cylindra Nesslera o pojemności 100 cm³ odmierzyć 50 cm³ próbki, dodać 1 cm³ chlorowodoru hydroksyloaminy i dokładnie wymieszać. Następnie dodać 2 cm³ roztworu buforu octanowego i 1 cm³ roztworu 1,10 fenantroliny, wymieszać i umieścić na 15 min w ciemnym miejscu. Po upływie wyznaczonego czasu zmierzyć absorbancję roztworu za pomocą spektrofotometru wobec próbki ślepej w kuwecie odniesienia (kuwecie o długości drogi optycznej równej 5 cm), przy długości fali wynoszącej 510 nm. Próbkę ślepą wykonać jak próbę analityczną, zastępując ją 50 cm³ wody destylowanej.

Żelazo(II)

Do cylindra o pojemności 100 cm³ odmierzyć 50 cm³ próbki, dodać kolejno 2 cm³ roztworu buforu octanowego i 1 cm³ roztworu 1,10 fenantroliny, a następnie wymieszać i umieścić na 15 min w ciemnym miejscu. Po upływie wyznaczonego czasu zmierzyć absorbancję roztworu za pomocą spektrofotometru wobec próbki ślepej w kuwecie odniesienia, przy długości fali wynoszącej 510 nm. Próbkę ślepa wykonać jak próbkę analityczną, zastępując ją 50 cm³ wody destylowanej.

ODCZYNNIKI

BUFOR OCTANOWY

Przygotowanie: rozpuścić w wodzie destylowanej 40 g octanu amonu, dodać 50 cm³ lodowatego kwasu octowego, a następnie rozcieńczyć do objętości 100 cm³.

CHLOROWODOREK HYDROKSYLOAMINY

Przygotowanie roztworu o stężeniu 100 g/dm³: rozpuścić 10 g chlorowodoru hydroksoaminy w wodzie destylowanej i dopełnić do 100 cm³.

ROZTWÓR 1,10 FENANTROLINY

Przygotowanie: rozpuścić 0,42 g 1,10-fenantroliny × H₂O w 100 cm³ wody destylowanej i dodać 2 krople kwasu solnego o stężeniu 7,7 mol/dm³ lub rozpuścić 0,50 g chlorowodoru 1,10-fenantroliny × H₂O w 100 cm³ wody destylowanej.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawą do ich przygotowania jest roztwór wzorcowy o stężeniu 1 mg/dm³. Można skorzystać z gotowego roztworu wzorcowego o stężeniu 1000 mg/dm³. Można również sporządzić roztwór wzorcowy o stężeniu 100 mg/dm³: naważyć 0,05 g drutu żelazowego o czystości 99,99%, dodać 20 cm³ wody destylowanej i 5 cm³ kwasu solnego o stężeniu 7,7 mol/dm³ i ogrzewać do rozpuszczenia, po czym roztwór przenieść do kolby miarowej 500 cm³ i dopełnić do kreski.

Rozcieńczając roztwór wzorcowy, należy robić rozcieńczenia pośrednie. Oznacza to, że do serii kolb pomiarowych o pojemności 50 cm³ należy odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego o stężeniu 1 mg/dm³, dodać 2–3 krople stężonego kwasu siarkowego(VI) i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Zakres krzywej powinien być maksymalnie 100-krotny (tabela 4.6).

Tabela 4.6. Przykład zestawienia roztworów do przygotowania krzywej wzorcowej

Numer wzorca	Objętość roztworu 1 mgFe/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	2,5	0,05
2	5,0	0,10
3	7,5	0,15
4	10	0,20
5	12,5	0,25
6	25	0,50
7	40	0,80
8	50	1,0

Następnie wykonać oznaczenie dla wszystkich wzorców jak dla próbki. Krzywą kalibracyjną wyznaczyć jako zależność absorbancji od stężenia wzorca przy długości fali wynoszącej 510 nm.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mgFe/dm³, z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

Inne metody oznaczania żelaza:

- oznaczanie żelaza i manganu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu według normy: PN-ISO 8288:2002;
- oznaczanie metali metodą atomowej spektroskopii emisyjnej (ICP).

4.14.2. Oznaczenie manganu

OZNACZANIE

Metoda:

- kolorymetryczna z nadsiarczanem amonu na podstawie normy: PN-C-04590/01:1992.

ZAKRES OZNACZANIA

Mangan w wodzie i ściekach przy stężeniu 0,005–1,0 mg/dm³, w przypadku większych wartości stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Utlenianie związków manganu(II) do nadmanganianu wobec azotanu srebra, jako katalizatora, i siarczanu rtęci(II), jako czynnika kompleksującego chlorki. Intensywność różo-

wego zabarwienia bada się, mierząc absorbcję przy długości fali wynoszącej 525 nm. Intensywność różowego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia manganu w próbce.

PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa. W razie potrzeby mogą być przechowywane w chłodnym, ciemnym miejscu do 1 mies. Jeżeli badana próbka jest niezmiennie mętna, roztwór przesączyć po dodaniu odczynnika srebroro-rtęciowego, a przed dodaniem nadsiarczanu amonu.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć 100 cm³ próbki i dodać 2 cm³ odczynnika rtęciowo-srebrowego. Roztwór ogrzewać do wrzenia, dodać płaską łyżeczkę nadsiarczanu amonu i utrzymywać w stanie wrzenia przez 1 min. Roztwór ostudzić, przenieść do cylindra Nesslera o pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą destylowaną i wymieszać. Absorbancję zmierzyć przy długości fali wynoszącej 525 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej. Zawartość manganu odczytać z przygotowanej wcześniej krzywej wzorcowej.

ODCZYNNIKI

ODCZYNNIK RTĘCIOWO-SREBROWY

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ dodać kolejno 600 cm³ kwasu azotowego(V) o stężeniu (2+1), 75,0 g siarczanu(VI) rtęci(II) i rozpuścić. Dodać 200 cm³ kwasu ortofosforowego (d = 1,71 g/cm³) oraz 0,035 g azotanu(V) srebra. Roztwór ostudzić do temperatury pokojowej i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór jest gotowy do użycia po upływie 24 h.

NADSIARCZAN AMONU w formie kryształków.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawę do ich przygotowania stanowi roztwór wzorcowy o stężeniu 1,0 mg/dm³.

Najpierw sporządzić roztwór wzorcowy o stężeniu 100 mg/dm³: 0,2748 g siarczanu(VI) manganu(II), wyprażonego w 500°C rozpuścić w 10 cm³ gorącego kwasu siarkowego(VI) (1+4) i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór zachowuje trwałość przez ok. 1 rok. Następnie sporządzić roztwór wzorcowy o stężeniu 1,0 mg/dm³: do kolby miarowej o pojemności 250 cm³ pobrać 2,5 cm³ roztworu 100 mg/dm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przygotować w dniu wyznaczenia krzywej wzorcowej.

Do serii kolb stożkowych o pojemności 250 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego 1,0 mg/dm³ (tabela 4.7), dodać ok. 70 cm³ wody destylowanej, a następnie 2 cm³ odczynnika rtęciowo-srebrnego. Roztwory ogrzewać do wrzenia, do każdego z nich dodać płaską łyżeczkę nadsiarczanu amonu i utrzymywać w stanie wrzenia przez 1 min. Następnie ostudzić, przenieść do kolb miarowych o objętości 100 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Wzorce są trwałe nie dłużej niż 20 min. Absorbancję zmierzyć przy długości fali wynoszącej 525 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej.

Tabela 4.7. Przykład zestawienia roztworów do przygotowania krzywej wzorcowej

Numer wzorca	Objętość roztworu 1,0 mg/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	0,5	0,005
2	1,0	0,01
3	2,0	0,02
4	5,0	0,05
5	10,0	0,10
6	20,0	0,20
7	40,0	0,40
8	50,0	0,50

Wyznaczyć krzywą kalibracyjną jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 525 nm od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mgMn/dm³, z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

INNE METODY OZNACZANIA ŻELAZA I MANGANU

Oznaczanie:

- żelaza i manganu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu według normy PN-ISO 8288:2002 (patrz podrozdz. 4.21.1);
- metali metodą atomowej spektroskopii emisyjnej (ICP).

4.15. Siarczany(VI)

Siarczany(VI) (SO₄²⁻), sole kwasu siarkowego(VI) pochodzą ze skał osadowych. Ich stężenie w wodach naturalnych jest duże: w Polsce, w wodach podziemnych mieści

się w zakresie 0,85–990 g/m³, natomiast w wodach kopalnianych wynosi kilkanaście tys. g/m³. Jony te obecne są również w wodach powierzchniowych płynących i jeziorach, a stwierdzone stężenia mieszczą się w zakresach 18,2–1362 g/m³ i 16,8–586 g/m³ – odpowiednio w przypadku rzek i jezior [45]. Główne źródło siarczanów(VI) w wodach słodkich stanowią ścieki przemysłowe lub zrzut wód kopalnianych. Siarczany(VI) mogą powstawać w wyniku utleniania zredukowanych form siarki, tj. siarczków czy siarczanów(IV).

Obecność w wodach nadmiernych ilości siarczanów(VI) jest niepożądana, ponieważ jako aniony silnego kwasu mają działanie agresywne wobec materiałów, z których wykonane są przewody wodociągowe i elementy dystrybucji wody. Przyspieszają bowiem zarówno korozję materiałów metalowych, jak i rozpuszczanie cementowych powłok. Ponadto woda przeznaczona do spożycia, w której stężenie tych jonów jest duże, może mieć nieprzyjemny smak i działać przeczyszczająco [52]. Dlatego stężenie siarczanów(VI) nie powinno przekroczyć 250 gSO₄⁻²/m³.

Stężenie jonów siarczanowych(VI) jest jednym z parametrów świadczących o zasoleniu wody, dlatego ich stężenie w wodach słonych jest znacznie większe od stężenia stwierdzanego w wodach słodkich. Ze względu na stopień zasolenia wody dzielone są na:

- słodkie, zwykłe ($M < 1 \text{ g/dm}^3$),
- półsłodkie ($1 < M < 3 \text{ g/dm}^3$),
- słonawe ($3 < M < 10 \text{ g/dm}^3$),
- słone ($10 < M < 35 \text{ g/dm}^3$),
- solanki ($M > 35 \text{ g/dm}^3$),
- solanki silne ($M > 150 \text{ g/dm}^3$),

gdzie M to mineralizacja mierzona jako suma jonowych składników wody (głównie jonów chlorkowych i siarczanowych(VI)) [19].

4.15.1. Oznaczanie siarczanów(VI)

OZNACZANIE ROZPUSZCZONYCH ANIONÓW

Podstawę oznaczania metodą chromatografii jonowej stanowią:

- norma: PN-EN ISO 10304-1 w przypadku rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI);
- norma: PN-EN ISO 10304-4 w przypadku rozpuszczonych chloranów, chlorków i chlorynów;
- norma: PN-EN ISO 15061 w przypadku bromianów.

ZAKRES OZNACZANIA

Jest ściśle uzależniony od m.in. warunków metody opracowanej dla danego chromatografu, rodzaju kolumny rozdzielającej, zakresu czułości detektora, stosowanej pętli nastrzykowej i wynosi w przypadku:

- fluorków 0,01–10 mg/dm³,
- chlorków 0,1–100 mg/dm³,
- azotanów(III) 0,05–20 mg/dm³,
- ortofosforanów 0,1–20 mg/dm³,
- bromków 0,05–20 mg/dm³,
- azotanów(V) 0,1–50 mg/dm³,
- siarczanów(VI) 0,1–200 mg/dm³,
- chloranów 0,03–10 mg/dm³,
- chlorynów 0,01–0,1 mg/dm³,
- bromianów 0,001–1,0 mg/dm³.

ZASADA OZNACZANIA

Rozdział chromatograficzny jonów w fazie ciekłej na kolumnie rozdzielającej prowadzony metodą chromatografii cieczowej. Jako fazy stacjonarne (wypełnienie kolumny) stosuje się wymiennicze anionowe o małej pojemności, fazami ruchomymi są zazwyczaj wodne roztwory soli słabych kwasów jednozasadowych i kwasów dwuzasadowych. Detekcję przeprowadza się najczęściej z wykorzystaniem detektora konduktometrycznego.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek, najlepiej do przeznaczonych tylko do oznaczeń IC. Do mycia naczyń nie wolno stosować kwasów ani detergentów alkalicznych. Próbkę przesączyć przez sącdek membranowy 0,45 μm, a pierwszą część przesącza odrzucić. Można ją przechowywać w temp. 4–6°C.

Czynniki przeszkadzające, duże różnice między stężeniami anionów mogą doprowadzić do typowych zakłóceń, spowodowanych niewystarczającym rozdzieleniem pików. Rozwiązaniem tego typu problemów jest dobieranie parametrów dla konkretnych przypadków, takie jak zwiększenie pętli nastrzykowej, zastosowanie dodatkowej detekcji, np. UV, dopasowanie kolumny do większych zakresów.

WYKONANIE OZNACZENIA

Próbkę umieścić w podajniku lub bezpośrednio nastrzyknąć do układu chromatografii jonowej zawierającego przynajmniej: zbiornik eluentu, pompę niskopulsacyjną, układ

dozowania próbki, kolumnę wstępną, kolumnę analityczną, detektor konduktometryczny, rejestrator.

Wybrana metoda powinna być dostosowywana do rodzaju oznaczanych próbek, posiadane go chromatografu, kolumny analitycznej, eluentów i ogólnych warunków oznaczania, np.:

- chromatograf jonowy Thermo Scientific Dionex Aquion z wbudowaną pompą izokratyczną, systemem odgazowania próżniowego, termostatowaną celą pomiarową detektora konduktometrycznego stosowany jest do oznaczania: fluorków, chlorków, azotanów(III), bromków, azotanów(V), ortofosforanów, siarczanów(VI);
- Supresor CO₂ CRD 300 (4 mm) do usuwania ditlenku węgla z tłumionego eluentu stosowany jest dodatkowo do oznaczania anionów;
- kolumna analityczna IonPac AS9-HC (4 × 250 mm) i kolumna ochronna IonPac AG9-HC (4 × 50 mm);
- pętla nastrojkowa 25μl;
- eluent to 9 mmol/l roztwór Na₂CO₃;
- pętla 350 μl do oznaczania chlorynów, chloranów i bromianów.

ODCZYNNIKI

Zastosować eluent wybrany odpowiednio do rodzaju stosowanej kolumny analitycznej. Do jego przygotowania użyć odgazowanej wody DEMI (o I stopniu czystości).

Przykładowym eluentem jest węglan sodu o stężeniu 9 mmol/dm³. Aby go przygotować, do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ należy dodać 18 cm³ węglanu sodu o stężeniu 0,5 mol/dm³, a następnie dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przesączyć i odgazować.

KALIBRACJA

W przypadku roztworów wzorcowych wyznaczyć odpowiednie czasy retencji. W tym celu określić czas wymywania każdego związku z kolumny w ściśle określonych warunkach pracy chromatografu. Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawę do ich przygotowania stanowią roztwory wzorcowe o odpowiednich stężeniach (tabela 4.8) lub dostępne w handlu gotowe roztwory wzorcowe jedno- lub wieloskładnikowe o odpowiednich stężeniach. W przypadku roztworów z naważek pamiętać o wysuszeniu ich zgodnie z normą, tj. w odpowiedniej temperaturze i przez odpowiedni czas.

W celu sporządzenia roztworów roboczych do kolb miarowych o odpowiedniej pojemności dodać zadane objętości roztworu wzorcowego podstawowego i dopełnić wodą destylowaną do kreski. W razie potrzeby wykonać rozcieńczenia pośrednie: do serii kolb miarowych o pojemności 100 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu roboczego i przygotować roztwory jak podano w tabeli 4.9.

Tabela 4.8. Odważki analityczne roztworów do kalibracji

Anion	Stężenie anionu, mg/dm ³	Sól	Odważka, g
F ⁻	1000	NaF	2,2100
Cl ⁻	1000	NaCl	1,6484
NO ₂ ⁻	1000	NaNO ₂	1,4998
PO ₄ ³⁻	1000	KH ₂ PO ₄	1,4330
Br ⁻	1000	NaBr	1,2877
NO ₃ ⁻	1000	NaNO ₃	1,3707
SO ₄ ²⁻	1000	Na ₂ SO ₄	1,4790
ClO ₂ ⁻	1000	NaClO ₂	1,700
ClO ₃ ⁻	1000	NaClO ₃	1,2753
BrO ₃ ⁻	1000	KBrO ₃	1,500

Tabela 4.9. Przykładowe stężenia roztworów do kalibracji

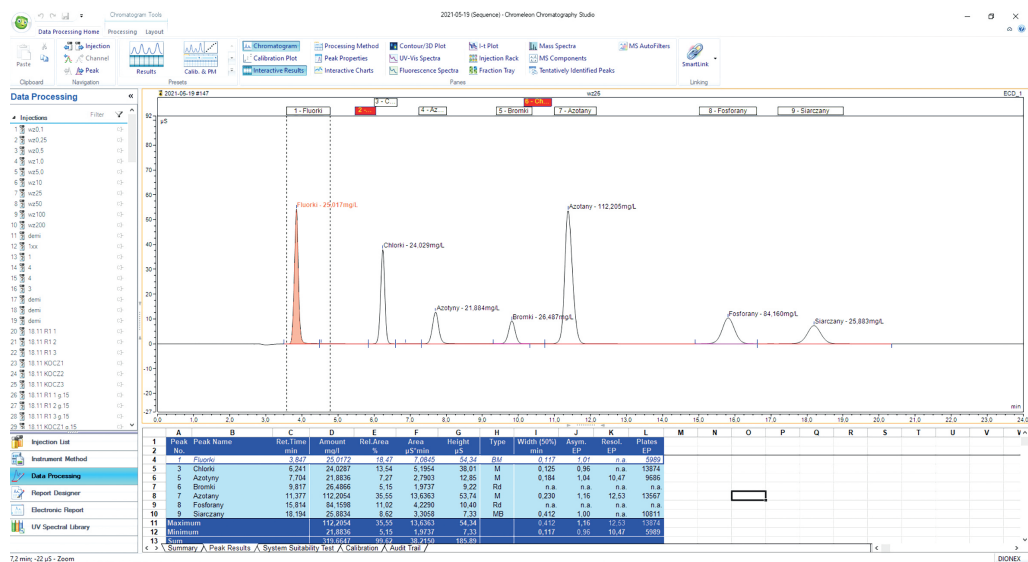
Anion	Stężenia anionu, mg/dm ³
F ⁻	0,1, 0,2, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 0,8, 1,0
Cl ⁻	10, 20, 25, 40, 50, 75, 80, 100
NO ₂ ⁻	0,1, 0,2, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 0,8, 1,0
PO ₄ ³⁻	0,1, 0,2, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 0,8, 1,0
Br ⁻	0,1, 0,2, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 0,8, 1,0
NO ₃ ⁻	1,0, 2,0, 2,5, 4,0, 5,0, 7,5, 8,0, 10
SO ₄ ²⁻	20, 25, 40, 50, 75, 80, 100, 200
ClO ₂ ⁻	0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, 1,0
ClO ₃ ⁻	0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, 1,0
BrO ₃ ⁻	0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, 1,0

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynik stężenia poszczególnych anionów wyrażony w mg/dm³ obliczyć na podstawie zależności stężenia roztworów wzorcowych od powierzchni lub ewentualnie wysokości piku na chromatogramie (rys. 4.13) i podać z dokładnością do:

- trzech cyfr znaczących, np. chlorki 45,1 mg/dm³, siarczan(VI) 125 mg/dm³, azotan(V) 1,51 mg/dm³;
- dwóch cyfr znaczących w przypadku mniejszych wyników wartości stężenia, np. chlorany 0,052 mg/dm³.

Jednostki, w których wyrażany jest wynik, zależą od wykorzystanych roztworów wzorcowych – dotyczy to głównie anionów azotanowych(V) i fosforanowych. Jeżeli konieczne jest wyrażenie wyniku w innej jednostce, przeliczenia dokonać z wykorzystaniem współczynników przeliczeniowych anionów z tabeli 4.10.



Rys. 4.13. Przykładowy chromatogram

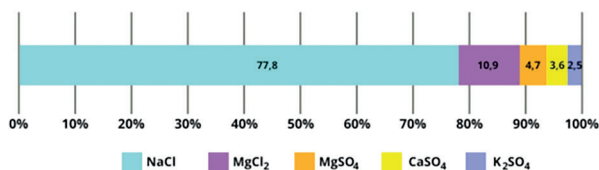
Tabela 4.10. Współczynniki przeliczeniowe zawartości anionów

Nazwa	Mnożnik wyników
NO ₃ ⁻ na N-NO ₃	0,2259
N-NO ₃ na NO ₃ ⁻	4,4267
NO ₂ ⁻ na N-NO ₂	0,3043
N-NO ₂ na NO ₂ ⁻	3,2882
PO ₄ ³⁻ na P-PO ₄ ³⁻	0,3261
P-PO ₄ ³⁻ na PO ₄ ³⁻	3,0665

4.16. Chlorki

Chlorki (sole kwasu solnego) występują w dużych stężeniach w środowisku wodnym, co jest związane z ich rozpuszczalnością w wodzie, rosnącą wraz ze wzrostem temperatury wody. Decyduje to o powszechnym występowaniu chlorków w skorupie ziemskiej i uwalnianiu ich do wody. Zawartość chlorków w wodach powierzchniowych i podziemnych mieści się w bardzo szerokich zakresach odpowiednio 2,07–900 gCl/m³ i 4,0–495 gCl/m³. Źródłem chlorków w wodach naturalnych są skały ulegające wietrzeniu, spływy powierzchniowe z terenów rolniczych oraz ścieki przemysłowe, natomiast na terenach wydobywczych wody kopalniane, które charakteryzują się bardzo dużym stężeniem chlorku sodu, sięgającym 35 kg/m³. W jednej z rzek polskich wykazano stężenie chlorków na poziomie 18886 gCl/m³, co świadczy o zrzucie kopalnianych wód słonych do tej rzeki.

Chlorki są głównym składnikiem wód morskich (rys. 4.14), a wraz z siarczanami stanowią 100% udziału soli w wodach morskich. Właśnie obecność chlorków sodu w stężeniu większym niż 250 g/m^3 decyduje o słonym smaku tych wód. Taki sam posmak wyczuwalny jest dopiero przy stężeniu 1000 g/m^3 , jeżeli w wodzie obecny jest chlorek wapnia lub magnezu [52].



Rys. 4.14. Rodzaj i udział procentowy soli zawartych w wodach morskich [32]

Obecność chlorków w wodzie wodociągowej, podobnie jak obecność siarczanów, przyspiesza korozję przewodów wodociągowych i jest limitowana.

4.16.1. Oznaczanie chlorków

OZNACZANIE

Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu(VI) jako wskaźnika (metoda Mohra) przyjęta na podstawie normy: PN-ISO 9297:1994.

ZAKRES OZNACZANIA

$5\text{--}150 \text{ mg/dm}^3$, w przypadku większych wartości stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Reakcja chlorków z jonami srebra prowadzi do powstania nierozpuszczalnego chlorku srebra wytrącającego się ilościowo. Wprowadzenie niewielkiego nadmiaru jonów srebra w obecności jonów chromianowych jako wskaźnika powoduje utworzenie czerwono-brązowego chromianu srebra. Utrzymanie wartości pH w zakresie $5\text{--}9,5$ umożliwia wytrącenie osadu.

PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Przy pobieraniu i utrwalaniu próbek stosować się do ogólnych norm wynikających z rodzaju pobieranej wody.

WYKONANIE OZNACZENIA

Jeżeli wartość pH próbki nie mieści się w zakresie 5–9,5, należy doprowadzić ją do odpowiedniego poziomu, używając odpowiednio:

- kwasu azotowego(V) (roztworu r o stężeniu 0,1 mol/dm³) w przypadku pH większego niż 9,5;
- wodorotlenku sodu (roztworu o stężeniu 0,1 mol/dm³) w przypadku pH mniejszego niż 5,0.

Odmierzyć 100 cm³ badanej próbki do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³, dodać 1 cm³ roztworu chromianu(VI) potasu jako wskaźnika. Miareczkowanie prowadzić za pomocą biurety o pojemności nie mniejszej niż 25 cm³ roztworem azotanu srebra 0,01 mol/dm³, aż do zmiany zabarwienia na czerwonobrazowe.

Próbkę ślełą wykonać w sposób przyjęty dla próbki analitycznej, zastępując ją 100 cm³ wody destylowanej.

ODCZYNNIKI

AZOTAN SREBRA w postaci roztworu o stężeniu 0,01 mol/dm³

Przygotowanie: 1,6987 g azotanu srebra, uprzednio wysuszonego do stałej masy w temp. 105°C, rozpuścić w wodzie destylowanej i rozcieńczyć w kolbie miarowej do 1000 cm³. Mianować za pomocą 10 cm³ wzorcowego roztworu chlorku sodu o stężeniu 0,01 mol/dm³, rozcieńczonego do 100 cm³.

UWAGA! Wszystkie związki zawierające srebro są wrażliwe na światło, dlatego przygotowany roztwór zachowa swoją ważność przez kilka miesięcy pod warunkiem, że będzie przechowywany w ciemnej butelce. Sole srebra powodują krótkotrwałe zabarwienie skóry na brązowo.

CHROMIAN(VI) POTASU w postaci 10-procentowego roztworu

Przygotowanie: 10 g chromianu(VI) potasu rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do 100 cm³.

CHLOREK SODU w postaci roztworu wzorcowego o stężeniu 0,01 mol/dm³

Przygotowanie: 0,5844 g chlorku sodu, uprzednio wysuszonego do stałej masy w temp. 105°C, rozpuścić i rozcieńczyć w kolbie miarowej do 1000 cm³ wodą destylowaną.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Stężenie chlorków w próbce w mg/dm³, w zaokrągleniu do 1 mg/dm³, obliczone według wzoru:

$$C_{Cl} = C_{(AgNO_3)} \cdot (V_s - V_0) \cdot 1000/V$$

gdzie:

C_{Cl} – zawartość chlorków, mg/dm^3 ,

$C_{(AgNO_3)}$ – stężenie azotanu srebra, $0,01 mol/dm^3$,

V_s – objętość azotanu srebra zużyta do miareczkowania próbki wobec chromianu,

V_0 – objętość azotanu srebra zużyta do miareczkowania wody destylowanej wobec chromianu,

V – objętość próbki pobrana do miareczkowania, $100 cm^3$.

INNE METODY OZNACZANIA CHLORKÓW

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy: PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

4.17. Sód i potas

Zawartość obu metali alkalicznych w wodach naturalnych jest niewielka, przy czym stwierdzone stężenia sodu są wielokrotnie większe niż stężenia potasu. Ze względu na wzrastający poziom zanieczyszczenia wód naturalnych zawartość ta jest jednak większa niż dawniej.

Wody podziemne charakteryzują się większą zawartością obu kationów niż wody powierzchniowe. W Polsce w wodach podziemnych stwierdza się obecność jonów Na^+ i K^+ w zakresach: $1,1-639,2 gNa/m^3$ i $0,6-116,7 gK/m^3$. Większe stężenie sodu jest skutkiem mniejszego stopnia jego adsorpcji w środowisku glebowym niż potasu.

Stężenie sodu i potasu w wodach naturalnych jest wprost proporcjonalne do stopnia mineralizacji tych wód. Ze względu na poziom mineralizacji wody te dzielone są na nisko- (zawartość soli $50-500 mg/dm^3$), średnio- (zawartość soli $500-1500 mg/dm^3$) i wysokozmineralizowane (zawartość soli powyżej $1500 mg/dm^3$). Podział ten stosuje się najczęściej w odniesieniu do wody mineralnej, butelkowanej lub leczniczych wód mineralnych.

Sód i potas to mikroelementy niezbędne w organizmie człowieka, ponieważ umożliwiają jego prawidłowe funkcjonowanie. Sód jest odpowiedzialny za prawidłową pracę mięśnia sercowego, reguluje gospodarkę kwasowo-zasadową i wodno-elektrolitową oraz bierze udział w procesie wchłaniania składników odżywczych. Potas odpowiada za prawidłowe natlenienie mózgu, usprawnia pamięć i koncentrację, reguluje pracę układu krążenia i układu nerwowego [31].

4.17.1. Oznaczanie sodu i potasu

OZNACZANIE ROZPUSZCZONYCH KATIONÓW

Oznaczanie rozpuszczonych jonów litu, sodu, potasu, amonu, wapnia i magnezu metodą chromatografii jonowej przyjętą dla wód i ścieków na podstawie normy: PN-EN ISO 14911:2002.

ZAKRES OZNACZANIA

Jest ściśle uzależniony od m.in. warunków metody opracowanej dla danego chromatografu, rodzaju kolumny rozdzielającej, zakresu czułości detektora, stosowanej pętli nastrzykowej i wynosi w przypadku:

- litu 0,1–20 mg/dm³,
- sodu 1,0–100 mg/dm³,
- potasu 1,0–100 mg/dm³,
- jonów amonowych 0,05–20 mg/dm³,
- wapnia 1,0–100 mg/dm³,
- magnezu 1,0–100 mg/dm³.

ZASADA OZNACZANIA

Rozdział chromatograficzny jonów prowadzony w fazie ciekłej na kolumnie rozdzielającej metodą chromatografii cieczowej. Jako fazy stacjonarne (wypełnienie kolumny) stosowane są wymiennicze kationowe o małej pojemności, a jako fazy ruchome najczęściej wodne roztwory słabych kwasów. Detekcję przeprowadza się zazwyczaj z wykorzystaniem detektora konduktometrycznego.

PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Próbki pobrać do czystych butelek, najlepiej przeznaczonych do oznaczeń metodą chromatografii jonowej. Do mycia naczyń nie wolno używać kwasów ani detergentów alkalicznych. Próbkę przesączyć przez sącdek membranowy 0,45 μm, a pierwszą część przesączu odrzucić. Można ją przechowywać w temp. 4–6°C.

Czynniki przeszkadzające, np. duże różnice między stężeniami kationów, mogą doprowadzić do typowych zakłóceń spowodowanych niewystarczającym rozdzielaniem pików. Rozwiązania tego typu problemów, np. zwiększenie pętli nastrzykowej, zastosowanie dodatkowej detekcji (np. promieniowanie UV), dopasowanie kolumny do większych zakresów, są dobierane do konkretnych przypadków.

WYKONANIE OZNACZENIA

Próbkę umieścić w podajniku lub bezpośrednio nastrzyknąć do chromatografu jonowego.

Przykładowa metoda:

Do oznaczania kationów litu, sodu, potasu, jonu amonowego, wapnia, magnezu stosowane są:

- kolumna analityczna IonPac SCS1 (4 × 250 mm) i kolumna ochronna IonPac SCG1 (4 × 50 mm);
- pętla nastrzykowa 15 µl;
- eluent to 3 mmol/dm³ kwas MSA.

ODCZYNNIKI

Zastosować eluent wybrany odpowiednio do rodzaju stosowanej kolumny analitycznej. Do przygotowania tego odczynnika należy użyć odgazowanej wody DEMI (o I stopniu czystości).

Przykładowym eluentem jest kwas metasulfonowy (MSA) o stężeniu 3 mmol/dm³. Aby go przygotować, do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ należy dodać 0,197 cm³ MSA o gęstości 1,4810 g/cm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przesączyć i odgazować.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawę do ich przygotowania stanowią dostępne w handlu gotowe roztwory wzorcowe jedno- lub wieloskładnikowe, o odpowiednich stężeniach.

Konieczne jest wykonanie roztworów roboczych: do kolb miarowych o odpowiedniej pojemności dodać zadane objętości roztworu wzorcowego podstawowego i dopełnić wodą destylowaną do kreski (tabela 4.11). W razie potrzeby wykonać rozcieńczenia pośrednie.

Tabela 4.11. Przykładowe stężenia roztworów do kalibracji

Kation	Stężenia kationu, mg/dm ³
Li ⁺	0,1, 0,2, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 0,8, 1,0
Na ⁺	10, 20, 25, 40, 50, 75, 80, 100
K ⁺	10, 20, 25, 40, 50, 75, 80, 100
NH ₄ ⁺	0,1, 0,2, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 0,8, 1,0
Ca ₂ ⁺	1,0, 2,0, 5,0, 10, 20, 25, 50, 100
Mg ₂ ⁺	0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 7,5, 10, 20, 40

Do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 cm³ każda odmierzyć odpowiednie objętości roztworu roboczego i przygotować roztwory (tabela 4.11).

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Stężenie poszczególnych kationów wyrażone w mg/dm³ obliczyć na podstawie zależności stężenia wzorców od powierzchni lub ewentualnie wysokości piku chromatogramu. Wynik podać z dokładnością do trzech cyfr znaczących w przypadku wyników o większej wartości, np. wapń 45,1 mg/dm³, sód 125 mg/dm³, magnez 4,51 mg/dm³, i do dwóch cyfr znaczących w przypadku wyników o mniejszej wartości, np. jon amonowy 0,28 mg/dm³.

OZNACZANIE SODU I POTASU

Metoda absorpcyjna spektrometrii atomowej na podstawie normy: PN-ISO 9964:2004-1,2.

Sód i potas powszechnie oznaczane są w próbkach wody metodą płomieniową ASA z wykorzystaniem przewidzianych do tego celu lamp (tabela 4.12).

Tabela 4.12. Długości fali świetlnej w detekcji wybranych metali za pomocą lamp

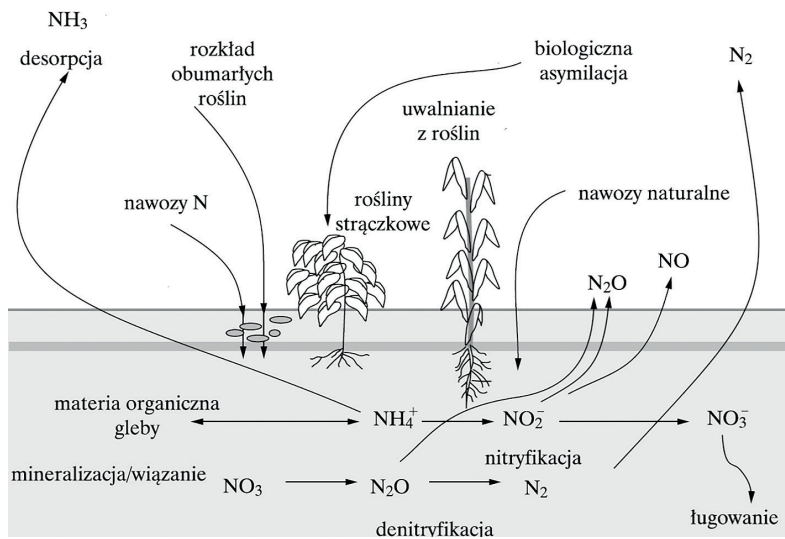
Nazwa metalu	Długość fali, nm
Sód	589,0
Potas	766,5

ZASADA OZNACZANIA

Do badanej próbki dodać roztwór chlorku cezu w celu stłumienia jonizacji. Dochodzi wówczas do bezpośredniego zasysania próbki do płomienia powietrze/acetylen w spektrometrze absorpcji atomowej. Absorbancje zmierzyć przy długości fali wynoszącej 589,0 nm w przypadku sodu i 766,5 nm w przypadku potasu. Dzięki wyznaczonej na konkretnym aparacie krzywej wzorcowej otrzymany wynik oznacza stężenia danego jonu wyrażone w mg/dm³.

4.18. Nieorganiczne związki azotu

Azot występuje w przyrodzie w postaci gazowej, rozpuszczonej i zawieszanej. Jego forma i miejsce występowania ulegają zmianie, ponieważ związki azotu krążą w środowisku (rys. 4.15).



Rys. 4.15. Obieg azotu w przyrodzie [35]

Źródłem związków azotowych pochodzenia antropogenicznego w wodach, głównie podziemnych, są:

- nawożenie gleb gnojowicą i nieorganicznymi nawozami azotowymi;
- ścieki bytowo-gospodarcze, z hodowli zwierząt oraz przemysłowe (głównie z przemysłu chemicznego i spożywczego);
- odcieki ze składowisk odpadów zawierających związki azotu;
- opady atmosferyczne infiltrujące do wód podziemnych.

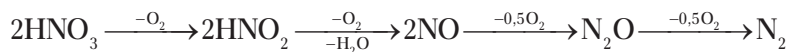
Azot w wodach naturalnych obecny jest w postaci jonu amonowego (NH_4^+), a także jonów azotanowych(III) NO_2^- i azotanowych(V) NO_3^- . Ulega jednak przemianom, których kierunek i szybkość zależą od zawartości tlenu w wodzie oraz wartości pH i poziomu zanieczyszczenia wody. Na podstawie zawartości wymienionych form azotu w wodach powierzchniowych określa się odległość badanych wód od źródła zanieczyszczenia. Zawartość form azotu w wodach powierzchniowych i podziemnych podana jest w tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Zawartość związków azotu w wodach w Polsce [45]

Rodzaj wody	NH_4^+ , $\text{gNH}_4^+/\text{m}^3$	NO_2^- , $\text{gNO}_2^-/\text{m}^3$	NO_3^- , $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$
Podziemna	0,05–53,0	0,17–0,96	0,08–210
Powierzchniowa	0,02–5,10	0,01–0,10	0,23–15,86

Związkami azotu dominującymi w wodach powierzchniowych są azotany(V), które w warunkach deficytu tlenu i pod wpływem bakterii denitryfikacyjnych mogą podlegać redukcji (denitryfikacji), a produktem tego procesu jest jon amonowy lub azot gazowy.

Obecność jonów amonowych w wodach powierzchniowych świadczy o ich świeżym zanieczyszczeniu ściekami. Przebieg procesu denitryfikacji przedstawia poniższa reakcja:



W wodach podziemnych w największej ilości występuje jon amonowy, który w warunkach tlenowych może ulegać nitryfikacji do azotanów(V). Proces ten przebiega dwuetapowo i z wydzieleniem energii, którą mikroorganizmy wykorzystują do syntezy komórek. W uproszczony sposób opisują go poniższe reakcje:



Proces nitryfikacji jest jedną z reakcji prowadzących do samooczyszczania wód naturalnych, dzięki czemu możliwa staje się ocena odległości badanych wód od źródła ich zanieczyszczenia.

4.18.1. Oznaczanie jonów amonowych

OZNACZANIE

Na podstawie normy: PN-ISO 7150-1:2002. Część 1: Manualna metoda spektrofotometryczna stosowana jest w analizie wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz w analizie większości wód surowych i ścieków. Zastosowanie metody do badania wód zabarwionych lub nadmiernie zasolonych powinno być poprzedzone destylacją.

ZAKRES OZNACZANIA

0,01–1,0 mg/dm³ w objętości 40 ml, w przypadku większych wartości stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

W wyniku reakcji jonów amonowych z jonami salicylanowymi i chloranowymi(I), w obecności nitroprusydku sodu tworzy się zabarwienie od jasnozielonego do niebieskiego. Pomiar spektrofotometryczny wykonać przy długości fali wynoszącej 655 nm.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

W przypadku próbki zawierającej zawiesiny zaleca się przesączenie grawitacyjne przez sącdek miękki lub przemyty sącdek z włókna szklanego.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do cylindra Nesslera o pojemności 100 cm³ odmierzyć 40 cm³ próbki, dodać 4,0 cm³ odczynnika tworzącego zabarwienie i dobrze wymieszać. Następnie dodać 4,0 cm³ roztworu dichloroizocyjanuranu sodu, dopełnić wodą destylowaną do objętości 50 ml i ponownie dobrze wymieszać. Po upływie 30 min zmierzyć absorbancję w kuwecie o długości drogi optycznej równej 10 mm, przy długości fali wynoszącej 655 nm. Czas można skrócić z 30 do 15 min, ale pod warunkiem, że krzywą wzorcową wykona się także w skróconym czasie. Równocześnie należy przygotować wodę destylowaną jako próbę zerową.

ODCZYNNIKI

ODCZYNNIK TWORZĄCY ZABARWIENIE

Przygotowanie: odważyć kolejno 130 g salicylanu sodu, 130 g × 2hydratu cytrynianu trisodu i 0,970 g pentacyjanonitrozylżelazianu(III) sodu [nitroprusydek sodu]. Wszystkie związki rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1000 cm³.

DICHLOROIZOCYJANURAN SODU w postaci roztworu

Przygotowanie: odważyć 32 g wodorotlenku sodu i rozpuścić w 500 cm³ wody destylowanej. Po ostudzeniu (w wyniku reakcji egzotermicznej roztwór ulegnie podgrzaniu) dodać 2,0 g × 2hydratu dichloroizocyjanuranu sodu i rozcieńczyć do objętości 1000 cm³.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców.

Jon amonowy – roztwór wzorcowy o stężeniu 1000 mgNH₄⁺/dm³ (1 cm³ roztworu zawiera 1 mg jonu amonowego)

Przygotowanie: w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm³ rozpuścić 2,971 g chlorku amonu, wysuszonego w temp. 105°C do stałej masy, w ok. 800 cm³ wody destylowanej i dopełnić do kreski.

Jon amonowy – roztwór wzorcowy 100 mgNH₄⁺/dm³ (1 cm³ roztworu zawiera 0,1 mg jonu amonowego)

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ odmierzyć 10 cm³ roztworu 1000 mg/dm³ NH₄⁺ i dopełnić wodą do kreski.

Jon amonowy – roztwór wzorcowy o stężeniu 1 mgNH₄⁺/dm³ (1 cm³ roztworu zawiera 0,001 mg jonu amonowego)

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ odmierzyć 1 cm³ roztworu 100 mgNH₄⁺/dm³ i dopełnić wodą do kreski.

Do 8 kolb miarowych o objętości 50 cm³ odmierzyć ilości wzorca 1 mgNH₄⁺/dm³ podane w tabeli 4.14 i postępować jak z próbką, pamiętając, że objętość próbki i wzorca wynosi 40 cm³.

Tabela 4.14. Przykładowe zestawienie wzorców

Numer wzorca	Objętość roztworu 1 mg/dm ³ NH ₄ ⁺ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	2,0	0,05
2	4,0	0,10
3	6,0	0,15
4	8,0	0,20
5	10	0,25
6	20	0,50
7	30	0,75
8	40	1,0

Krzywą kalibracyjną wyznacza się jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 655 nm od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mgNH₄⁺/dm³, z dokładnością do – jednego miejsca znaczącego, przy czym stężenie jonu amonowego: 1 mgNH₄⁺/dm³ odpowiada stężeniu 0,778 mg/dm³ azotu amonowego.

INNE METODY OZNACZANIA

Oznaczanie rozpuszczonych jonów litu, sodu, potasu, amonu, wapnia i magnezu metoda chromatografii jonowej (patrz podrozdz. 4.17.1).

4.18.2. Oznaczenie azotanów(III)

OZNACZANIE

Metodą kolorymetryczną z α-naftyloaminą [9].

ZAKRES OZNACZANIA

Azotany(III) w wodzie i ściekach przy stężeniu 0,001–0,1 mg/dm³, w przypadku wyższych wartości stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Azotany(III) w środowisku kwasowym (pH 2,0–3,0) tworzą z kwasem sulfanilowym w obecności α -naftyloaminy barwny, czerwono-fioletowy związek. Reakcja ta jest wykorzystywana do oznaczania azotanów(III) w próbkach wodnych. Intensywność czerwono-fioletowego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia azotanów(III) w próbce i określa się ją za pomocą spektrofotometru, mierząc absorbancję przy długości fali wynoszącej 540 nm.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa. Analizę przeprowadzić najlepiej nie później niż przed upływem 24 h od momentu pobrania. W razie potrzeby próbkę można przechować dłużej, ale koniecznie w chłodnym i ciemnym miejscu.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do kolby cylindra Nesslera odmierzyć 100 cm³ próbki, dodać 1 cm³ kwasu sulfanilowego, wymieszać i pozostawić na 5 min. Następnie dodać 1 cm³ roztworu α -naftyloaminy, ponownie wymieszać i pozostawić na 10 min. Po upływie tego czasu zmierzyć absorbancję przy długości fali wynoszącej 540 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej. Zawartość azotanów(III) odczytać z wyznaczonej wcześniej krzywej wzorcowej.

ODCZYNNIKI

ROZTWÓR α -NAFTYLOAMINY

Przygotowanie: rozpuścić 0,5 g α -naftyloaminy w 30-procentowym kwasie octowym, wlać do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ i dopełnić kwasem do kreski. Roztwór jest nietrwały, dlatego powinien być przechowywany w butelce z ciemnego szkła.

ROZTWÓR KWASU SULFANILOWEGO

Przygotowanie: rozpuścić 8,0 g kwasu sulfanilowego w ok. 500 cm³ gorącej wody destylowanej, ostudzić, dodać 300 cm³ lodowatego kwasu octowego, wlać do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawę do ich przygotowania stanowi roztwór o stężeniu $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Kolejno sporządzić roztwory wzorcowe o stężeniach:

- 100 mg/dm^3 : rozpuścić $0,4927 \text{ g}$ azotanu(III) sodu w wodzie destylowanej, wlać do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 , dopełnić wodą destylowaną do kreski;
- $1,0 \text{ mg/dm}^3$: pobrać 10 cm^3 roztworu 100 mg/dm^3 do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski;
- $0,1 \text{ mg/dm}^3$: pobrać 100 cm^3 roztworu o stężeniu $1,0 \text{ mg/dm}^3$ do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przygotować w dniu wyznaczania krzywej.

Do serii kolb miarowych o pojemności 100 cm^3 odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego $0,1 \text{ mg/dm}^3$, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać (tabela 4.15). Absorbancję zmierzyć przy długości fali wynoszącej 540 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej.

Tabela 4.15. Przykładowe roztwory wzorcowe do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej

Numer wzorca	Objętość roztworu $0,1 \text{ mg/dm}^3$, cm^3	Stężenie wzorca, mg/dm^3
1	1,0	0,001
2	3,0	0,003
3	5,0	0,005
4	8,0	0,008
5	10,0	0,010
6	20,0	0,020
7	40,0	0,040
8	50,0	0,050

Krzywą kalibracyjną wyznacza się jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 540 nm od stężenia roztworów wzorcowych.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mg/dm^3 , z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

INNE METODY OZNACZANIA

Azotyiny w wodzie i ściekach metodą absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej na podstawie normy: PN-EN 26777:1993.

ZASADA OZNACZANIA

Azotany(III) w środowisku kwasowym (pH 1,9) tworzą z 4-aminobenzeniosulfoamidem w obecności kwasu fosforowego(V) różowy związek. Intensywność różowego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia azotanów(III) w próbce i określa się ją za pomocą spektrofotometru, mierząc absorbcję przy długości fali wynoszącej 540 nm.

ODCZYNNIKI

ROZTWÓR TWORZĄCY ZABARWIENIE

Przygotowanie: rozpuścić 40,0 g 4-aminobenzeniosulfoamidu w mieszaninie 100 cm³ kwasu fosforowego(V) o gęstości ok. 1,7 g/cm³ i 500 cm³ wody destylowanej. Następnie dodać 2,00 g dihydrochlorku N-(1-naftylo)-1,2-diaminoetanowego, wlać do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać. Roztwór przechowywany w butelce z ciemnego szkła zachowuje swoją trwałość przez 1 miesiąc.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do cylindra Nesslera odmierzyć 40 cm³ próbki, dodać 1 cm³ odczynnika tworzącego zabarwienie, wymieszać i pozostawić na 20 min. Po upływie tego czasu zmierzyć absorbcję przy długości fali wynoszącej 540 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej. Zawartość azotanów(III) odczytać z wyznaczonej wcześniej krzywej wzorcowej.

INNE METODY OZNACZANIA

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy: PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

4.18.3. Oznaczanie azotanów(V)

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI

Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną [9].

ZAKRES OZNACZANIA

Azotany(V) w wodzie i ściekach przy stężeniu 1,0–100 mg/dm³, w przypadku wyższych stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Po odparowaniu próbki azotan(V) tworzą z kwasem fenolodisulfonowym nitropochodne, które w środowisku silnie zasadowym dają żółte zabarwienie. Zabarwienie określa się, mierząc absorbancję przy długości fali wynoszącej 410 nm. Intensywność żółtego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia azotanów(V) w próbce i określa się ją za pomocą spektrofotometru.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa. Analizę przeprowadzić nie później niż przed upływem 24 h od momentu pobrania. W razie potrzeby próbki mogą być przechowywane dłużej, ale koniecznie w chłodnym i ciemnym miejscu.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do parownicy porcelanowej odmierzyć 100 cm³ próbki lub odpowiednio mniejszą ilość, aby szybciej ją odparować. Zazwyczaj wystarcza 10 cm³, ostatecznie jest to jednak zależne od spodziewanego stężenia. Próbkę trzeba odparować w łaźni wodnej do sucha. Po ochłodzeniu dodać 1 cm³ kwasu fenolodisulfonowego i dokładnie rozcieierać szklaną bagietką, aż do rozpuszczenia powstałego osadu. Następnie przepłukać kilkakrotnie parownicę wodą destylowaną, zlewając ilościowo do cylindra Nesslera o pojemności 100 cm³. Dodawać porcjami 20-procentowy wodorotlenek sodu, aż do uzyskania trwale utrzymującego się żółtego zabarwienia. Wszystko wymieszać i dopełnić wodą destylowaną do 100 cm³, zmierzyć absorbancję przy długości fali wynoszącej 410 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej. Zawartość azotanów(V) odczytać z wyznaczonej wcześniej krzywej wzorcowej.

ODCZYNNIKI

KWAS FENOLODISULFONOWY – roztwór w H₂SO₄.

WODOROTLENEK SODU – roztwór 20-procentowy.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawę do ich przygotowania stanowi roztwór wzorcowy o stężeniu 100 mg/dm³. Aby go sporządzić, należy rozpuścić w wodzie destylowanej 0,7218 g azotanu(V) potasu, wysuszonego do stałej masy w temp. 105°C, wlać do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie do serii kolb miarowych o pojemności 100 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego o stężeniu 100 mg/dm³, do-

pełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać (tabela 4.16). Absorbancję zmierzyć przy długości fali wynoszącej 410 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej.

Tabela 4.16. Przykładowe roztwory wzorcowe do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej

Numer wzorca	Objętość roztworu 100 mg/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	1,0	1,00
2	3,0	3,00
3	5,0	5,00
4	8,0	8,00
5	10,0	10,0
6	20,0	20,0
7	40,0	40,0
8	50,0	50,0

Krzywą kalibracyjną wyznacza się jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 410 nm od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mg/dm³, z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

INNE METODY OZNACZANIA

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy: PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

4.18.4. Przykłady obliczeniowe

Przykład 1

Jaka jest zawartość jonów azotanowych(V) w val/m³ w wodzie, jeżeli ich stężenie w gNO₃⁻/m³ wynosi 10,5?

ROZWIĄZANIE:

$$R_{\text{NO}_3^-} = \frac{M_{\text{NO}_3^-}}{W} = \frac{14 + 3 \cdot 16}{1} = 62 \text{ g/val}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{10,5 \text{ g/m}^3}{R_{\text{NO}_3^-}} = \frac{10,5 \text{ g/m}^3}{62 \text{ g/val}} = 0,17 \text{ val/m}^3$$

Przykład 2

Jaka jest sumaryczna zawartość azotu nieorganicznego w wodzie zawierającej 0,2 g azotu amonowego w m³, 0,01 mg azotanów(III) w dm³ i 17 gramów azotanów(V) w m³?

ROZWIĄZANIE:

$$\text{NH}_4^+ = 0,2 \text{ gN/m}^3$$

$$\text{NO}_2^- = 0,01 \text{ mgNO}_2^-/\text{dm}^3$$

$$\text{NO}_3^- = 17 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3$$

$$R_N = M_N = 14 \text{ g/val}$$

$$R_{\text{NO}_2^-} = \frac{M_{cz}}{W} = \frac{14 + 2 \cdot 16}{1} = 46 \text{ g/val}$$

$$R_{\text{NO}_3^-} = \frac{M_{cz}}{W} = \frac{14 + 3 \cdot 16}{1} = 62 \text{ g/val}$$

$$\text{NH}_4^+ = 0,2 \text{ gN/m}^3 : R_N = 0,2 \text{ gN/m}^3 : 14 \text{ g/val} = 0,014 \text{ val/m}^3$$

$$\begin{aligned} \text{NO}_2^- = 0,01 \text{ mgNO}_2^-/\text{dm}^3 &= 0,01 \text{ gNO}_2^-/\text{m}^3 : R_{\text{NO}_2^-} = 0,01 \text{ mgNO}_2^- : 46 \text{ g/val} = \\ &= 0,0002 \text{ val/m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{NO}_3^- = 17 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3 : R_{\text{NO}_3^-} = 17 \text{ gNO}_3^-/\text{m}^3 : 62 \text{ g/val} = 0,274 \text{ val/m}^3$$

Sumaryczna zawartość azotu nieorganicznego w wodzie wynosi:

$$\begin{aligned} N_{(\text{nicorg})} &= \text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- = 0,014 \frac{\text{val}}{\text{m}^3} + 0,0002 \frac{\text{val}}{\text{m}^3} + 0,274 \frac{\text{val}}{\text{m}^3} = \\ &= 0,2882 \frac{\text{val}}{\text{m}^3} \cdot R_N = 0,2882 \frac{\text{val}}{\text{m}^3} \cdot 14 \text{ g/val} = 4,03 \text{ gN/m}^3 \end{aligned}$$

4.19. Ortofosforany

Związki fosforu trafiają do wód w wyniku wietrzenia skał i rozpuszczania minerałów, erozji gleby, zwłaszcza tej intensywnie użytkowanej nawozami sztucznymi i naturalnymi, wprowadzania do wód i ścieków oraz wraz z opadami atmosferycznymi. W wodach naturalnych fosfor najczęściej występuje jako P⁵⁺, głównie w postaci ortofosforanów. W wodach podziemnych zawartość ortofosforanów mieści się w zakresie 0,47–7,11 gPO₄⁻³/m³.

W wodach powierzchniowych związki fosforu są stałym składnikiem, a ich stężenie zależy od poziomu zanieczyszczenia i jest zmienne w ciągu roku – w okresach dużej aktywności biologicznej (w miesiącach letnich) jest znacznie mniejsze niż w pozostałych porach roku.

Jony fosforanowe(V) tworzą trudno rozpuszczalne połączenia z jonami wapnia, żelaza i glinu. Ich znaczne ilości wytrącają się z wody, a następnie akumulują się w osadzie dennym, przy czym okresowo (podczas stratyfikacji termicznej) mogą uwalniać się do wody. Najczęściej dzieje się tak w jeziorach. W wodach polskich jezior stwierdzono maksymalne stężenie $2,28 \text{ gPO}_4^{-3}/\text{m}^3$, a w wodach płynących $1,1 \text{ gPO}_4^{-3}/\text{m}^3$. Małe stężenie ortofosforanów może być czynnikiem limitującym rozwój mikroorganizmów, w tym glonów. Wody zawierające mniejsze ilości nutrientów są nazywane oligotroficznymi i mezotroficznymi.

Obecność podwyższonych stężeń ortofosforanów w wodzie wodociągowej może być przyczyną wtórnego rozwoju mikroorganizmów.

4.19.1. Oznaczanie ortofosforanów

OZNACZANIE

Kolorymetryczna metoda molibdenianowa z kwasem askorbinowym jako reduktorem na podstawie normy: PN-88 C-04537/04.

ZAKRES OZNACZANIA

0,05–10,0 mg/dm³, w przypadku większych stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

W środowisku kwasowym ortofosforany tworzą z molibdenianem amonowym, w obecności jonów antymonu, związek kompleksowy, z którego po redukcji kwasem askorbinowym powstaje błękit fosforomolibdenowy. Intensywność niebieskiego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości ortofosforanów i określa się ją za pomocą spektrofotometru przy długości fali wynoszącej 690 nm.

PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Próbkę pobierać do czystych, butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności min. 250 cm³. Jeśli jest mętna, przesączyć. Oznaczenie wykonać możliwie najszybciej od momentu pobrania. W razie konieczności próbka może być przechowy-

wana. Należy ją jednak utrwalić przez dodanie 2 cm³ chloroformu na 1 dm³ i oznaczyć przed upływem 48 h.

WYKONANIE OZNACZENIA

Jeśli pH próbki nie mieści się w zakresie 3–10, doprowadzić je do tej wartości, używając odpowiednio roztworów wodorotlenku sodu (roztwór 10-procentowy) lub kwasu siarkowego(VI) (1+6). Do cylindra Nesslera o pojemności 100 cm³ odmierzyć 100 cm³ próbki, dodać 1 cm³ kwasu askorbinowego i wymieszać, następnie dodać 2 cm³ odczynnika mieszanego i ponownie wymieszać. Po upływie 10 min, lecz przed upływem 30 min, zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali wynoszącej 690 nm. Pomiar wykonać za pomocą spektrofotometru i z wykorzystaniem próbki ślepej w kuwecie odniesienia (kuwecie o długości drogi optycznej równej 5 cm). Próbkę ślepa wykonać jak próbkę analityczną, zastępując ją 100 cm³ wody destylowanej.

ODCZYNNIKI

ODCZYNNIK MIESZANY – roztwór

Przygotowanie: 100 cm³ 13-procentowego roztworu molibdenianu amonu oraz 100 cm³ 0,35-procentowego roztworu winianu antymonylo-potasowego wlać do 300 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) (1+1). Odczynnik przechowywany w ciemnej butelce zachowa swoją ważność przez ok. 2 miesiące.

KWAS ASKORBINOWY – roztwór 10-procentowy. Przechowywać w ciemnej butelce, w chłodnym miejscu. Ważność zachowuje tak długo, jak długo pozostaje bezbarwny.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawą do ich przygotowania stanowi roztwór o stężeniu 1 mg/dm³. Kolejno sporządzić roztwory wzorcowe o stężeniach:

- 1000 mg/dm³: 1,4327 g diwodorofosforanu potasu (KH₂PO₄) rozpuścić w 1000 cm³ wody destylowanej i dopełnić do kreski;
- 1 mg/dm³: pobrać 1 cm³ roztworu o stężeniu 1000 mg/dm³ do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

Do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego (tabela 4.17) o stężeniu 1 mg/dm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Dalej postępować, jak opisano w wykonaniu oznaczenia próbki.

Tabela 4.17. Przykładowe roztwory wzorcowe do wyznaczania krzywej kalibracyjnej

Numer wzorca	Objętość roztworu 1 mg/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	5	0,05
2	10	0,10
3	15	0,15
4	20	0,20
5	25	0,25
6	50	0,50
7	80	0,80
8	100	1,0

Krzywą kalibracyjną wyznacza się jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 690 nm od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mg/dm³, z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

INNE METODY OZNACZANIA

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy: PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

4.20. Fluorki

Fluorki (F⁻) w podwyższonych stężeniach występują najczęściej w wodach podziemnych, a ich obecność świadczy o zanieczyszczeniu, głównie ściekami. Ze względu na bezpieczeństwo zdrowotne człowieka (tabela 4.18) stężenie tych związków w wodzie z jednej strony powinno być ograniczone, z drugiej jednak nie powinno być zbyt małe lub równe zero, gdyż miałyby to negatywny wpływ m.in. na układ kostny.

Tabela 4.18. Wpływ długotrwałego spożywania wody zawierającej różne stężenia fluorków na zdrowie ludzi

Stężenie fluorków, mg/dm ³	Wpływ na zdrowie
< 0,5	próchnica zębów
0,5–1,5	optymalne dla zdrowia jamy ustnej
1,5–4,0	fluoroza stomatologiczna
4,0–10,0	fluoroza zębów i szkieletowa
> 10,0	fluoroza wyniszczająca

Źródło: [2].

4.20.1 Oznaczanie fluorków

OZNACZANIE

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy: PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

4.21. Metale ciężkie

Nawet w niewielkim stężeniu stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka, ponieważ mogą akumulować się w organizmie i powodować zmiany patologiczne.

W wodach naturalnych metale ciężkie występują jako składnik pochodzenia naturalnego (geochemicznego) wskutek wymywania ze skał (np. z rud).

Zwiększone stężenia metali ciężkich pochodzenia naturalnego stwierdza się w wodach podziemnych (patrz tabela 4.19).

Obecność metali ciężkich w wodach powierzchniowych, w ilościach większych niż geochemiczne świadczy o zanieczyszczeniu antropogenicznym wody ściekami, głównie przemysłowymi. Ich forma i stężenie zależą w takich przypadkach od składu fizyczno-chemicznego wody, a przede wszystkim wartości pH i rodzaju procesów jednostkowych zachodzących w środowisku wodnym [54]. Źródłem metali ciężkich w wodach powierzchniowych są spływy powierzchniowe, zwłaszcza z obszarów, na których zlokalizowano drogi szybkiego ruchu lub autostrady.

Tabela 4.19. Zakresy stężeń wybranych metali ciężkich w wodach podziemnych

Metal	Zakres stężeń, mg/m ³
cynk	3–1311
kadm	0,05–1,8
kobalt	0,05–87,2
miedź	0,1–160
nikiel	0,5–252
ołów	0,05–3,2
rtęć	0,1–3,0

Źródło: [45].

4.21.1. Oznaczenie zawartości metali ciężkich

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI

Oznaczanie cynku, miedzi, kadmu, niklu, manganu, ołowiu, kobaltu i żelaza metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na podstawie normy: PN-ISO 8288:2002.

ZAKRES OZNACZANIA

Cynk, miedź, nikiel, kadm i mangan w wodzie i ściekach w stężeniach powyżej 0,001 mg/dm³, a kobalt, ołów, żelazo w stężeniach powyżej 0,005 mg/dm³. Metoda umożliwia oznaczanie metali rozpuszczonych i ich całkowitej zawartości.

ZASADA OZNACZANIA

Metoda polega na absorpcji przez atomy danego pierwiastka promieniowania o takiej długości fali, jaką atomy te same mogą emitować. Wielkość tej absorpcji zależy od liczby atomów w płomieniu. Na podstawie pomiarów określa się zawartość poszczególnych metali w badanej próbce przez porównanie z krzywą wzorcową. Do wykonania oznaczeń niezbędny jest spektrometr absorpcji atomowej, przystosowany do pracy z płomieniem acetyleno-powietrznym, wraz z lampami odpowiednimi dla oznaczanych pierwiastków (tabela 4.20).

Tabela 4.20. Długości fali dla detekcji lampami wybranych metali

Nazwa metalu	Długość fali, nm
Cynk	213,9
Miedź	324,7
Ołów	217,0 lub 283,3
Kadm	228,8
Nikiel	232,0
Mangan	279,5
Kobalt	240,7
Żelazo	248,3

PRZYGOTOWANIE PRÓBK

Próbki pobierać do czystych, szklanych lub z tworzywa butelek. W przypadku oznaczania całkowitej zawartości metali pH próbki doprowadzić za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) do wartości zbliżonej do 2. Jeżeli w próbce obecne są substancje nierozpuszczone, przeprowadzić jej mineralizację, tj. ogrzewając, doprowadzić do wrzenia z dodatkiem 2,5 cm³ stężonego kwasu azotowego(V) na 50 cm³ próbki. Następnie ostudzić, przenieść do kolby miarowej o pojemności 50 cm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. W przypadku oznaczania metali rozpuszczonych próbkę przesączyć przez sączek 0,45 µm, następnie doprowadzić do pH o wartości zbliżonej do 2 za pomocą stężonego kwasu azotowego(V). Próbkę można przechowywać ok. 1 miesiąc.

WYKONANIE OZNACZENIA

Spektrometr włączyć, wyzerować i dobrać parametry zgodnie z instrukcją obsługi. Wykonać pomiary roztworów wzorcowych potrzebne do wyznaczenia krzywej (zgodnie z poniższym opisem). Próbkę odpowiednio przygotowaną wprowadzić do palnika spektrometru tak jak wzorce. Jeżeli wskazania przyrządu są wyższe niż wskazanie w przypadku ostatniego wzorca, próbkę rozcieńczyć kwasem azotowym(V) (1+19).

ODCZYNNIKI

GAZY acetylen i sprężone powietrze.

KWAS AZOTOWY(V) stężony, o gęstości 1,41 g/cm³

KWAS AZOTOWY(V), roztwór (1+19).

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawą do ich przygotowania są roztwory oznaczanych metali o stężeniu 0,02 mg/dm³.

Najpierw roztwory wzorcowe o stężeniu 0,1 mg/dm³ dodać odpowiednio według tabeli 4.21 do kolby o pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Następnie przygotować roztwór wzorcowy o stężeniu 0,02 mg/dm³ dla każdego metalu. W tym celu pobrać 10 cm³ roztworu o stężeniu 0,1 mg/dm³ do kolby miarowej o pojemności 50 cm³, dodać 0,5 cm³ stężonego kwasu azotowego(V), dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Roztwory zachowują swoją ważność przez 6 miesięcy.

Tabela 4.21. Zestawienie odważek i kwasów niezbędnych do przygotowania roztworów wzorcowych

Metal lub jego sól		Roztwór kwasu użyty do rozpuszczenia metalu		
nazwa	odważka, g	nazwa kwasu	stężenie roztworu	objętość roztworu
Cynk metaliczny	0,1000	kwas solny	1+1	5
Miedź metaliczna siarczan(VI) miedzi(II) · 5H ₂ O	0,1000 0,3928	kwas azotowy(V) kwas solny	1+1 1+3	6 20
Ołów metaliczny azotan(V) ołowiu(II)	0,1000 0,3200	kwas azotowy(V) kwas azotowy(V)	1+1 1+5	4 20
Kadm metaliczny chlorek kadmu	0,1000 0,1631	kwas solny kwas solny	1+4 1+4	20 20
Nikiel metaliczny siarczan(VI) niklu(II) · 6H ₂ O	0,1000 0,4478	kwas azotowy(V) kwas azotowy(V)	1+1 1+5	6 20
Kobalt metaliczny siarczan(VI) kobaltu(II) · 7H ₂ O	0,1000 0,4780	kwas azotowy(V) kwas azotowy(V)	1+1 1+5	6 20
Żelazo metaliczne siarczan(VI) żelazowo-amonowy · 6H ₂ O	0,1000 0,7020	kwas siarkowy(VI) kwas solny	1+5 1+5	6 20
Siarczan(VI) manganu(II)	0,2784	kwas siarkowy(VI)	1+4	10

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość metalu odczytana z aparatu i podawana w mg/dm^3 .

4.22. Glin

Glin jako pierwiastek wchodzący w skład wielu skał jest naturalnym składnikiem wód podziemnych, a jego stężenie w tego rodzaju wodach w Polsce mieści się w zakresie $0,5\text{--}970 \text{ mg}/\text{m}^3$. Ilość wypłukiwanych związków glinu zależy od panujących warunków, a w szczególności wartości pH. Glin z substancjami organicznymi obecnymi w wodzie może tworzyć kompleksy, co zmniejsza jego mobilność w środowisku wodnym [4]. W wodach powierzchniowych stężenie glinu jest mniejsze niż w wodach podziemnych, a jego podwyższona zawartość świadczy o zanieczyszczeniu wody ściekami.

W wodach glin występuje w formie rozpuszczonej i nierozpuszczonej. Największe stężenia glinu ogólnego w wodach jeziornych stwierdza się wiosną i jesienią, a najmniejsze – zimą i latem. Taka sama zależność jest charakterystyczna dla formy nierozpuszczonej. Natomiast największe stężenia glinu rozpuszczonego stwierdza się zimą [38].

Glin do wód, głównie powierzchniowych, wprowadzany jest w procesie koagulacji, a jego pozostałości powinny zostać usunięte w innych procesach oczyszczania wody, takich jak sedymentacja czy filtracja.

4.22.1. Oznaczanie glinu

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI

Metoda z eriochromocyjaniną R na podstawie normy; PN-92 C-0405/02.

ZAKRES OZNACZANIA

$0,04\text{--}1,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, w przypadku wyższych stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Oznaczenie polega na reakcji glinu z eriochromocyjaniną R w środowisku o pH wynoszącym $6,1 \pm 0,1$. Produktem jest barwny związek kompleksowy o maksimum absorbancji przy długości fali wynoszącej 535 nm. Intensywność różowego zabar-

wienia jest proporcjonalna do stężenia glinu w próbce i określa się ją za pomocą spektrofotometru.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa. W chłodnym i ciemnym miejscu można je przechowywać nie dłużej niż 1 miesiąc. Przed przechowaniem należy jednak zakwaszić kwasem azotowym(V) na tyle, aby jej pH miało wartość zbliżoną do 2. Próbką nie powinna być poddana działaniu takich czynników przeszkadzających, jak:

- związki organiczne – gdy ChZT wyrażona jako utlenialność przekracza 30 nmg/dm^3 ;
- barwa – gdy przekracza 30 mgPt/dm^3 ;
- fluorki – gdy jest ich więcej niż $1,75 \text{ mg/dm}^3$;
- fosforany – gdy jest więcej niż $0,5 \text{ mg/dm}^3$.

Wyeliminowanie wymienionych czynników przeszkadzających wymaga przeprowadzenia mineralizacji próbki. W tym celu do kolby stożkowej o pojemności 200 cm^3 odmierzyć 100 cm^3 próbki, dodać 3 cm^3 kwasu siarkowego(VI) o $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$. Kolbę umieścić w koszu grzejnym i odparować do ok. 5 cm^3 . Po ostygnięciu dodać 5 cm^3 kwasu azotowego(V) o $d = 1,41 \text{ g/cm}^3$, następnie w szyjce kolby umieścić lejek i ogrzewać łagodnie do uzyskani gęstego, białego dymu. Czynności te powtarzać do odbarwienia się próbki, a następnie zdjąć lejek i odparować prawie do sucha. Po ostudzeniu wlać 30 cm^3 wody destylowanej, przykryć szkiełkiem zegarkowym i doprowadzić do wrzenia, następnie ostudzić i uzupełnić do 100 cm^3 . Jeżeli próbka jest mętna, przesączyć ją przez sączek o średniej grubości.

WYKONANIE OZNACZENIA

Jeśli próbki były zakwaszone, nadmiar kwasu odmiareczkować za pomocą wody amoniakalnej wobec zieleni bromokrezolowej – czerwieni metylowej.

Do cylindra Nesslera o pojemności 50 cm^3 kolejno odmierzyć 25 cm^3 próbki, dodać $0,5 \text{ cm}^3$ kwasu askorbinowego o stężeniu 0,2% i $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, 10 cm^3 buforu octanowego i zamieszać. Następnie dodać $2,5 \text{ cm}^3$ roztworu eriochromocyjaniny R, dopełnić wodą destylowaną do kreski i ponownie wymieszać. Po upływie 5 min, ale przed upływem 20 min, zmierzyć absorbancję przy długości fali 535 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej. Zawartość glinu odczytać z przygotowanej wcześniej krzywej wzorcowej.

ODCZYNNIKI

KWAS ASKORBINOWY – roztwór 0,2-procentowy.

WODA AMONIAKALNA – 25-procentowy roztwór (1+6)

KWAS SIARKOWY(VI) – roztwór o stężeniu 0,1 mol/dm³.

BUFOR OCTANOWY – o pH 6,1

Przygotowanie: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ wlać ok. 500 cm³ wody destylowanej, dodać 94,6 g bezwodnego octanu sodu, dolać 2,4 cm³ lodowatego kwasu octowego i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór jest gotowy do użycia po upływie 24 h.

ERIOCHROMOCYJANINA R – roztwór podstawowy o pH 2,9 ± 0,1

Przygotowanie: do kolby o pojemności 100 cm³ wsypać 0,1 g eriochromocyjaniny R, dopełnić wodą destylowaną do kreski i zmierzyć pH.

ERIOCHROMOCYJANINA R – roztwór roboczy

Przygotowanie: do kolby miarowej 500 cm³ wlać ok. 100 cm³ roztworu podstawowego eriochromocyjaniny R i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór można przechowywać w lodówce i używać do wystąpienia zmętnienia.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Do ich przygotowania potrzebny jest roztwór o stężeniu 2 mg/dm³.

Najpierw sporządzić roztwór wzorcowy o stężeniu 500 mg/dm³: naważyć 8,792 g siarczanu(VI) glinowo-potasowego × 24H₂O i rozpuścić w 1000 cm³ wody destylowanej, dodać 10 cm³ kwasu siarkowego(VI) (1+1) i dopełnić do kreski. Roztwór zachowuje trwałość przez ok. 1 rok. Następnie sporządzić roztwór wzorcowy o stężeniu 2 mg/dm³: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ pobrać 4 cm³ roztworu o stężeniu 1000 mg/dm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przygotować w dniu wyznaczania krzywej.

Tabela 4.22. Przygotowanie roztworów wzorcowych

Numer wzorca	Objętość roztworu 2 mg/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca mg/dm ³
1	0,5	0,02
2	1,0	0,04
3	2,0	0,08
4	3,0	0,12
5	5,0	0,20
6	10,0	0,40
7	12,5	0,50
8	17,5	0,70

Do serii kolb pomiarowych o pojemności 50 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego o stężeniu 2 mg/dm³ i dopełnić wodą destylowaną do ok. 25 cm³ (tabela 4.22). Dodać kolejno 0,5 cm³ kwasu askorbinowego o stężeniu 0,2%, 0,5 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 0,1 mg/dm³ i 10 cm³ buforu octanowego. Następnie zamieszać i dodać 2,5 cm³ roztworu eriochromocyjaniny R, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Po upływie 5 min, ale nie później niż po upływie 20 min, można zmierzyć absorbancję przy długości fali wynoszącej 535 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej.

Krzywą kalibracyjną wyznacza się jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 535 nm od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

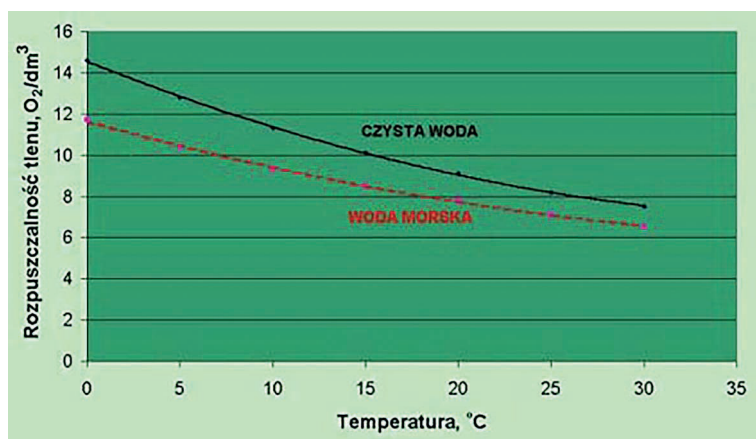
W mg/dm³, z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

5. Zawartość utleniaczy w wodzie

Utleniaczem występującym w wodach naturalnych jest tlen rozpuszczony. Oprócz niego obecne są również inne utleniacze, które dostają się do wody w wyniku działań antropogenicznych – najczęściej są to chlor i ditlenek chloru. Obydwa są często wykorzystywane do utleniania chemicznego oraz dezynfekcji wody/ścieków.

5.1. Tlen rozpuszczony

Tlen jest obecny w większości wód naturalnych, a jego stężenie zależy od poziomu zanieczyszczenia wody, jej temperatury, obecności mikroorganizmów i organizmów wodnych. Generalnie rozpuszczalność gazów w wodzie maleje wraz ze wzrostem temperatury, w związku z czym w okresie letnim stężenie tlenu w wodach powierzchniowych jest mniejsze, a zimą – znacznie większe. Jednocześnie ważnym czynnikiem wpływającym na rozpuszczalność tlenu, a tym samym jego ilość w wodzie jest jej zasolenie (rys. 5.1): wraz ze wzrostem zawartości soli maleje stężenie tlenu.



Rys. 5.1. Wpływ temperatury i zasolenia wody na rozpuszczalność tlenu [30]

Zgodnie z prawem Henry'ego Daltona rozpuszczalność gazu to iloczyn ciśnienia cząstkowego gazu nad roztworem i współczynnika proporcjonalności określającego rozpuszczalność gazu przy ciśnieniu o wartości 1 atmosfery.

Duża zawartość tlenu rozpuszczonego charakteryzuje zarówno wody powierzchniowe, co jest związane z dyfuzją tlenu z powietrza atmosferycznego, jak i płytkie

wody podziemne. Cecha ta zmienia się wraz ze wzrostem głębokości zalegania wody: w głęboko zalegających wodach podziemnych tlenu jest bardzo mało, co powoduje, że zachodzą w nich procesy redukcji (pozyskiwania tlenu z innych związków obecnych w wodzie, np. z azotanów(V)).

Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie maleje wraz ze wzrostem poziomu zanieczyszczenia wody, ponieważ utleniacz ten jest zużywany w procesie samooczyszczania się wody. W wodach silnie zanieczyszczonych może pojawić się nawet deficyt tlenowy, czyli ubytek tlenu, spowodowany:

- Zużyciem tlenu w procesie oddychania przez zwierzęta obecne w wodzie – proces ten trwa dniem i nocą, przy czym w ciągu dnia częściowo jest rekompensowany dzięki fotosyntezie.
- Rozkładem substancji organicznej (utlenianiem) – proces ten zależy od temperatury otoczenia, dlatego jego tempo będzie szybsze latem przy powierzchni, a wolniejsze w głębi zbiornika.
- Reakcjami chemicznymi – ich efektem może być związanie tlenu na stałe w pewnych solach, np. rozpuszczalnych w wodzie solach żelaza(II) ulegających utlenieniu do Fe(III) [43].

W ocenie zawartości tlenu w wodzie, ze względu na jej dużą zmienność, mierzy się stopień nasycenia, czyli procentową zawartość tlenu w określonych warunkach w stosunku do maksymalnej rozpuszczalności tego gazu w tych samych warunkach.

5.1.1. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego

OZNACZANIE – METODA ELEKTROCHEMICZNA Z CZUJNIKIEM TLENOWYM

Na podstawie normy: PN-72 C-04545/08.

ZAKRES OZNACZANIA

Zawartość tlenu rozpuszczonego powyżej 0,5 mg/dm³.

ZASADA OZNACZANIA

Oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie i ściekach oparte jest na metodzie amperometrycznej.

W celu wykonania oznaczenia czujnik tlenomierza zanurzyć w badanej próbce. Tlen przenikający do czujnika ulega redukcji elektrochemicznej. Natężenie prądu płynącego w czujniku jest mierzone przez urządzenie pomiarowe po uprzednim skompensowaniu temperatury. Pomiaru wykonywać bezpośrednio w zbiornikach lub w pobranych próbkach.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Oznaczanie wykonać bezpośrednio w zbiorniku lub niezwłocznie po pobraniu próbki. Jeśli nie jest to możliwe, próbkę utrwalić za pomocą roztworu 5-procentowego chlorku rtęci, dodając 1 cm³ odczynnika na 1 dm³ próbki.

WYKONANIE POMIARU

Uruchomić tlenomierz zgodnie z instrukcją obsługi. Czujnik zanurzyć w badanej próbce, nalanej wcześniej do naczynia w sposób minimalizujący jej napowietrzenie. Pomiar wykonać zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia.

ODCZYNNIKI

CHLOREK RTĘCI – roztwór 5-procentowy

Przygotowanie: 5 g chlorku rtęci rozpuścić w 100 cm³ wody destylowanej.

KALIBRACJA

Zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mgO₂/dm³, w zaokrągleniu do 0,1.

OZNACZANIE – METODA WINKLERA

Na podstawie normy: PN-ISO 5813:1997.

ZAKRES OZNACZANIA

Zawartość tlenu rozpuszczonego powyżej 0,5 mg/dm³

ZASADA OZNACZANIA

Tlen rozpuszczony w wodzie w roztworze alkalicznym utlenia powstały wodorotlenek manganu(II) do związków manganu(IV), które w środowisku kwasowym wydzielają z jodku potasu wolny jod w ilości równoważnej zawartości tlenu w próbce. Wydzielony jod oznaczyć, miareczkując tiosiarczanem sodu wobec skrobi. Z ilości zużytego tiosiarczanu sodu oznaczyć ilość tlenu rozpuszczonego w wodzie.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Oznaczanie zawartości rozpuszczonego tlenu wykonać niezwłocznie po pobraniu próbki. Jeśli nie jest to możliwe, próbkę utrwalić za pomocą roztworu chlorku rtęci 5%, dodając 1 cm^3 odczynnika na 1 dm^3 próbki.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do butelki ze szlifem o pojemności 125 cm^3 (tzw. tlenówki) wlać tyle próbki, aby butelka była wypełniona do połowy szyjki. Następnie dodać, zanurzając końcówkę pipety w cieczy, kolejno 1 cm^3 siarczanu(VI) manganu(II) i 2 cm^3 roztworu jodku potasu w wodorotlenku potasu. Butelkę szczelnie zamknąć korkiem, tak aby nie powstał pęcherzyk powietrza, i po wymieszaniu jej zawartości odstawić w ciemne miejsce, aż do całkowitego opadnięcia osadu na dno. Barwa osadu świadczy o zawartości tlenu: brunatna o dużej ilości, biała o braku tlenu. Następnie dodać, zanurzając końcówkę pipety w cieczy znajdującej się w butelce, 1 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI) i ostrożnie zamknąć butelkę. Zawartość dobrze wymieszać, aż do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Następnie pobrać 100 cm^3 powstałego roztworu do kolby o pojemności 250 cm^3 i miareczkować tiosiarczanem sodu do jasnosłomkowego zabarwienia, a w kolejnym kroku dodać 1 cm^3 roztworu skrobi i miareczkować do odbarwienia próbki. Jeśli po czasie próbka ponownie się zabarwi, nie należy brać tego pod uwagę.

ODCZYNNIKI

ROZTWÓR SIARCZANU(VI) MANGANU(II)

Przygotowanie: rozpuścić w wodzie destylowanej 480 g siarczanu(VI) manganu(II) $\times\text{H}_2\text{O}$, przesażyć do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 i dopełnić do kreski.

ROZTWÓR JODKU POTASU W WODOROTLENKU POTASU

Przygotowanie: rozpuścić w wodzie destylowanej osobno 700 g wodorotlenku potasu i 150 g jodku potasu, a następnie połączyć oba roztwory, wlewając do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 , i dopełnić do kreski. Roztwór przechowywać w ciemnej butelce.

KWAS SIARKOWY(VI) – stężony, o gęstości $1,84\text{ g/cm}^3$.

SKROBIA – roztwór 0,5-procentowy.

Przygotowanie: rozmieszać 1 g skrobi w niewielkiej ilości wody destylowanej i dodać do 200 cm^3 wrzącej wody destylowanej, a następnie gotować ok. 2–3 min. Roztwór przechowywać w ciemnej butelce.

TIOSIARCZAN SODU 0,1N

Przygotowanie: wykorzystać FIX gotową naważkę analityczną 0,1 N. Postępować według instrukcji na opakowaniu.

TIOSIARCZAN SODU 0,025 N

Przygotowanie: rozcieńczyć roztwór 0,1 N, pobierając 250 cm³ i dopełniając wodą destylowaną w kolbie o pojemności 1000 cm³.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość tlenu rozpuszczonego(X) obliczyć w mgO₂/dm³ według wzoru:

$$X = 0,2 \cdot a \cdot 1000/V$$

gdzie:

0,2 – ilość tlenu odpowiadająca 1 cm³ 0,025 N tiosiarczanu sodu, mg,

V_T – objętość tiosiarczanu 0,025 N zużyta do miareczkowania, cm³,

V – objętość próbki, 100 cm³.

Wynik podać w zaokrągleniu do 0,1.

5.2. Chlor

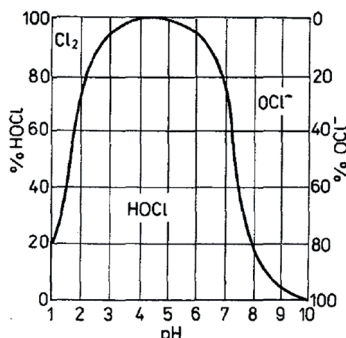
Chlor wolny nie występuje w wodach naturalnych, a jego obecność jest efektem dawkowania do wody związków chloru w procesach utleniania lub dezynfekcji. Chlor jest gazem duszącym, dlatego przy stężeniu w powietrzu wynoszącym:

- 0,01 gCl₂/m³ jest wyczuwalny;
- 0,012 gCl₂/m³ oddychanie bez szkody dla zdrowia jest możliwe przez 1 h;
- 0,044 gCl₂/m³ dochodzi do podrażnienia dróg oddechowych;
- 0,088 gCl₂/m³ dochodzi do podrażnienia dróg oddechowych i pojawia się kaszel;
- 0,12–0,17 gCl₂/m³ oddychanie takim powietrzem zaczyna stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka po 15–30 min;
- 0,3–0,45 gCl₂/m³ oddychanie takim powietrzem powoduje śmierć po 15 min;
- 2,9 gCl₂/m³ już po kilku oddechach następuje zgon.

Chlor gazowy uzyskuje się przez odparowanie chloru ciekłego, znajdującego się w stalowych pojemnikach ciśnieniowych. Rozpuszczalność chloru gazowego w wodzie zależy od jej temperatury. Woda chlorowa wykorzystywana w technologii oczyszczania wody najczęściej zawiera 3–5 gCl₂/dm³ [35].

Forma występowania chloru w wodzie zależy od wartości jej pH: w szerokim zakresie wartości tego parametru dominującą formą jest kwas podchloraowy, a gazowa forma chloru identyfikowana jest jedynie w silnie kwasowym środowisku (rys. 5.2).

Chlor wchodzi w reakcje z substancjami zawartymi w wodzie, powodując ich utlenianie (mineralizację), lub w reakcje podstawiania, co prowadzi do chlorowania substancji organicznych obecnych w wodzie. Ze względu na konieczność zapewnienia obecności chloru w dezynfekowanych wodach analizie poddawana jest zawartość wolnego chloru, a więc tej jego części, która nie uległa związaniu w innych związkach, np. podczas tworzenia chloramin.



Rys. 5.2. Wykres przedstawiający wpływ wartości pH na formę występowania chloru w wodzie [20]

5.2.1. Oznaczenie chloru

OZNACZANIE CHLORU WOLNEGO I OGÓLNEGO

Oznaczenie chloru wolnego, ogólnego i związanego w wodzie metodą kolorymetryczną z N,N-dietylo-1,4-fenylendiaminą na podstawie normy: PN-EN ISO 7393-2:2011.

ZAKRES OZNACZANIA

0,03–5,0 mg/dm³ chloru ogólnego, w przypadku większych stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Oznaczenie chloru wolnego

Przeprowadzić bezpośrednią reakcję z N,N-dietylo-1,4-fenylendiaminą (DPD) przy wartości pH w zakresie 6,2–6,5, z utworzeniem kompleksu o różowym zabarwieniu. Pomiar intensywności barwy wykonać metodą spektrofotometrii.

Oznaczenie chloru ogólnego

Przeprowadzić reakcję (DPD) w obecności nadmiaru jodku potasu. Pomiar intensywności barwy wykonać metodą spektrofotometrii.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKI

Próbkę pobrać do ciemnej butelki ze szlifem. Oznaczenie rozpocząć niezwłocznie po pobraniu, unikając dostępu światła i wstrząsania.

WYKONANIE OZNACZENIA*Chlor wolny*

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć 100 cm³ próbki, dodać 5 cm³ roztworu buforowego i 5 cm³ odczynnika DPD, po czym dokładnie wymieszać. Następnie napełnić kuwetę pomiarową i zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali wynoszącej 510 nm. Pomiar wykonać za pomocą spektrofotometru i z wykorzystaniem próby ślepej w kuwecie odniesienia (kuwecie o długości drogi optycznej równej 5 cm). Próbkę ślepa przygotować jak próbkę analityczną, zastępując ją 100 cm³ wody destylowanej.

Chlor ogólny

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć 100 cm³ próbki, dodać 5 cm³ roztworu buforowego i 5 cm³ odczynnika DPD oraz ok. 1 g jodku potasu, po czym dokładnie wymieszać. Po upływie 2 min napełnić kuwetę pomiarową i zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali wynoszącej 510 nm. Pomiar wykonać za pomocą spektrofotometru i z wykorzystaniem próbki ślepej w kuwecie odniesienia (kuwecie o długości drogi optycznej równej 5 cm). Próbkę ślepa przygotować jak próbkę analityczną, zastępując ją 100 cm³ wody destylowanej.

ODCZYNNIKI*ROZTWÓR BUFOROWY O pH WYNOŚĄCYM 6,5*

Przygotowanie: rozpuścić w wodzie destylowanej kolejno 24 g bezwodnego wodorofosforanu dwusodowego i 46 g dwuwodorofosforanu potasu i dodać 100 cm³ dwuwodnej soli dwusodowej EDTA o stężeniu 8 g/dm³ lub 0,8 g w formie stałej. Następnie rozcieńczyć w kolbie miarowej do 1000 cm³ i wymieszać.

SIARCZAN N,N-DIETYLO-1,4-FENYLENODIAMINY (DPD) – roztwór o stężeniu 1,1 g/dm³

Przygotowanie: zmieszać 250 cm³ wody destylowanej, 2 cm³ kwasu siarkowego(VI) o gęstości 1,84 g/cm³ i 25 cm³ roztworu dwuwodnej soli dwusodowej EDTA o stężeniu 8 g/dm³ lub 0,2 g w formie stałej. W mieszaninie tej rozpuścić 11 g bezwodnej formy DPD lub 1,5 g pięciowodnej formy DPD. Odczynnik przechowywany w ciemnej butelce, w chłodnym miejscu zachowuje ważność przez ok. 1 miesiąc.

JODEK POTASU KRYSTALICZNY

Wymienione odczynniki można zastąpić dostępnym w handlu odczynnikiem łączonym.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawą do ich przygotowania jest roztwór jodanu potasu o stężeniu $1,006 \text{ g/dm}^3$. Aby go sporządzić, w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm^3 , w 250 cm^3 wody należy rozpuścić $1,006 \text{ g}$ jodanu potasu i dopełnić wodą do kreski. Roztwór roboczy o stężeniu $10,06 \text{ mg/dm}^3$ przygotować, rozcieńczając roztwór podstawowy 100-krotnie, czyli 10 cm^3 roztworu podstawowego przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 cm^3 i dopełnić wodą do kreski – 1 cm^3 roztworu o stężeniu $10,06 \text{ mg/dm}^3$ zawiera $0,141 \mu\text{mol Cl}_2$.

Stężenie podane w mol/dm^3 można wyrazić w g/dm^3 , mnożąc przez współczynnik 70,91.

Do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 cm^3 odmierzyć odpowiednie objętości roztworu (tabela 5.1) wzorcowego $10,06 \text{ mg/dm}^3$, dodać 1 cm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1 mol/dm^3 , a po upływie 1 min 1 cm^3 roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/dm^3 i dopełnić do kreski.

Zawartość kolb przenieść bez przepłukiwania do kolb stożkowych o pojemności 250 cm^3 , dodać 5 cm^3 roztworu buforowego i 5 cm^3 odczynnika DPD, po czym dokładnie wymieszać. Następnie napełnić kuwetę pomiarową i w ciągu maks. 2 min zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali wynoszącej 510 nm . Pomiar wykonać za pomocą spektrofotometru i z wykorzystaniem próbki ślepej w kuwecie odniesienia (kuwecie o długości drogi optycznej równej 5 cm). Próbkę ślepa przygotować jak próbkę analityczną, zastępując ją 100 cm^3 wody destylowanej.

UWAGA! Każdy wzorec przygotować oddzielnie, unikając zbyt wczesnego zmieszania buforu z DPD.

Tabela 5.1. Przykładowa tabela wzorców do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej

Numer wzorca	Objętość roztworu roboczego o stężeniu $10,06 \text{ mg/dm}^3$, cm^3	Stężenie wzorca, mg/dm^3
1	0,5	0,05
2	1,0	0,10
3	1,5	0,15
4	2,0	0,20
5	2,5	0,25
6	5,0	0,50
7	8,0	0,80
8	10,0	1,0

Krzywą kalibracyjną wyznacz jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 510 nm od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Stężenie chloru:

- wolnego i ogólnego w próbce wyrazić w mg/dm^3 , z dokładnością do jednego miejsca znaczącego;
- związanego wyliczyć jako różnicę chloru ogólnego i wolnego.

5.3. Ditlenek chloru

Podobnie jak chlor jest wprowadzany do wody w celu utlenienia substancji w niej zawartych lub przeprowadzenia jej dezynfekcji. Jest gazem dobrze rozpuszczającym się w wodzie. W temperaturze 20°C bezpieczne (ze względu na ewentualną eksplozję par ClO_2) stężenie wodnego roztworu ditlenku chloru wynosi ok. $8 \text{ gClO}_2/\text{dm}^3$. Przy wartości pH z zakresu 6–8, charakterystycznego głównie dla wód naturalnych, gaz ten jest trwały i w zasadzie nie ulega hydrolizie [55]. Jego trwałość w roztworze wodnym zależy od czystości roztworu i zmniejsza się wraz ze wzrostem pH i/lub temperatury oraz ze zwiększaniem się dostępu światła. Produktem rozkładu ClO_2 w środowisku alkalicznym są jony chlorynowe i chloranowe.

Ditlenek chloru, podobnie jak chlor, działa drażniąco na błony śluzowe, a przy większych stężeniach jest silnie toksyczny. Wykazano, że może on powodować zmniejszenie stężenia hormonów tarczycy.

5.3.1. Oznaczanie ditlenku chloru

OZNACZANIE

Metoda kolorymetryczna z N,N-dietylo-1,4-fenylenodiaminą oraz aplikacja 4500- ClO_2 D na podstawie normy: PN-EN ISO 7393-2:2011 i Standards Methods.

ZAKRES OZNACZANIA

0,06–2,0 mg/dm^3 ditlenku chloru.

ZASADA OZNACZANIA

Bezpośrednia reakcja ditlenku chloru z N,N-dietylo-1,4-fenylenodiaminą (DPD) przy wartości pH z zakresu 6,2–6,5, w wyniku której tworzy się kompleks o różowym zabarwieniu. Warunkiem utworzenia się kompleksu jest dodanie wcześniej glicyny, która powoduje zamianę wolnego chloru na kwas chloroaminooctowy, niewpływający na pomiar ClO_2 z DPD, i eliminuje reakcję wolnego chloru z DPD. Intensywności barwy oznaczyć metodą spektrometryczną przy długości fali wynoszącej 510 nm.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKKI

Próbkę pobrać do ciemnej butelki ze szlifem. Oznaczanie rozpocząć możliwie najszybciej, unikając dostępu światła i wstrząsania.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć 100 cm³ próbki, dodać 2 cm³ glicyny, zamieszać, odstawić w ciemne miejsce na 2 min. Następnie dodać 5 cm³ roztworu buforowego, 5 cm³ odczynnika DPD i dokładnie wymieszać. Napełnić kuwetę pomiarową i zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali wynoszącej 510 nm. Pomiar wykonać za pomocą spektrofotometru i z wykorzystaniem próbki ślepej, w kuwecie odniesienia (kuwecie o długości drogi optycznej równej 5 cm). Próbkę ślepą przygotować jak próbkę analityczną, zastępując ją 100 cm³ wody destylowanej.

ODCZYNNIKI

GLICYNA – roztwór 10-procentowy.

ROZTWÓR BUFOROWY o pH = 6,5

Przygotowanie: rozpuścić w wodzie destylowanej kolejno 24 g bezwodnego wodorofosforanu dwusodowego i 46 g diwodorofosforanu potasu i dodać 100 cm³ dwuwodnej soli dwusodowej EDTA o stężeniu 8 g/dm³ lub 0,8 g w formie stałej. Następnie rozcieńczyć w kolbie miarowej do 1000 cm³ i wymieszać.

SIARCZAN N,N-DIETYLO-1,4-FENYLENODIAMINY (DPD) – roztwór o stężeniu 1,1 g/dm³

Przygotowanie: zmieszać 250 cm³ wody destylowanej, 2 cm³ kwasu siarkowego(VI) o gęstości 1,84 g/cm³ i 25 cm³ roztworu dwuwodnej soli dwusodowej EDTA o stężeniu 8 g/dm³ lub 0,2 g w formie stałej. W mieszaninie tej rozpuścić 11 g bezwodnej formy DPD lub 1,5 g pięciowodnej formy DPD. Odczynnik przechowywany w ciemnej butelce, w chłodnym miejscu zachowuje swoją ważność przez ok. 1 miesiąc.

JODEK POTASU, krystaliczny.

Wymienione odczynniki można zastąpić dostępnym w handlu odczynnikiem łączonym.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Aby je przygotować, należy sporządzić roztwór podstawowy jodanu potasu o stężeniu 1,006 g/dm³. Aby go sporządzić, w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm³, w 250 cm³ należy roz-

puścić 1,006 g jodanu potasu i dopełnić wodą do kreski. Roztwór roboczy o stężeniu 10,06 mg/dm³ przygotować, rozcieńczając roztwór podstawowy 100-krotnie, czyli 10 cm³ roztworu podstawowego przenieść do kolby miarowej 1000 cm³ i dopełnić wodą do kreski – 1 ml roztworu o stężeniu 10,06 mg/dm³ zawiera 0,141 μmol Cl₂.

Stężenie podane w mol/dm³ można wyrazić w g/dm³, mnożąc przez współczynnik 70,91.

Do serii kolb pomiarowych o pojemności 100 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego o stężeniu 10,06 mg/dm³ (tabela 5.2), dodać 1 cm³ kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 1 mol/dm³, a po upływie 1 min 1 cm³ roztworu wodorotlenku sodu 2 mol/dm³ i dopełnić do kreski.

Zawartość kolb przenieść bez przepłukiwania do kolb stożkowych o pojemności 250 cm³, dodać 5 cm³ roztworu buforowego i 5 cm³ odczynnika DPD, po czym dokładnie wymieszać. Następnie napełnić kuwetę pomiarową i w ciągu maks. 2 min zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali wynoszącej 510 nm. Pomiar wykonać za pomocą spektrofotometru i z wykorzystaniem próbki ślepej, w kuwecie odniesienia (kuwecie o długości drogi optycznej równej 5 cm). Próbkę ślepą przygotować jak próbkę analityczną, zastępując ją 100 cm³ wody destylowanej.

UWAGA! Każdy wzorzec przygotować oddzielnie, unikając zbyt wczesnego zmieszania buforu z DPD.

Tabela 5.2. Przykładowa tabela wzorców do wyznaczania krzywej kalibracyjnej

Numer wzorca	Objętość roztworu roboczego o stężeniu 10,06 mg/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	0,5	0,05
2	1,0	0,10
3	1,5	0,15
4	2,0	0,20
5	2,5	0,25
6	5,0	0,50
7	8,0	0,80
8	10,0	1,0

Krzywą kalibracyjną wyznacza się jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 510 nm od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W środowisku obojętnym reakcji z DPD ulega 1/5 ClO₂, dlatego odczytany wynik (stężenie chloru wolnego) należy przemnożyć przez 5:

$$C_{\text{ClO}_2} = 5 \cdot C_{\text{Cl}_2} \cdot 0,38 = 1,9 \cdot C_{\text{Cl}_2}$$

gdzie:

C_{ClO_2} – to stężenie ditlenku chloru,

C_{Cl_2} – stężenie chloru wolnego,

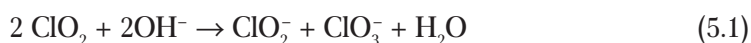
0,38 – przelicznik z chloru na ditlenek chloru.

Stężenie ditlenku chloru w próbce podać w mg/dm^3 , z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

5.4. Chlorany i chloryny

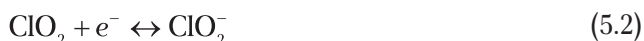
Jony chlorynowe i chloranowe traktuje się jako główne produkty uboczne dezynfekcji ditlenkiem chloru. Znaczenie zdrowotne ClO_2^- i ClO_3^- nie jest w pełni wyjaśnione, wskazuje się jednak, że związki te, jako silne utleniacze, mogą powodować zmiany we krwi [5]. Utleniając błony komórkowe erytrocytów, mogą przyczyniać się do rozwoju anemii hemolitycznej, a w większych stężeniach do rozwoju methemoglobinemii.

Powstawanie chloranów i chlorynów obserwuje się w środowisku obojętnym i alkalicznym, w których ClO_2 ulega reakcji dysproporcjonowania:



Jony ClO_2^- i ClO_3^- są także produktami fotochemicznego rozpadu ClO_2 [51].

W zakresie pH charakterystycznym najczęściej dla wód naturalnych w wyniku redukcji ClO_2 powstają również pewne ilości jonów chlorynowych:



W wodzie przeznaczanej do spożycia stężenie chloranów i chlorynów jest ze względu na możliwe negatywne oddziaływanie na organizm człowieka ograniczone – ich suma nie powinna przekraczać $0,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

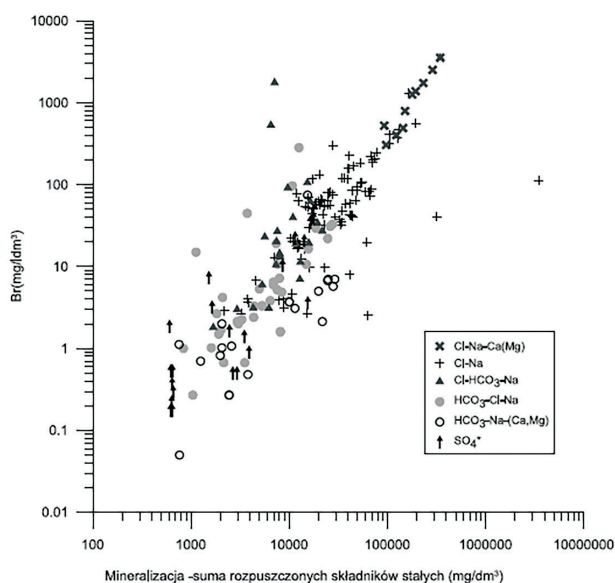
5.4.1. Oznaczanie chloranów i chlorynów

OZNACZANIE

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

5.5. Bromki

Są solami kwasu bromowodorowego. Jony bromkowe występują w wodach powierzchniowych i podziemnych, a ich stężenie w wodach słodkich jest bardzo małe, niekiedy nawet poniżej poziomu wykrywalności [60]. Zawartość tych jonów w wodzie rośnie wraz ze wzrostem poziomu jej mineralizacji i zasolenia (rys. 5.3). Ich obecność w wodach naturalnych jest wynikiem wietrzenia skał. Zawartość bromu w większości stałych utworów skorupy ziemskiej wynosi bowiem 0,1–100 mg/kg [60]. Istotne znaczenie mają także źródła antropogeniczne: spływy z dróg posypywanych solą w okresie zimowym oraz spływy z terenów rolniczych, na których stosuje się bromowane pestycydy. Nie zaobserwowano wprawdzie szkodliwego wpływu bromków obecnych w wodzie przeznaczonej do spożycia na zdrowie człowieka, jednak w wyniku reakcji tych soli z silnymi utleniaczami mogą powstawać szkodliwe (toksyczne) dla człowieka bromowane substancje organiczne (w przypadku chlorowania) lub bromiany (stanowiące uboczny produkt ozonowania wody zawierającej bromki) [61].



Rys. 5.3. Zależność między mineralizacją wód a zawartością bromków [60]

5.5.1. Oznaczanie bromków

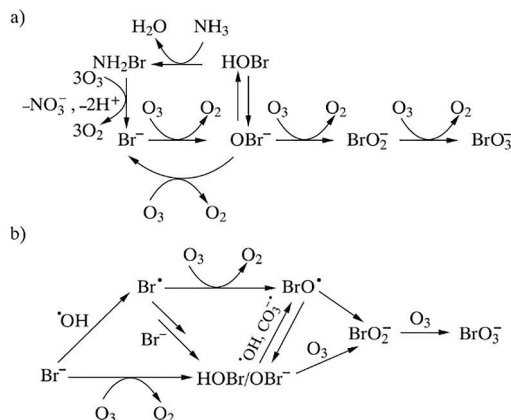
OZNACZANIE

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy: PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

5.6. Bromiany

Mogą powstawać w wyniku utleniania jonów bromkowych podczas ozonowania wody, w bezpośredniej reakcji ozonu z jonami bromkowymi lub reakcji rodnikowej z rodnikami powstającymi z cząsteczki ozonu (rys. 5.4).

Bromiany zostały zakwalifikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) jako potencjalne kancerogeny (grupa 2B), co spowodowało koniecz-



Rys. 5.4. Mechanizm powstawania jonów bromianowych podczas reakcji z: ozonem (a) i rodnikami hydroksylowymi (b) [56]

ność prowadzenia monitoringu ich stężenia w wodach wodociągowych. Dopuszczalne stężenie bromianów w wodzie do picia wynosi $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Stężenie jonów bromianowych zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości jonów bromkowych i wartości pH, dawki ozonu, czasu utleniania i temperatury wody [6]. Jony te powstają w wodach, które zawierają nie mniej niż $100 \text{mgBr}^-/\text{m}^3$, natomiast przy mniejszych stężeniach powstają bromowane związki organiczne.

5.6.1. Oznaczanie bromianów

OZNACZANIE

Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych(III), ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych(V) i siarczanowych(VI) metodą chromatografii jonowej na podstawie normy: PN-EN ISO 10304-1 (patrz podrozdz. 4.15.1).

6. Analiza zawartości substancji organicznych w wodach naturalnych

Substancje organiczne są obecne we wszystkich rodzajach wód naturalnych. Najwięcej, bo aż 80–90%, jest substancji humusowych, tj. kwasów humusowych, kwasów fulwowych, kwasów huminowych i humin, charakteryzujących się bardzo zróżnicowaną budową cząsteczek oraz zróżnicowaną masą cząsteczkową. Substancje spoza tej grupy w większości są pochodzenia antropogenicznego. Ze względu na występowanie najczęściej w małych stężeniach są nazywane mikrozanieczyszczeniami, jednak ze względu na ogromną różnorodność nie jest możliwe wskazanie wszystkich związków organicznych obecnych w wodach, a co za tym idzie również grup związków. Badając zawartość substancji organicznych w wodzie, wykorzystuje się więc wskaźniki pozwalające na bezpośrednią lub pośrednią ocenę zawartości substancji organicznych. Bezpośrednio określane jest stężenie węgla organicznego i jego frakcji. Inne wskaźniki umożliwiają wskazanie substancji organicznych o określonych właściwościach, np. substancji refrakcyjnych za pomocą pomiaru absorbancji UV. Dodatkowo, w celu oceny poziomu zanieczyszczenia wody poszczególnymi grupami zanieczyszczeń organicznych, dokonuje się analizy wybranych związków identyfikowanych w największych ilościach, np. wybranych związków z grupy THM (trihalometanów).

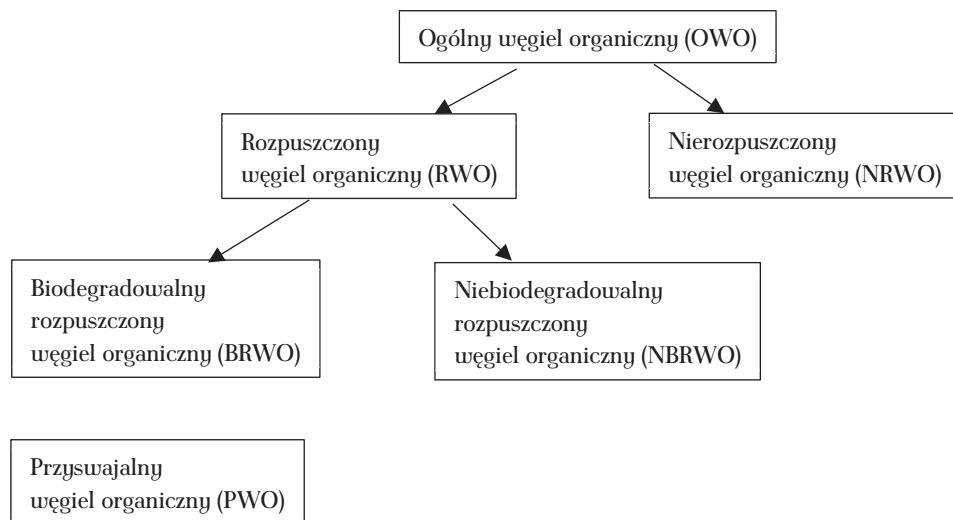
6.1. Ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny

Substancje organiczne występują w wodzie w formie rozpuszczonej i zawieszanej. W celu dokonania oceny ich całkowitej zawartości oznacza się ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz jego frakcje (rys. 6.1).

Zawartość substancji organicznych w wodach mieści się w bardzo szerokim zakresie, przy czym znacznie więcej jest ich w wodach powierzchniowych niż podziemnych. W wodach powierzchniowych stwierdza się również większą różnorodność zanieczyszczeń organicznych, w szczególności antropogenicznych.

Ze względu na wzrastający poziom zanieczyszczenia organicznego wód obserwuje się również znaczący wzrost stężenia OWO w wodach podziemnych – w Polsce mieści się w zakresie 1–75 gC/m³ [45]. Substancje organiczne wypłukiwane są głównie z gleby, zarówno do wód powierzchniowych, jak i podziemnych. Natomiast antropogenicznymi źródłami zanieczyszczeń substancjami organicznymi są ścieki bytowo-gospodarcze oraz

przemysłowe, spływy powierzchniowe i podziemne. W wodach powierzchniowych stwierdza się stężenie OWO przekraczające 100 gC/m^3 , co świadczy o zanieczyszczeniu wody ściekami nieoczyszczonymi [45].



Rys. 6.1. Frakcje substancji organicznych

Zawartość ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego pozwala na ocenę poziomu zanieczyszczenia wody, jednak nie dostarcza informacji dotyczącej rodzaju i właściwości tych substancji. Dlatego do oceny zagrożenia zdrowotnego, wynikającego ze spożycia wody, wykorzystuje się analizę poszczególnych grup zanieczyszczeń.

6.1.1. Oznaczanie stężenia ogólnego węgla organicznego i rozpuszczonego węgla organicznego

OZNACZANIE OGÓLNEJ ZAWARTOŚCI OWO

Na podstawie normy: PN-EN 1484:1999.

ZAKRES OZNACZANIA

0,3–1000 mg/dm^3 .

ZASADA OZNACZANIA

Utlenianie węgla organicznego znajdującego się w próbce wody lub ścieków do ditlenku węgla przez spalanie w wysokiej temperaturze w obecności katalizatora lub przez naświetlanie promieniowaniem UV.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKKI

W przypadku oznaczania:

- ogólnego węgla organicznego (OWO) próbkę doprowadzić do $\text{pH} \leq 2$ za pomocą kwasu solnego 1+1;
- rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) próbkę przesączyć przez sączonek membranowy o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$, a przesącz doprowadzić do $\text{pH} \leq 2$ za pomocą kwasu solnego 1+1.

WYKONANIE OZNACZENIA

Przykładowa metoda

Oznaczanie przeprowadzić za pomocą analizatora HACH IL550 TOC, służącego do określania całkowitej zawartości węgla w próbkach wodnych. Próbki ekstrahować metodą termokatalitycznego, wysokotemperaturowego utleniania w obecności katalizatora platynowego. Dytlenek węgla wykrywać za pomocą detektora. Do analizatora podłączyć butlę z gazem (sprężonym tlenem 4,5 [99,995%]). Piec nagrzać do temp. 800°C w obecności katalizatora platynowego. Detektorem NDIR mierzyć ilość ditlenku węgla na podstawie analizy absorpcji wiązki lub promieniowania podczerwonego przechodzącego przez znaną odległość.

OZNACZANIE OWO

Uruchomić analizator zgodnie z instrukcją obsługi. Pobraną i zakwaszoną próbkę wprowadzić do analizatora ręcznie lub za pomocą podajnika, w zależności od możliwości sprzętowych. Pomiar wykonać zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia.

OZNACZANIE RWO

Uruchomić analizator zgodnie z instrukcją obsługi. Pobraną, przesączoną przez sączonek membranowy o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$ i zakwaszoną próbkę wprowadzić do analizatora ręcznie lub za pomocą podajnika, w zależności od możliwości sprzętowych. Pomiar wykonać zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia.

ODCZYNNIKI

KWAS SOLNY (1+1)

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców (tabela 6.1). Podstawą do ich przygotowania jest dostępny w handlu roztwór wzorcowy o stężeniu 1000 mg/dm^3 .

Najpierw sporządzić roztwór wzorcowy o stężeniu 100 mg/dm^3 : pobrać 25 cm^3 roztworu o stężeniu 1000 mg/dm^3 do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przygotować w dniu wyznaczania krzywej wzorcowej.

Do serii kolb stożkowych o pojemności 100 cm^3 odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego o stężeniu 100 mg/dm^3 , dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Następnie wykonać pomiar w analizatorze.

Tabela 6.1. Przykładowe roztwory do wyznaczenia krzywej wzorcowej

Numer wzorca	Objętość roztworu 100 mg/dm^3 , cm^3	Stężenie wzorca, mg/dm^3
1	0,5	0,50
2	1,0	1,00
3	5,0	5,00
4	10,0	10,0
5	25,0	25,0
6	50,0	50,0
7	80,0	80,0
8	100,0	100

Wyznaczyć krzywą kalibracyjną. Często wystarczy przygotować roztwór wzorcowy o stężeniu 100 mg/dm^3 i w analizatorze ustawić opcje odpowiedniego rozcieńczenia.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W zaokrągleniu do dwóch miejsc znaczących w mg/dm^3 .

6.1.2. Oznaczanie absorbancji UV

OZNACZANIE

Oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metodą spektrofotometrii w nadfiolecie na podstawie normy: PN-84-C-04572.

ZAKRES OZNACZANIA

Zawartość rozpuszczonych w wodzie związków organicznych, za wyjątkiem np. niektórych węglowodorów alifatycznych. Zakres zależy od możliwości spektrofotometru, a zwykle mieści się w zakresie 0–1,5 ABS. Może być rozszerzony przez zastosowanie mniejszych kuwet kwarcowych o długości drogi optycznej np. 1 cm zamiast 5 cm.

ZASADA OZNACZANIA

Metoda jest oparta na właściwościach większości rozpuszczonych związków organicznych: zdolności pochłaniania światła nadfioletowego. Pomiar spektrofotometryczny prowadzić przy długości fali wynoszącej 254 nm, w próbkach przesączonych.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Przed wykonaniem oznaczenia usunąć zawiesiny za pomocą przesączenia próbki przez sącze bibułowy o średniej twardości lub sącze strzykawkowy o średnicy porów 0,45 μm .

WYKONANIE OZNACZENIA

Przeprowadzając pomiar, stosować się do wytycznych dotyczących obsługi spektrofotometru. Absorbancję mierzyć w kuwecie kwarcowej o długości drogi optycznej wynoszącej 5 cm i przy długości fali wynoszącej 254 nm, stosując wodę destylowaną w kuwecie odniesienia. W przypadku przekroczenia zakresu pomiarowego zastosować kuwetę o długości drogi optycznej wynoszącej 1 cm i uwzględnić to w obliczeniach.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Zawartość rozpuszczonych związków organicznych w wodzie (X) określić za pomocą wzoru:

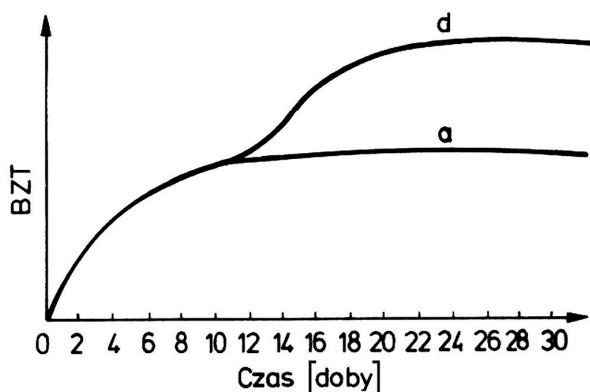
$$X = \text{Abs}_{254} \cdot 20$$

a wynik w m^{-1} zaokrąglić do dwóch miejsc znaczących.

6.2. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT)

Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen określa zapotrzebowanie na tlen niezbędny do utlenienia (w warunkach aerobowych) związków organicznych zawartych w wodzie lub ściekach. Proces utleniania prowadzony jest przez mikroorganizmy, a jego produktami są ditlenek węgla oraz tlenki azotu, siarki lub innych pierwiastków. W zależności od rodzaju i składu utlenianej substancji wskaźnik ten informuje o zapotrzebowaniu na tlen do utlenienia biodegradowalnych substancji organicznych, a więc pozwala na ocenę poziomu zanieczyszczenia wody substancjami biodegradowalnymi. Najczęściej wykorzystywany jest w analizach wody powierzchniowej, a w polskich rzekach jego wartość mieści się w zakresie 1,2–47,8 gO_2/m^3 [45].

Proces biochemicznego utleniania najintensywniej przebiega w ciągu pierwszych pięciu dni od momentu rozpoczęcia się, dlatego też najczęściej stosowany jest indeks BZT_5 , przy czym 5 oznacza liczbę dni, po których określono zmniejszenie zawartości tlenu. Wpływ czasu reakcji na wartość BZT przedstawia rys. 6.2.



Rys. 6.2. Wpływ czasu biochemicznego rozkładu na wartość BZT;
a – krzywa oznaczająca substancje organiczne, d – krzywa rozkładu z nityfikacją [13]

Poziom zanieczyszczenia wody jest wyznaczany z wykorzystaniem BZT_5 , ponieważ w zależności od wartości stałej szybkości reakcji stanowi ono 68–94% BZT (tabela 6.2). Wskaźnik ten często stosowany jest również do określenia podatności ścieków na biologiczne oczyszczanie – im wyższa jest jego wartość, tym wyższy jest poziom zanieczyszczenia.

Tabela 6.2. Wpływ stałej szybkości reakcji k oraz czasu na wielkość biochemicznego zapotrzebowania na tlen

Czas, d	Udział w całkowitym BZT, %			
	$k = 0,1$	$k = 0,15$	$k = 0,2$	$k = 0,25$
1	20,6	29,7	37	44
2	37	50	60	68
3	50	64	75	82
4	60	75	84	90
5	68	82	90	94
6	75	87	94	97
7	80	91	96	98
10	90	97	99	99
20	99	99	99	99

Źródło: [9].

6.2.1. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT)

OZNACZANIE BZT_5

Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania na tlen po n dniach (BZT_n) bez rozcieńczenia próbki na podstawie normy: PN- EN 1899-2:2002. Część 1: metoda rozcieńczenia i szczepienia z dodatkiem allilotiomicznika na podstawie normy: PN-EN 1899-1:2002

ZAKRES OZNACZANIA

Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen w wodzie i ściekach.

ZASADA OZNACZANIA

Określeniu ilości tlenu rozpuszczonego w danej próbce przed pięciodniową inkubacją w temp. 20°C i po jej zakończeniu. Wartość BZT_5 to różnica tlenu zużytego na procesy mineralizacji związków organicznych przez mikroorganizmy.

Oznaczanie BZT_5 w przypadku próbek silnie zanieczyszczonych, np. ścieków, wykonuje się w próbkach rozcieńczonych wodą do rozcieńczeń przygotowaną jak opisano poniżej.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych, szklanych butelek o pojemności 120 cm³ z doszlifowanym korkiem. Oznaczenie wykonać bezpośrednio po pobraniu próbki, ze względu na zachodzące w niej zmiany biochemiczne

WYKONANIE OZNACZENIA

Oznaczanie BZT_5 w wodzie nierozcieńczonej

Dwie butelki o pojemności 120 cm³ z doszlifowanym korkiem napełnić badaną wodą, wprowadzając ją lewarkiem z dna butelki do połowy szyjki w taki sposób, aby po zamknięciu korkiem nie powstał pęcherzyk powietrza. W jednej butelce BZT_5 oznaczyć od razu, drugą butelkę odstawić na pięć dób, termostatować w temp. 20°C. Po inkubacji oznaczyć tlen – jego zawartość nie powinna być niższa niż 2 mg/dm³.

Oznaczanie BZT_5 w wodzie rozcieńczonej

Próbkę rozcieńczyć wodą do rozcieńczeń. W przypadku przykładowych rozcieńczeń, tj. 1:50 i 1:100, do cylindra miarowego o pojemności 500 cm³ nalać 10 cm³ próbki (odmierzonych przy użyciu pipety) i dopełnić wodą do rozcieńczeń. Wymieszać bardzo ostrożnie, unikając napowietrzenia. Następnie napełnić dwie butelki o pojemności

120 cm³ z doszlifowanym korkiem przygotowanym rozcieńczeniem badanej próbki, wprowadzając ją lewarkiem z dna butelki do połowy szyjki, tak aby po zamknięciu korkiem nie powstał pęcherzyk powietrza. Z pozostałego rozcieńczenia 1:50 pozostać w cylindrze 200 cm³ i dopełnić do 400 cm³. W ten sposób po dwukrotnym rozcieńczeniu powstaje roztwór 1:100.

Rozcieńczoną próbkę ponownie przenieść w opisany powyżej sposób do dwóch butelek o pojemności 120 cm³ z doszlifowanym korkiem. W jednej butelce z każdego rozcieńczenia oznaczyć początkową zawartość tlenu od razu po napełnieniu, drugą butelkę odstawić na pięć dób, termostatować w temp. 20°C. Po inkubacji oznacza się tlen, a jego zawartość nie powinna być niższa niż 2 mg/dm³. Jednocześnie wykonać w identyczny sposób oznaczenie BZT₅ wody do rozcieńczeń.

ODCZYNNIKI

WODA DO ROZCIEŃCZEŃ

Przygotowanie: na każdy 1 dm³ wody destylowanej dodać 1 cm³ buforu fosforanowego [8,5 gKH₂PO₄ + 27,75 gK₂HPO₄ + 33,4 gNa₂HPO₄ · 7H₂O + 17 gNH₄Cl na 1 dm³ wody destylowanej], 1 cm³ siarczanu(VI) magnezu(II) [22,5 gMgSO₄ · 7H₂O na 1 dm³ wody destylowanej], 1 cm³ chlorku wapnia [27,5 gCaCl₂ bezwodnego na 1 dm³ wody destylowanej] oraz 1 cm³ chlorku żelaza(III) [0,25 gFeCl₃ · 6H₂O na 1 dm³ wody destylowanej].

Jeżeli wartość pH próbki jest inna niż 7,2, skorygować odczyn, dodając roztwór o stężeniu 0,5 mol/dm³ kwasu siarkowego lub 1 mol/dm³ wodorotlenku sodu.

ODCZYNNIKI DO OZNACZANIA TLENU ROZPUSZCZONEGO (patrz podrozdz. 5.1.1).

OBLICZANIE WYNIKÓW

BZT₅ w mgO₂/dm³ obliczyć ze wzoru:

$$\text{BZT}_5 = [(a - b) - (c - d) \cdot M/1000] \cdot 1000/m$$

gdzie:

- a – zawartość tlenu w rozcieńczonej próbce badanej wody przed inkubacją, mgO₂/dm³,
- b – zawartość tlenu w rozcieńczonej próbce badanej wody po inkubacji, mgO₂/dm³,
- c – zawartość tlenu w wodzie do rozcieńczeń przed inkubacją, mgO₂/dm³,
- d – zawartość tlenu w wodzie do rozcieńczeń po inkubacji, mgO₂/dm³,

M – ilość wody do rozcieńczeń zawartej w 1 dm³ wody rozcieńczanej, cm³,

m – ilość badanej wody zawartej w 1 dm³ rozcieńczenia, cm³.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

W zaokrągleniu do jednego miejsca po przecinku.

6.2.2. Przykłady obliczeniowe

Przykład 1

Jakie jest BZT roztworu zawierającego 25 g benzoesu sodu?

ROZWIĄZANIE:



$$M_{\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2} = 7 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 23 + 2 \cdot 16 = 144 \text{ g/mol}$$



$$x = \frac{25 \cdot 224}{144} = 38,9 \text{ g O}_2 = \text{BZT}$$

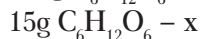
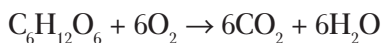
Przykład 2

Jakie jest BZT i BZT₅ 15 g glukozy, jeżeli stała szybkości rozkładu glukozy wynosi 0,1?

ROZWIĄZANIE:



$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ g/mol}$$



$$x = \frac{15 \cdot 192}{180} = 16 \text{ g O}_2 = \text{BZT}$$

Z tabeli 6.2 odczytano, że przy stałej szybkości 0,1 udział BZT₅ w BZT jest równy 68%. W związku z tym:

$$\text{BZT}_5 = 0,68 \cdot \text{BZT} = 0,68 \cdot 16 = 10,9 \text{ g O}_2$$

6.3. Utlenialność

Utlenialność (indeks utlenialności, indeks nadmanganianowy) określa zdolność wody do pobierania tlenu z nadmanganianu potasu (KMnO_4) do zawartych w wodzie związków organicznych i niektórych łatwo utleniających się związków nieorganicznych. Wskaźnik ten wyrażany jest w jednostkach ilości tlenu przypadającego na daną objętość wody (mgO_2/dm^3).

Utlenialność wykorzystuje się do oznaczania ilości zanieczyszczeń, głównie organicznych, obecnych w wodach głównie powierzchniowych, w ściśle określonych warunkach, tj. w środowisku kwasowym lub alkalicznym. Jest to wskaźnik nieselektywny, a więc pozwala na określenie zawartości substancji organicznych bez oznaczenia stężeń poszczególnych grup czy związków. Na podstawie wartości tego parametru można dokonać oceny poziomu zanieczyszczenia wody. Generalnie wody podziemne charakteryzują się mniejszymi wartościami tego parametru, najczęściej nieprzekraczającymi $3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Wartość ta maleje wraz ze wzrostem głębokości zalegania wody. Natomiast w przypadku wód powierzchniowych przyjmuje wartości w bardzo szerokim zakresie, tj. $1,9\text{--}24,8 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ [45]. Incydentalnie, w wyniku wprowadzenia do wody ścieków, a w szczególności ścieków nieoczyszczonych, wartość ta może być wielokrotnie większa.

6.3.1. Oznaczanie utlenialności (indeksu nadmanganianowego)

OZNACZANIE

Utlenialność (indeks nadmanganianowy) wody – stężenie masowe tlenu równoważne ilości jonu nadmanganianowego zużywanego podczas reakcji próbki wody z tym utleniaczem. Oznaczanie na podstawie normy: PN-EN ISO 8467-2001.

ZAKRES OZNACZANIA

$0,5\text{--}10,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$, w przypadku większych stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Podczas ogrzewania próbki wody z dodatkiem znanej ilości nadmanganianu potasu i kwasu siarkowego we wrzącej łaźni przez ustalony czas zachodzi reakcja redukcji części nadmanganianu przez utleniające się substancje zawarte w próbce. Oznaczanie zużytego nadmanganianu przeprowadzić przez dodanie nadmiaru roztworu szczawianu sodu i miareczkowanie nadmanganianem potasu.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Jeżeli podczas pobierania próbki nie dodano kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $7,5 \text{ mol/dm}^3$ na 1 dm^3 , wykonać to po dostarczeniu próbki do laboratorium. Próbkę przechowywać w razie konieczności w ciemnym miejscu, w temp. $1\text{--}5^\circ\text{C}$. Przed odmierzeniem próbki analitycznej butelkę dobrze wstrząsnąć i wymieszać jej zawartość.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do kolbki stożkowej o pojemności 100 cm^3 odmierzyć pipetą 25 cm^3 próbki, dodać 5 cm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 2 mol/dm^3 i wymieszać łagodnym ruchem. Kolbę umieścić we wrzącej łaźni wodnej na 10 min, następnie dodać 5 cm^3 roztworu nadmanganianu potasu o stężeniu 2 mmol/dm^3 i wstawić do łaźni na kolejne 10 min. Dodać 5 cm^3 roztworu szczawianu sodu o stężeniu 5 mmol/dm^3 i odczekać do zaniku zabarwienia. Miareczkować na gorąco roztworem nadmanganianu potasu o stężeniu 2 mmol/dm^3 do momentu uzyskania jasnorożowego zabarwienia, które utrzyma się przez ok. 30 s. Równoległe wykonać próbkę ślepa, postępując jak wyżej, ale zastępując próbkę wodą destylowaną.

UWAGA! Dobrą praktyką jest zostawianie wytrawionych roztworów, we wcześniej wygotowanych w kolbach do momentu ponownego wykorzystania.

MIANO KMnO_4

Do miareczkowanego roztworu próbki ślepej dodać 5 cm^3 roztworu szczawianu sodu o stężeniu 5 mmol/dm^3 . Roztwór ponownie ogrzać do ok. 80°C i miareczkować roztworem nadmanganianu potasu o stężeniu 2 mmol/dm^3 do momentu uzyskania jasnorożowego zabarwienia, które utrzyma się przez ok. 30 s.

ODCZYNNIKI

KWAS SIARKOWY(VI) – roztwór o stężeniu $7,5 \text{ mol/dm}^3$

Przygotowanie: do kolby miarowej o objętości 1000 cm^3 nalać 500 cm^3 wody destylowanej i dodawać powoli, ciągle mieszając, 420 cm^3 kwasu siarkowego(VI). Dopełnić wodą destylowaną do kreski.

KWAS SIARKOWY(VI) – roztwór o stężeniu 2 mol/dm^3

Przygotowanie: do kolby miarowej o objętości 1000 cm^3 nalać 500 cm^3 wody destylowanej i dodawać powoli, ciągle mieszając, 110 cm^3 kwasu siarkowego(VI). Następnie, również powoli, dodawać roztwór nadmanganianu potasu o stężeniu 2 mmol/dm^3 aż do uzyskania trwałego jasnorożowego zabarwienia i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

SZCZAWIAN SODU – roztwór o stężeniu 0,05 mol/dm³

Przygotowanie: szczawian sodu wysuszyć w temp. 120°C do stałej masy. W kolbie miarowej o objętości 1000 cm³ rozpuścić w wodzie destylowanej 6,70 g szczawianu sodu i dopełnić do kreski. Roztwór przechowywany w ciemnej butelce zachowuje trwałość przynajmniej 6 miesięcy.

SZCZAWIAN SODU – roztwór o stężeniu 5 mmol/dm³

Przygotowanie: do kolby miarowej o objętości 1000 cm³ odmierzyć 100 cm³ roztworu szczawianu sodu o stężeniu 0,05 mol/dm³, uzupełnić do kreski wodą destylowaną i wymieszać. Roztwór zachowuje trwałość przez ok. 2 tygodnie.

NADMANGANIAN POTASU – roztwór o stężeniu 0,02 mol/dm³

Przygotowanie: w kolbie miarowej o objętości 1000 cm³ rozpuścić w wodzie destylowanej 3,20 g nadmanganianu potasu i dopełnić do kreski. Roztwór ogrzewać w temp. ok. 90°C przez 2 h, następnie ochłodzić i pozostawić do odstania na przynajmniej dwie doby. Roztwór przechowywany w ciemnej butelce zachowuje trwałość przez wiele miesięcy.

NADMANGANIAN POTASU – roztwór o stężeniu 2 mmol/dm³

Przygotowanie: do kolby miarowej o objętości 1000 cm³ odmierzyć 100 cm³ roztworu nadmanganianu potasu o stężeniu 0,02 mol/dm³, uzupełnić do kreski wodą destylowaną i wymieszać. Roztwór przechowywany w ciemnej butelce zachowuje trwałość przez wiele miesięcy. Wymagane jest regularne oznaczanie miana.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Indeks nadmanganianowy obliczyć ze wzoru:

$$I = (V_p - V_0) \cdot f/V_m$$

gdzie:

- V_p – objętość roztworu nadmanganianu potasu zużyta do zmiareczkowania badanej próbki,
- V_0 – objętość roztworu nadmanganianu potasu zużyta w próbki ślepej,
- V_m – objętość roztworu nadmanganianu potasu zużyta w miareczkowaniu przy mianowaniu,
- F – współczynnik przeliczeniowy na tlen = 16.

6.3.2. Oznaczanie utlenialności (ChZT KMnO₄)

OZNACZANIE

Utlenialność wody – stężenie masowe tlenu równoważne ilości jonu nadmanganianowego zużywanego podczas reakcji próbki wody z tym utleniaczem [9].

ZAKRES OZNACZANIA

0,5–10,0 mg/dm³, w przypadku większych stężeń zastosować odpowiednie rozcieńczenia.

ZASADA OZNACZANIA

Próbkę wody ogrzewać z dodatkiem znanej ilości nadmanganianu potasu i kwasu siarkowego(VI) we wrzącej łaźni, przez ustalony czas. Zachodzi utlenianie związków organicznych w środowisku kwaśnym za pomocą nadmanganianu potasu, jego nadmiar odmiareczkować szczawianem sodu [9].

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Jeśli przechowywanie próbek jest nieuniknione, umieścić je w ciemnym miejscu, w temp. 1–5°C. Przed odmierzeniem próbki analitycznej silnie wstrząsnąć butelką i wymieszać jej zawartość.

WYKONANIE OZNACZENIA

Do kolbki stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć cylindrem miarowym 100 cm³ próbki, dodać 10 cm³ kwasu siarkowego(VI) 1+3 i wymieszać, poruszając delikatnie naczyniem. Następnie dodać 10 cm³ roztworu nadmanganianu potasu o stężeniu 2,5 mmol/dm³ i całość wstawić do łaźni na 30 min. Po wyjęciu z łaźni dodać 10 cm³ roztworu szczawianu sodu o stężeniu 6,2 mmol/dm³ i odczekać do zaniku zabarwienia. Miareczkować na gorąco roztworem nadmanganianu potasu o stężeniu 2,5 mmol/dm³ do uzyskania jasnoróżowego zabarwienia, które utrzyma się przez ok. 30 s. Równoległe wykonać próbkę ślepa, postępując, jak wyżej, ale zastępując próbkę wodą destylowaną.

UWAGA! Dobrą praktyką jest zostawianie zmiareczkowanych, wygotowanych wcześniej roztworów w kolbach do momentu ponownego wykorzystania.

MIANO KMnO₄

Do zmiareczkowanego roztworu próbki ślepej dodać 10 cm³ roztworu szczawianu sodu o stężeniu 6,2 mmol/dm³ i miareczkować roztworem nadmanganianu potasu o stężeniu 2,5 mmol/dm³ do uzyskania jasnoróżowego zabarwienia, które utrzyma się przez ok. 30 s.

ODCZYNNIKI

KWAS SIARKOWY(VI) – roztwór (1+3)

Przygotowanie: do trzech objętości wody destylowanej dodawać powoli, ciągle mieszając, jedną objętość kwasu siarkowego(VI) o $d = 1,84$, a następnie studzić.

SZCZAWIAN SODU – roztwór o stężeniu $0,0062 \text{ mol/dm}^3$

Przygotowanie: wysuszyć szczawian sodu w 120°C do stałej masy. W kolbie miarowej o objętości 1000 cm^3 rozpuścić w wodzie destylowanej $0,8374 \text{ g}$ szczawianu sodu, dodać 50 cm^3 kwasu siarkowego(VI) 1+3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przechowywany w ciemnej butelce zachowuje trwałość przez przynajmniej 3 miesiące.

NADMANGANIAN POTASU – roztwór o stężeniu $0,0025 \text{ mol/dm}^3$

Przygotowanie: w kolbie miarowej o objętości 1000 cm^3 rozpuścić w wodzie destylowanej $0,40 \text{ g}$ nadmanganianu potasu i dopełnić do kreski. Po upływie 2 tygodni oznaczyć miano roztworu. Roztwór przechowywany w ciemnej butelce zachowuje trwałość przez wiele miesięcy. Wymagane jest regularne oznaczanie miana.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Utlenialność wyrażoną w mgO_2/dm^3 obliczyć ze wzoru:

$$X = 0,1 (V_p - V_0) \cdot 1000/V$$

gdzie:

- V_p – objętość roztworu nadmanganianu potasu zużyta do zmiareczkowania badanej próbki,
- V_0 – objętość roztworu nadmanganianu potasu zużyta w próbie ślepej,
- V – objętość próbki.

6.4. Trihalometany (THM-y)

Są jedną z liczniejszych grup stanowiących uboczne produkty dezynfekcji wody, głównie podczas stosowania chloru jako dezynfektanta. Chlor może utleniać substancje organiczne, a także przyłączać się do cząsteczki związku organicznego w miejsce jednego lub kilku atomów wodoru. Mechanizm ten prowadzi do powstawania chlorowanych substancji organicznych, w tym THM-ów. Związki tworzące tę grupę powstają w wyniku reakcji chloru lub bromu z substancjami organicznymi o małej masie cząsteczkowej. Ich ogólny wzór ma postać: CHX_3 , gdzie $X = \text{Cl}$ i/lub Br .

Do THM-ów należą 4 pochodne metanu:

- trichlorometan (chloroform) – CHCl_3 ;
- bromodichlorometan – CHBrCl_2 ;
- dibromochlorometan – CHBr_2Cl ;
- tribromometan (bromoform) – CHBr_3 .

Ze względu na stężenie THM-y stwierdzone w wodzie po chlorowaniu można uszeregować następująco:



Ponieważ THM-y działają szkodliwie na organizm człowieka, w tym kancerogenne i potencjalnie kancerogenne, ich stężenie w wodzie do picia jest limitowane, a jego dopuszczalna wartość wynosi 100 mg/m^3 .

W wodach naturalnych niezanieczyszczonych ściekami zawierającymi chlor THM-y nie występują, ponieważ są zanieczyszczeniem antropogenicznym.

6.4.1. Oznaczanie THM-ów

OZNACZANIE

Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów metodą z zastosowaniem chromatografii na podstawie normy: PN-EN ISO 10301:2002 oraz metodą z zastosowaniem ekstrakcji ciecz–ciecz.

ZAKRES OZNACZANIA

Zawartość lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów w typowych granicach oznaczalności wybranych THM-ów zawartych w normie.

ZASADA OZNACZANIA

Wyekstrahować rozpuszczalnikiem organicznym z badanej próbki łatwo lotne chlorowcowe pochodne węglowodorów. Następnie roztwór ten analizować metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwyty elektronów (ECD) i odpowiednią kolumną analityczną.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych, szklanych butelek o pojemności 250 cm^3 z doszlifowanym korkiem, zanurzając butelki i całkowicie je napełniając. Butelki zamykać w taki

sposób, aby nie pozostawić możliwości powstania fazy nadpowierzchniowej. Próbkę poddać ekstrakcji (w opisany poniżej sposób) w ciągu 48 h od momentu pobrania i przechowywać w temp. 4°C.

Ekstrakcja

Z pełnej butelki o pojemności 250 cm³ odlać tyle roztworu, żeby pozostało 200 ±10 cm³, i dodać 10 cm³ rozpuszczalnika (pentanu wolnego od THM-ów). Butelkę zamknąć i mieszać energicznie próbkę przez przynajmniej 5 min za pomocą mieszadła magnetycznego lub wytrząsarki. Po wymieszaniu pojemnik z próbką pozostawić do rozdzielenia faz. Fazę rozpuszczalnika oddzielić za pomocą pipety lub mikrorozdzielacza bądź przez odwirowanie.

WYKONANIE OZNACZENIA

Przykładowa metoda

Oznaczanie przeprowadzić z wykorzystaniem chromatografu gazowego Thermo Scientific GC Trace 1300 z detektorem ECD (detektorem wychwyty elektronów ze źródłem promieniowania ⁶³Ni), z automatycznym podajnikiem próbek ciekłych i Head-Space oraz kolumny do oznaczania THM-ów: PHX-7HM-G005-31 Kolumna Zebron ZB-624 Capillary GC 30 m × 0,32 mm × 1,80 um. Jako gaz nośny zastosować ultraczysty azotu, o czystości nie mniejszej niż 99,996%.

Pozostałe parametry ustalić zgodnie z instrukcją obsługi chromatografu tak, aby sygnał był liniowy, a poziom szumów nie większy niż 2%. Wcześniej odpowiednio przygotowaną próbkę, czyli wyekstrahowaną i oczyszczoną, umieścić w podajniku.

Podczas analizowania próbek postępować zgodnie z instrukcją obsługi chromatografu.

ODCZYNNIKI

PENTAN

SIARCZAN(VI) SODU

TIOSIARCZAN SODU

AZOT O CZYSTOŚCI NIE MNIEJSZEJ NIŻ 99,996%

KALIBRACJA

Krzywą wzorcową wyznaczyć dla każdego z oznaczanych THM-ów za pomocą serii wzorców, których podstawą jest dostępny w handlu roztwór wzorcowy o stężeniu 1,0 mg/dm³. Poszczególne stężenia wzorcowe przygotować, wprowadzając strzykawką mikrolitrową pod powierzchnię odpowiedniego rozpuszczalnika określone ilości każdego wzorca. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są np. aceton, pentan, heksan.

Dla roztworów wzorcowych wyznaczyć odpowiednie czasy retencji. W tym celu dla każdego związku określić czas wymywania z kolumny w ściśle określonych warunkach pracy chromatografu.

Po wyznaczeniu czasu retencji dla każdego związku przygotować krzywą kalibracyjną. Można stosować mieszaniny związków. Dotyczy to jednak tylko tych, w przypadku których pokrywają się pożądane zakresy stężeń.

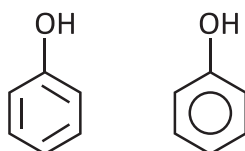
Każdy wzorec przygotować metodą ekstrakcji (patrz opis w podrozdz. Wykonanie oznaczenia).

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Wynikiem jest średnia arytmetyczna wyników dwóch równolegle wykonanych oznaczeń różniących się maksymalnie o 15% mniejszego wyniku.

6.5. Fenole

Są to związki organiczne zawierające grupy hydroksylowe związane bezpośrednio z atomami węgla w pierścieniu aromatycznym. Wykazują znacznie większą kwasowość niż alkohole i mogą tworzyć z mocnymi zasadami sole – fenolany. Najprostszym fenolanem z jedną grupą hydroksylową jest fenol (rys. 6.3).



Rys. 6.3. Fenol [28]

Fenole wykorzystywane są w przemyśle, który jest głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska tymi związkami. Ze względu na swój lotny charakter niektóre fenole zanieczyszczają nie tylko wody, ale również powietrze. Obecność fenolu w środowisku wodnym może spowodować obniżenie jakości wody, jak też prowadzić do śmierci organizmów wodnych. Jeżeli stężenie związków z tej grupy przekracza $5,6 \text{ g/m}^3$, dochodzi do zakłócenia procesu samooczyszczania wód. Natomiast przy stężeniach powyżej 30 g/m^3 zostaje całkowicie zahamowana fotosynteza [1].

Prawie wszystkie fenole są dla człowieka toksyczne, a niektóre nawet kancerogenne. Działają bardzo niszcząco na błony śluzowe i drogi oddechowe, powodując obrzęk krtani, oskrzeli i płuc, a nawet martwicę jamy ustnej i przewodu pokarmowego [33].

Fenole stanowią grupę zanieczyszczeń antropogenicznych, identyfikowanych we wszystkich komponentach środowiska i migrujących. Oznacza to, że obecne w wodach fenole mogą pochodzić z gleby lub powietrza.

6.5.1. Oznaczanie fenoli

OZNACZANIE INDEKSU FENOLOWEGO

Metoda spektrometryczna z 4-aminoantypiryną po destylacji na podstawie normy: PN-ISO 6439:1994.

ZAKRES OZNACZANIA

Fenole w wodzie i ściekach w zakresie stężeń 0,002–5,0 mg/dm³.

ZASADA OZNACZANIA

Fenole lotne przy o wartości pH 10,0 ±0,2 i w obecności żelazicyjanku potasu reagują z 4-aminoantypiryną. Produktem jest związek o zabarwieniu od żółtego do brunatno-czerwonego, w zależności od stężenia fenoli. Pomiar intensywności zabarwienia wykonać za pomocą spektrofotometru. Pomiar absorbancji prowadzić przy długości fali wynoszącej 510 nm.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII - DESTYLACJA

Do kolby aparatu do destylacji odmierzyć 100 cm³ próbki (zawartość fenoli powinna wynosić 0,1–5 mg). Następnie dodać 5 cm³ 10-procentowego roztworu siarczynu miedzi(II) i kilka kropli oranżu metylowego oraz 3–5 cm³ kwasu siarkowego(VI) (1+3), tak żeby metyloranż zabarwił się wyraźnie na czerwono. Proces destylacji z parą wodną prowadzić do uzyskania ok. 500 cm³ destylatu.

WYKONANIE OZNACZENIA

Odmierzyć 100 cm³ destylatu i wlać do rozdzielacza o pojemności 500 cm³. Dodać 5 cm³ buforu amonowego o pH o wartości 9,8 i 2 cm³ 4-aminoantypiryny, po czym dobrze wymieszać i dodać 2 cm³ żelazicyjanku potasu. Po upływie 15 min dolać 10 ml chloroformu i wytrząsać przez ok. 5 min. Po rozdzieleniu faz przenieść, przez sączek zwilżony chloroformem, warstwę chloroformową do cylindra Nesslera o pojemności 25 cm³. Ponownie dodać chloroform, wytrząsać, przenieść do cylindra, a na koniec dopełnić chloroformem do 25 cm³. Intensywność zabarwienia odczytać za pomocą spektrofotometru. Pomiar absorbancji wykonać przy długości fali wynoszącej 510 nm wobec próbki ślepej z chloroformu. Zawartość fenoli odczytać z wyznaczonej wcześniej krzywej wzorcowej.

ODCZYNNIKI

ROZTWÓR 4-AMINOANTYPIRYNY

Przygotowanie: rozpuścić 2,0 g 4-aminoantypiryny w 100 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór jest nietrwały, dlatego powinno się wykonać go w dniu oznaczenia.

ROZTWÓR ŻELAZICYJANKU POTASU

Przygotowanie: rozpuścić 8,0 g żelazicyjanku potasu w 100 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór zachowuje trwałość przez ok. 1 tydzień.

SIARCZAN MIEDZI(II) – 10-procentowy roztwór

ORANŻ METYLOWY – 0,1-procentowy roztwór wodny

KWAS SIARKOWY(VI) (1+3)

CHLOROFORM

BUFOR AMONOWY O PH WYNOŚĄCYM 9,8

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Podstawą do ich przygotowania jest roztwór wzorcowy o stężeniu 0,1 mg/dm³. W kolejności sporządzić roztwory wzorcowe o stężeniu:

- 100 mg/dm³: rozpuścić 0,100 g fenolu w wodzie destylowanej, wlać do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski
- 1,0 mg/dm³: do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ pobrać 1,0 cm³ roztworu o stężeniu 100 mg/dm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski
- 0,1 mg/dm³: do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ pobrać 100 cm³ roztworu 1,0 mg/dm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przygotować w dniu wyznaczania krzywej wzorcowej.

Do serii rozdzielaczy o pojemności 500 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego 0,1 mg/dm³ (tabela 6.4), dopełnić wodą destylowaną do 100 cm³ i wymieszać.

Każdy wzorzec trzeba przygotować metodą ekstrakcji (patrz opis wyżej, w podrozdz. Wykonanie oznaczenia). Absorbancję odczytać przy długości fali wynoszącej 510 nm wobec próbki ślepej z chloroformu.

Tabela 6.3. Przykładowa tabela do wyznaczania krzywej wzorcowej

Numer wzorca	Objętość roztworu 0,1 mg/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	2,0	0,002
2	5,0	0,005
3	8,0	0,005
4	10,0	0,010
5	20,0	0,020
6	40,0	0,040
7	50,0	0,050
8	100,0	0,100

Krzywą kalibracyjną wyznacza się jako zależność absorbancji przy długości fali 510 nm od stężenia wzorca.

6.6. Pestycydy

Te bardzo zróżnicowane pod względem budowy i właściwości substancje są wykorzystywane jako środki ochrony roślin o różnym działaniu. Dzieli się je ze względu na cel stosowania na:

- algicydy – środki glonobójcze;
- bakteriocydy – środki bakteriobójcze;
- fungicydy – środki grzybobójcze;
- herbicydy – środki chwastobójcze:
 - oarborycydy/sylwicydy – środki do niszczenia zbędnych krzewów i drzew;
- regulatory wzrostu roślin – środki stymulujące lub hamujące procesy życiowe roślin:
 - defloranty – środki do usuwania nadmiernej ilości kwiatów,
 - defolianty – środki do odlistniania roślin,
 - desykanty – środki do wysuszania roślin;
- regulatory wzrostu owadów – środki stymulujące lub hamujące procesy życiowe owadów:
 - antyfidanty – środki hamujące żerowanie lub składanie jaj;
- zoocydy – środki do zwalczania szkodników zwierzęcych:
 - akarycydy – środki roztoczobójcze,
 - atraktanty – środki zwabiające szkodniki,
 - insektycydy – środki owadobójcze:
 - * aficydy – środki mszycobójcze,
 - * larwicydy – środki larwobójcze,
 - * owicydy – środki do niszczenia jaj owadów i roztoczy,
 - limacydy – środki do zwalczania ślimaków nagich,
 - moluskocydy – środki mięczakobójcze,
 - nematocydy – środki nicieniobójcze,
 - repelenty – środki odstrasżające szkodniki,
 - rodentycydy – środki gryzoniobójcze,
 - talpicydy – środki kretobójcze;
- synergetyki – środki potęgujące działanie innej substancji;
- wirowicydy – środki wirusobójcze [18].

Ze względu na swoje przeznaczenie pestycydy są bardzo toksyczne i mogą kumulować się w organizmie człowieka. Stężenia wybranych pestycydów w wodach jest uprawdzie monitorowane, jednak grupa stosowanych związków ulega zmianie ze względu na rodzaj substancji wykorzystywanych do ich produkcji oraz wprowadzanie

na rynek nowych pestycydów. W praktyce oznacza się pestycydy stosowane w rolnictwie na obszarze zlewni ujmowanej wody. Głównym źródłem zanieczyszczenia wód (przede wszystkim powierzchniowych) pestycydami są spływy z pól uprawnych oraz obszarów hodowli zwierząt. Pomimo bardzo różnorodnej budowy i właściwości pestycydy charakteryzują się dużą trwałością w środowisku, co powoduje, że zanieczyszczają jego komponenty na długi czas i mogą migrować. W środowisku wodnym są identyfikowane substancje, których stosowanie zakończono kilkadziesiąt lat temu.

6.6.1. Oznaczanie pestycydów

OZNACZANIE

Oznaczanie wybranych chloroorganicznych insektycydów, polichlorowanych bifenyli i chlorobenzenów metodą chromatografii gazowej po ekstrakcji ciecz–ciecz na podstawie normy: PN-EN ISO 6468:2002.

Oznaczanie wybranych chloroorganicznych pestycydów (OCP) w pobranych próbkach wody metoda ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z zastosowaniem krążków ekstrakcyjnych i chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) na podstawie normy: PN-EN 16693:2015-12.

ZAKRES OZNACZANIA

Zawartość chloroorganicznych pestycydów – poziomy oznaczalności:

- Gamma-HCH 0,0005 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$;
- DDE-0,002 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$;
- DDD-0,003 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$;
- DDT-0,005 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$;
- metoksychlor 0,010 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

ZASADA OZNACZANIA

Z badanej próbki wody wyekstrahować pestycydy za pomocą rozpuszczalnika (np. n-heksanu), oczyścić ekstraktu i określić zawartość wybranych pestycydów. Oznaczanie pestycydów prowadzić metodą chromatografii w układzie gaz–ciecz przy użyciu odpowiedniej do tego oznaczenia kolumny.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych, szklanych butelek z doszlifowanym korkiem. Poddać ekstrakcji (w opisanym poniżej sposób) nie później niż 1 tydzień od momentu pobrania i przechowywać w temp. 4°C.

Ekstrakcja

Przygotować klasyczny zestaw ekstrakcyjny, złożony z kolumny ekstrakcyjnej, kolby kulistej i lejka rozdzielającego, mieszadła i kosza grzejnego. Ekstrakcję wykonać za pomocą n-heksanu. Próbki bez zawiesin ekstrahować przez godzinę, a w przypadku obecności zawiesin proces ekstrakcji wydłużyć do 4 h. Po rozdzieleniu się warstw wyekstrahowaną ciecz (frakcję rozpuszczalnika) spuścić do kolby odbierającej. Następnie przeprowadzić destylację wyekstrahowanej cieczy, tj. oddestylować do objętości ok. 2 cm³, a nie do sucha.

Jeśli próbka jest zanieczyszczona, konieczne jest jej oczyszczenie na szklanej kolumnie chromatograficznej wypełnionej florisilem.

Bardzo wygodnym sposobem na przeprowadzenie ekstrakcji są gotowe kolumnki ekstrakcyjne SPE (wypełnione np. żelem krzemionkowym lub florisilem). Stosuje się wówczas ekstrakcję do fazy stałej, która jest bardziej wydajna, bezpieczna i wygodna.

WYKONANIE OZNACZENIA

Przykładowa metoda

Oznaczanie przeprowadzić z wykorzystaniem chromatografu gazowego Thermo Scientific GC Trace 1300 z detektorem ECD (detektorem wychwytu elektronów ze źródłem promieniowania ⁶³Ni, z dozownikiem SSL typu split\splitless). Do oznaczania chloroorganicznych pestycydów zastosować kolumnę: Zebron MultiResidue-1. Temperatura dozownika i kolumny powinna wynosić 195°C, temperatura detektora 185°C. Jako gaz nośny użyć argon sprężony, o czystości nie mniejszej niż 99,9%.

Pozostałe parametry pracy chromatografu ustalić zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia, tak aby sygnał był liniowy, a poziom szumów nie większy niż 2%. Wcześniej odpowiednio przygotowaną próbkę (wyekstrahowaną i oczyszczoną) podać za pomocą specjalistycznej strzykawki na rozgrzany dozownik. Podczas analizowania próbek postępować zgodnie z instrukcją obsługi chromatografu.

ODCZYNNIKI

ACETONITRYL

N-HEKSAN

FLORISIL PR o uziarnieniu 0,246–0,147 mm².

ARGON sprężony o czystości nie mniejszej niż 99,9%.

KALIBRACJA

Dla każdego oznaczanego pestycydu przygotować serię wzorców potrzebnych do wyznaczenia krzywej wzorcowej. W tym celu wykorzystać dostępny w handlu roztwór wzorcowy o stężeniu 1,0 mg/ dm³.

Wyznaczyć czas retencji dla poszczególnych pestycydów na podstawie czasu wymywania z kolumny w ściśle określonych warunkach dla każdego z nich.

Wykonać serię wzorców dla każdego pestycydu. Można posłużyć się gotowymi wzorcami wieloskładnikowymi i wyznaczyć krzywą kalibracyjną zależności stężenia od powierzchni pików.

Każdy wzorec przygotować metodą ekstrakcji (patrz opis wyżej, w podrozdz. Przygotowanie próbki).

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Średnia arytmetyczna wyników dwóch równoległe wykonanych oznaczeń, różniących się maksymalnie o 15% mniejszego wyniku.

INNE METODY

Oznaczanie wybranych chloroorganicznych pestycydów (OCP) w całych pobranych próbkach wody metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z zastosowaniem krążków ekstrakcyjnych i chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) na podstawie normy: PN-EN 16693:2015-12.

6.7. Farmaceutyki

Substancje ochrony osobistej i pozostałości po farmaceutykach stanowią bardzo różnorodną i złożoną grupę zanieczyszczeń antropogenicznych obecnych w wodach, głównie powierzchniowych. Pochodzą głównie z wprowadzanych do wód ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych albo są wprowadzane bezpośrednio przez człowieka podczas korzystania z akwenów wodnych.

Obecność farmaceutyków w wodach powierzchniowych zaczęto odnotowywać w latach 80. XX wieku – od tej chwili obserwuje się wzrost nie tylko liczby tych substancji, ale również ich stężenie. Do grup farmaceutyków występujących w wodach w największych ilościach należą antybiotyki oraz substancje czynne wchodzące w skład niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Stężenia obecnych w wodach farmaceutyków mieściły się w zakresach od kilkunastu ng/dm^3 do $1200 \mu\text{g/dm}^3$, w zależności od rodzaju identyfikowanych substancji czynnych i rejonu na świecie [63].

Nie jest do końca poznany wpływ obecności farmaceutyków w wodzie na ludzi i organizmy wodne, wykazano jednak ich toksyczne oddziaływanie i zdolność do bioakumulacji (tabela 6.4). Właśnie ta ostatnia cecha powoduje konieczność ograniczenia zanieczyszczenia wód niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi. Nie jest bowiem znany wpływ gromadzenia tych substancji w organizmie na zdrowie człowieka oraz skutek długotrwałego narażenia człowieka na ich spożywanie, nawet w małych ilościach.

Tabela 6.4. Klasyfikacja wybranych farmaceutyków

Substancja	Toksyczność	Bioakumulacja	Trwałość	Klasyfikacja
Etynyloestradiol	toksyczny dla organizmów wodnych	potencjalna bioakumulacja	niełatwo ulegający biodegradacji	niebezpieczny dla środowiska
Noretysteron	bardzo toksyczny dla organizmów wodnych	nieulegający bioakumulacji	niełatwo ulegający biodegradacji	niebezpieczny dla środowiska
Estradiol	nietoksyczny	potencjalna bioakumulacja	brak jednoznacznych danych	brak informacji
Estriol	brak danych	nieulegający bioakumulacji	brak danych	brak informacji

Źródło: [59].

6.7.1. Oznaczanie farmaceutyków

OZNACZANIE

Wybrane techniki chromatograficzne w oznaczaniu farmaceutyków w środowisku [36].

STOSOWANE METODY

Metody o wysokiej czułości ze względu na możliwość standardowego występowania farmaceutyków w bardzo niskich stężeniach w matrycach środowiskowych. Obecnie najczęściej stosowaną techniką oznaczania farmaceutyków w próbkach tego typu jest sprzężenie UHPLC z tandemową spektrometrią mas MS/MS [36]. Inną stosowaną metodą jest GC/MS.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbkę pobrać do czystych butelek, najlepiej przeznaczonych do oznaczeń HPLC. Do ich mycia nie wolno używać kwasów ani detergentów alkalicznych. Próbkę przesączyć przez sącze membranowy o grubości 0,45 μm , a pierwszą część przesączu odrzucić. Przesącz można przechowywać w temp. 4–6°C. Zastosować metodę ekstrakcji na gotowych kolumnkach ekstrakcyjnych SPE (np. z wypełnieniem żel krzemionkowym C-18), gdzie wykorzystuje się ekstrakcję do fazy stałej.

WYKONANIE OZNACZENIA

Analizy wykonywać z wykorzystaniem spektrometru mas typu potrójny kwadrupol z ortogonalnym źródłem typu elektrosprej (ESI), z separacji, np. na kolumnie 100 mm \times 2,1, 1,8 μm . Do symultanicznego chromatograficznego rozdziału analitów zjonizowanych

pozytywnie i negatywnie używać fazy ruchomej, zawierającej zarówno 0,1 mM NH_4Ac , jak i 0,01% HCOOH [36].

6.8. Perfluorowane substancje organiczne

Stanowią antropogeniczne zanieczyszczenie środowiska. Pierwsze z nich powstały już podczas II wojny światowej i służyły do przechowywania fluorku uranu, wykorzystywanego do produkcji bomb atomowych [44].

Ze względu na właściwości oraz trwałość perfluorowane i polifluorowane substancje organiczne znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i występują we wszystkich komponentach środowiska. Stanowią grupę związków, w których fluorem zostały zastąpione niektóre atomy wodoru (wtedy tworzą perfluorowane alkaloidy) lub wszystkie atomy wodoru (wtedy tworzą polifluorowane alkaloidy) [57]. Mają łańcuch węglowy o różnej długości, najczęściej utworzony z 4–16 atomów węgla. Przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju zostały podzielone ze względu na wielkość cząsteczek na substancje o krótkim łańcuchu węglowym (do 8 atomów węgla) i długim (powyżej 8 atomów). Dzieli się je również ze względu na grupy funkcyjne obecne w ich cząsteczkach, wyróżniając pochodne kwasów karboksylowych (PFCA) i kwasów sulfonowych (PFSA).

Najczęściej opisywanymi zagrożeniami związanymi ze spożyciem PFAS są [39]:

- wzrost aktywności enzymów powodujący wzrost produkcji fosfolipidów;
- zmniejszenie wydalania lipoprotein o niskiej gęstości, spowodowane dysocjacją apolipoproteiny B;
- zmiany transportu i metabolizmu kwasów tłuszczowych;
- powiększenie wątroby (hepatomegalia);
- obniżenie poziomu hormonów tarczycy w osoczu krwi;
- obniżenie aktywności transferazy glutationowej;
- inhibicja apoptozy oraz zaburzenie cyklu komórkowego;
- zmniejszenie odporności immunologicznej spowodowane proliferacją peroksyosomów;
- nowotwory (nie tylko wątroby) u gryzoni.

6.8.1. Oznaczanie perfluorowanych substancji organicznych (PFSA)

OZNACZANIE

Przeprowadzane jest z wykorzystaniem metod o wysokiej czułości. Obecnie do oznaczania PFSA w próbkach środowiskowych najczęściej stosowane jest sprzężenie chromatografu cieczowego ze spektrometrem mas.

Zespół doświadczonych analityków z Czech opracował procedurę polegającą na bezpośrednim wstrzyknięciu próbki z dodatkiem wzorca ekstrakcyjnego. Obecnie metodę tę wykorzystuje się w analizie 17 związków perfluorowanych z granicą oznaczalności $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [21].

6.9. Substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty)

Grupa związków chemicznych (w większości surfaktantów), których cząsteczki są zbudowane z 2 elementów o przeciwnym powinowactwie do wody: z elementu hydrofobowego (o małym powinowactwie do wody) oraz elementu hydrofilowego (o dużym powinowactwie do wody). Część hydrofobowa to najczęściej alifatyczna lub alkiloaromatyczna grupa węglowodorowa, zawierająca 10–22 atomów węgla. Część hydrofilowa ma charakter soli lub polarnych grup organicznych. Charakterystyczna dla substancji powierzchniowo czynnych jest zdolność do adsorbowania się na granicy faz, tzn. gromadzenia się rozpuszczalnych w wodzie cząsteczek substancji powierzchniowo czynnych na powierzchni zetknięcia roztworu z fazą gazową, ciekłą lub stałą, a dzięki temu obniżania napięcia powierzchniowego na granicy faz lub zmianie ładunku powierzchniowego – z tego wynikają właściwości emulgujące, myjące i piorące związków z tej grupy. Substancji powierzchniowo czynnych używa się głównie w postaci roztworów wodnych i z tego względu dzieli w zależności od rodzaju grupy hydrofilowej na: anionowo czynne, kationowo czynne, amfoteryczne i niejonowe [23]. Ich produkcja i wykorzystanie są powszechne, a roczne zużycie na całym świecie ciągle rośnie: w 2002 r. w Europie Zachodniej było ono na poziomie 2,5 mln ton (bez mydła), a w 2011 r. wzrosła do 2,95 mln ton, przy czym dominującą rolę odgrywają anionowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne. Związki anionowe stanowią 41% rocznego zużycia, natomiast związki niejonowe – 47% [8]. Konsekwencją jest ich występowanie przede wszystkim w wodach powierzchniowych i osadach dennych (tabela 6.5) oraz to, że ich głównym źródłem są ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe.

Tabela 6.5. Występowanie substancji powierzchniowo czynnych

Surfaktanty		Woda powierzchniowa, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Osady dennie, mg/kg
Anionowe	alkilobenzenosulfoniany (LAS)	0,240–9,706	0,03–17,76
	siarczany alkilowe (AS)	0,073–0,176	0,11–0,24
Niejonowe	etoksylaty nonylofenolu (NPE)	2,5–97,6	0,1–72

Źródło: [59].

6.9.1. Oznaczanie substancji powierzchniowo czynnych

OZNACZANIE

Pomiar indeksu błękitu metylenowego MBAS na podstawie normy: PN-EN 903:2002.

ZAKRES OZNACZANIA

Surfaktanty anionowe w wodzie i ściekach w stężeniach w zakresie 0,1–5,0 mg/dm³.

ZASADA OZNACZANIA

Tworzenie się soli błękitu metylenowego z anionowymi surfaktantami w środowisku zasadowym i ekstrakcja tych soli chloroformem, przeprowadzona w sposób opisany w poniższym podrozdz. Przygotowanie próbki. Intensywność niebieskiego zabarwienia określić, mierząc absorbancję przy długości fali wynoszącej 650 nm w oddzielonej fazie organicznej.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych butelek.

Ekstrakcja

Do lejka rozdzielczego przenieść odmierzoną objętość próbki (zawartość MBAS w próbce w zakresie 20–200 µg). Jeśli objętość próbki jest mniejsza niż 100 cm³, dopełnić ją wodą destylowaną, dodać 5,0 cm³ obojętnego roztworu błękitu metylenowego, 10 cm³ roztworu buforowego i 15 cm³ chloroformu. Następnie wytrząsać równomiernie, najlepiej w płaszczyźnie pionowej, przez przynajmniej 1 min i pozostawić do możliwie najlepszego rozdzielenia faz. Warstwę chloroformową możliwie najdokładniej przenieść do drugiego lejka rozdzielczego zawierającego 110 cm³ wody i 5 cm³ kwaśnego roztworu błękitu metylenowego i wytrząsać równomiernie, najlepiej w płaszczyźnie pionowej, przez przynajmniej 1 min.

WYKONANIE OZNACZENIA

Warstwę chloroformową przesączyć do kolby miarowej o pojemności 50 cm³ przez filtr z włókna szklanego zwilżonego chloroformem, powtórzyć ekstrakcję. Ponownie przesączyć do kolby i rozcieńczyć chloroformem do kreski, zmierzyć absorbancję przy długości fali wynoszącej 650 nm wobec próbki ślepej. Dla każdej partii próbek przeprowadzić ekstrakcję 100 cm³ wody destylowanej jako próbkę ślepą. Zawartość detergentów odczytać z wyznaczonej wcześniej krzywej wzorcowej. Kuwety przemyć roztworem chloroformu.

ODCZYNNIKI

*CHLOROFORM**OBOJĘTNY ROZTWÓR BŁĘKITU METYLENOWEGO*

Przygotowanie: rozpuścić 0,350 g błękitu metylenowego w wodzie i rozcieńczyć do 1000 cm³. Roztwór przygotować przynajmniej 24 h przed użyciem (trwałość zachowuje przez przynajmniej 2 tygodnie). Roztwór błękitu metylenowego umieścić w lejku rozdzielczym, na każde 100 cm³ roztworu dodać 200 cm³ roztworu buforowego i 200 cm³ chloroformu, wytrząsać przez ok. 30 s i pozostawić do rozdzielenia się faz. Oddzielić warstwę chloroformową i przepłukać warstwę wodną bez wytrząsania, stosując 60 cm³ chloroformu na każde 100 cm³ błękitu.

KWASOWY ROZTWÓR BŁĘKITU METYLENOWEGO

Przygotowanie: rozpuścić 0,350 g błękitu metylenowego w 500 cm³ wody. Dodać 6,50 cm³ kwasu siarkowego(VI) $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ i rozcieńczyć do 1000 cm³. Roztwór przygotować przynajmniej 24 h przed użyciem.

ROZTWÓR BUFOROWY O PH 10

Przygotowanie: rozpuścić w wodzie 24,0 g wodorowęglanu sodu i 27,0 g bezwodnego węglanu sodu i rozcieńczyć do 1000 cm³.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców. Aby przygotować roztwór wzorcowy, odważyć do kolby okrągłodennej 400 mg estru metylenowego kwasu dodecylobenzenosulfonowego i dolać 50 cm³ roztworu wodorotlenku sodu w alkoholu etylowym (4 g NaOH na 1000 cm³ alkoholu etylowego 95%). Następnie dodać perełki zapobiegające nadmiernemu podgrzaniu cieczy i podłączyć chłodnicę zurotną. Utrzymywać w stanie wrzenia przez ok. 1 h.

Po ostygnięciu przemyć chłodnicę porcją 30 cm³ 95-procentowego alkoholu etylowego i zobojętniać roztwór kwasem siarkowym o stężeniu 0,5 mol/dm³ wobec fenoloftaleiny, aż do zaniku barwy. Tak przygotowany roztwór rozcieńczyć, dodając 25 cm³ tego roztworu do kolby miarowej o pojemności 500 cm³ i dopełnić wodą do kreski, stale mieszając.

Stężenia MBAS w roztworze wzorcowym wyrazić w mg/cm³, a obliczyć ze wzoru:

$$C = mf/V$$

gdzie:

- M – masa MBAS jako ester, mg,
- F – współczynnik przeliczeniowy MBAS z estru, 1,0235,
- V – współczynnik korygujący objętość, 20000 cm³.

Należy umieścić 0,0, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 cm³ roztworu wzorcowego rozcieńczonego, dopełnić wodą do 100 cm³ i przeprowadzić, jak w przypadku próbki, całą procedurę przygotowania i oznaczania.

Absorbancję każdego roztworu z serii wzorców zmierzyć przy długości fali wynoszącej 650 nm, łącznie z roztworem zerowym. Krzywą kalibracyjną wyznaczyć jako zależność absorbancji od stężenia wzorca.

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Indeks MBAS wyrazić w µg/cm³, a obliczyć ze wzoru:

$$C_s = (A_1 - A_0)f_1/v$$

gdzie:

A_1 – absorbancja próbki,

A_0 – absorbancja roztworu próbki ślepej,

F_1 – współczynnik kalibracji, odpowiadający masie MBAS, który pokazuje absorbancję 1,000,

V – objętość próbki analitycznej, cm³.

INNE METODY

Metody testowe.

6.10. Cyjanki

Są to związki chemiczne (sole kwasu cyjanowodorowego), zawierające anion cyjankowy (CN⁻). Najpopularniejszy w tej grupie jest cyjanek potasu – silna trucizna powodująca śmierć. Cyjanki wykorzystuje się w przemyśle, zwłaszcza chemicznym, oraz do przygotowywania barwników. Wykazują właściwości silnie drażniące i toksyczne. Cyjanowódór (HCN) oraz cyjanek sodu (NaCN), potasu (KCN) i wapnia (Ca(CN)₂), należą do substancji bardzo toksycznych. Cyjanowódór w temperaturze pokojowej jest bezbarwnym gazem lub cieczą o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów. Cyjanki sodu, potasu i wapnia występują w postaci białych, silnie higroskopijnych bryłek lub kryształów. Jak wykazały badania przeprowadzone na zwierzętach, cyjanowódór lub cyjanki zarówno podane w roztworach wodnych do worka spojówkowego, jak i naniesione na skórę szybko wchłaniały się do organizmu w ilościach wystarczających do wystąpienia objawów działania toksycznego związków i powodowały padnięcie zwierzęcia [50].

6.10.1. Oznaczanie cyjanków

OZNACZANIE

Oznaczanie cyjanków wolnych, związanych i ogólnych w wodzie i ściekach metodą kolorymetryczną z kwasem barbiturowym i pirydyną na podstawie normy: PN-80 C-04603/01.

ZAKRES OZNACZANIA

0,005–1,0 mg/dm³.

ZASADA METODY

Cyjanki oddziela się wstępnie z próbki za pomocą destylacji. Ich oznaczanie w destylacie polega na ich reakcji z wolnym chlorem (z chloraminy T). Powstający chlorocyjan z pirydyną tworzy aldehyd glutakonowy, który z kolei z kwasem barbiturowym przechodzi w związek o zabarwieniu czerwono-fioletowym. Pomiar intensywności zabarwienia wykonać za pomocą spektrofotometru, pomiar absorpcji – przy długości fali wynoszącej 578 nm.

POBIERANIE PRÓBKII

Próbki pobierać do czystych butelek, szklanych lub wykonanych z tworzywa, o pojemności przynajmniej 250 cm³. Oznaczenie wykonać w ciągu 4 h od pobrania. Gdy jest to niemożliwe, próbkę zalkalizować do pH o wartości zbliżonej do 12. Czynniki przeszkadzające, takie jak barwa, mętność, rodanki, są eliminowane podczas destylacji.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Destylacja przy oznaczaniu cyjanków wolnych

Do kolby aparatu do destylacji o pojemności 1000 cm³ odmierzyć 500 cm³ próbki, wrzucić perełki destylacyjne i dodać kilka kropli roztworu błękitu bromotymolowego o stężeniu 0,04%. Do płuczki trzeba dolać 50 cm³ 0,5-procentowego wodorotlenku sodu. Następnie dodawać niewielkimi porcjami, aż do zmiany barwy wskaźnika z niebieskiej na żółtozieloną 5-procentowy roztwór kwasu ortofosforowego oraz 100 cm³ roztworu buforowego o pH 7,0. Destylować z parą wodną do uzyskania ok. 250 cm³ destylatu.

Destylacja przy oznaczaniu cyjanków związanych

Do kolby aparatu do destylacji z zawartością pozostałą po destylacji cyjanków wolnych dodać 10 cm³ 35-procentowego roztworu chlorku magnezu(II) i 10 cm³ 7-procentowego roztworu chlorku rtęci(II). Do płuczki dolać 50 cm³ 0,5-procentowego wodorotlenku sodu, następnie dodać niewielkimi porcjami 60 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) 1+1. Destylować z parą wodną do uzyskania ok. 250 cm³ destylatu.

Destylacja przy oznaczaniu cyjanków ogólnych

Do kolby aparatu do destylacji o pojemności 1000 cm³ odmierzyć 500 cm³ próbki, wrzucić perełki destylacyjne, do płuczki dolać 50 ml 0,5-procentowego wodorotlenku sodu, a następnie dodać niewielkimi porcjami 60 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) 1+1. Destylować z parą wodną do uzyskania ok. 250 cm³ destylatu.

Wykonanie oznaczenia

Do cylindra Nesslera o pojemności 50 cm³ odmierzyć 25 cm³ destylatu lub taką jego ilość, aby zawartość cyjanków mieściła się w zakresie 0,00025–0,01 mg. Dodać 7,5 cm³ roztworu buforowego oraz 1 cm³ chloraminy T, dobrze wymieszać, po czym natychmiast dodać 2,5 cm³ kwasu barbiturowego i uzupełnić wodą do kreski. Po upływie 8, ale przed upływem 20 min, zmierzyć absorbancję przy długości fali wynoszącej 578 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej. Zawartość cyjanków odczytać z wyznaczonej wcześniej krzywej wzorcowej.

ODCZYNNIKI

KWAS BARBITUROWY – roztwór w pirydynie

Przygotowanie: rozpuścić 12,0 g kwasu barbiturowego w 200 cm³, dodać 60 cm³ pirydyny i 70 cm³ wody destylowanej, mieszać do rozpuszczenia kwasu. Następnie dodać 12 cm³ kwasu solnego o $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przechowywany w butelce z ciemnego szkła, w temp. 4°C jest ważny kilka tygodni.

ROZTWÓR BUFOROWY o pH 7,0

Przygotowanie: rozpuścić 25,4 g Na₂HPO₄ · 2H₂O i 75,4 g KH₂PO₄ w 1000 cm³ wody destylowanej, wymieszać.

ROZTWÓR BUFOROWY

Przygotowanie: rozpuścić 138 g NaH₂PO₄ · H₂O w 1000 cm³ wody destylowanej, wymieszać.

KALIBRACJA

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej potrzebna jest seria wzorców (tabela 6.6). Do ich przygotowania służy roztwór wzorcowy o stężeniu 0,1 mg/dm³. W kolejności sporządzić roztwory wzorcowe o stężeniu:

- 500 mg/dm³: rozpuścić 1,251 g cyjanku potasu w ok. 25 cm³ 0,5-procentowego roztworu wodorotlenku sodu, wlać do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski.
- 5,0 mg/dm³: pobrać 10 cm³ roztworu 500 mg/dm³ do kolby miarowej o pojemności 1000 cm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski;

- 0,1 mg/dm³: do kolby pomiarowej o pojemności 1000 cm³ pobrać 20 cm³ roztworu o stężeniu 5,0 mg/dm³ i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przygotować w dniu wyznaczania krzywej kalibracyjnej.

Do serii kolb miarowych o pojemności 100 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorcowego 0,1 mg/dm³, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Absorbancję odczytać przy długości fali wynoszącej 578 nm wobec próbki ślepej z wody destylowanej.

Tabela 6.6. Przykładowa tabela do przygotowania krzywej kalibracyjnej

Numer wzorca	Objętość roztworu 0,1 mg/dm ³ , cm ³	Stężenie wzorca, mg/dm ³
1	5,0	0,005
2	8,0	0,008
3	10,0	0,010
4	15,0	0,015
5	20,0	0,020
6	40,0	0,040
7	80,0	0,080
8	100,0	0,100

Krzywą kalibracyjną wyznaczyć jako zależność absorbancji przy długości fali wynoszącej 578 nm od stężenia wzorca.

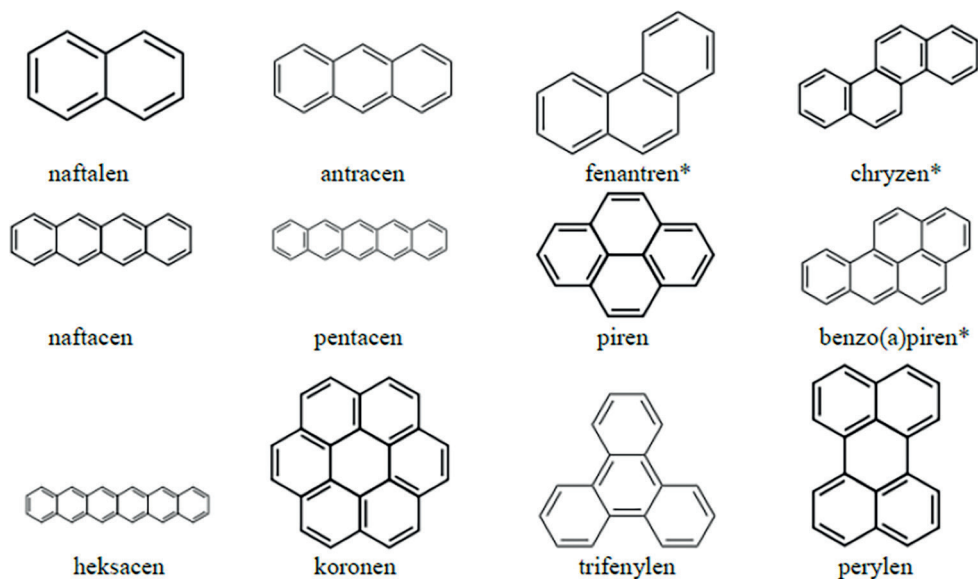
WYRAŻANIE WYNIKÓW

W mg/dm³, z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

6.11. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Węglowodory policykliczne zawierające skondensowane pierścienie aromatyczne bez podstawników. Zalicza się do nich ok. 10 000 związków organicznych. Przykłady WWA i ich wzory strukturalne przedstawiono na rys. 6.4.

Związki z tej grupy mają właściwości hydrofobowe. Podejrzewa się lub udowodniono, że wiele WWA ma działanie rakotwórcze. Powstają podczas niecałkowitego spalania wszystkich węglowodorów, z wyjątkiem metanu. Wydzielają się także w trakcie spalania drewna iglastego, palenia papierosów, produkcji asfaltu, pracy pieców koksowniczych. Są obecne w spalinach samochodowych i smole pogazowej. Zmieszane z cząsteczkami pary wodnej stanowią element smogu [37], [38].



Rys. 6.4. Struktura wybranych WWA [18]

Mimo iż WWA wykazują silne właściwości hydrofobowe (w szczególności ciężkie WWA), występują w dużej mierze w wodzie. Są na ogół produktami procesów spalania oraz pirolizy, czyli są pochodzenia antropogenicznego, lub powstają w wyniku procesów zachodzących w przyrodzie [38].

6.11.1. Oznaczanie WWA

OZNACZANIE

Oznaczanie 15 WWA w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz–ciecz na podstawie normy: PN-EN ISO 17993:2005.

ZAKRES OZNACZANIA

Obecność WWA [naftalen, antracen, fenantren, chryzen, naftacen, pentacen, koronen, perylen, fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren] w wodzie, w stężeniach powyżej 0,01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

ZASADA OZNACZANIA

Wyekstrahowanie z badanej próbki rozpuszczalnikiem (np. acetonitrylem) wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, oczyszczenie ekstraktu i określenie za-

wartości wybranych WWA metodą chromatografii w układzie ciecz–ciecz z wykorzystaniem przeznaczonych do tego oznaczenia kolumny.

PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

Próbki pobrać do czystych, szklanych butelek z doszlifowanym korkiem, poddać ekstrakcji (w opisany poniżej sposób) w ciągu 7 dni od momentu pobrania i przechowywać w temp. 4°C.

Ekstrakcja

Przygotować klasyczny zestaw ekstrakcyjny, złożony z kolumny ekstrakcyjnej, kolby kulistej i lejka rozdzielającego, mieszadła i kosza grzejnego. Ekstrakcję można wykonać za pomocą acetonitrylu. Próbki bez zawiesin ekstrahować przez godzinę, a w przypadku obecności zawiesin wydłużyć proces do 4 h. Po rozdzieleniu się warstw wyekstrahowaną ciecz spuścić do kolby odbierającej.

Bardzo wygodną metodą ekstrakcji są gotowe kolumnienki ekstrakcyjne SPE. Ekstrakcję prowadzi się wówczas do fazy stałej, która jest bardziej wydajna i bezpieczna.

WYKONANIE OZNACZENIA

Przykładowa metoda

Oznaczanie przeprowadzić z wykorzystaniem chromatografu cieczowego UltiMate 3000 Dionex. Zastosować kolumnę 100 × 4 nm NUCLEODOR C18 PAH, 3 μm, o wymiarach 8 × 300 mm i kompatybilną do niej prekolumnę – obie o temp. 35°C. Pozostałe parametry:

- faza mobilna A: metanol-woda (80:20, v/v), faza mobilna B: acetonitryl;
- gradient 2–20% B w ciągu 1,2 min, 20–100 % B w ciągu 0,5 min, 100% B w ciągu 0,4 min;
- objętość nastrzyku: 100 μl;
- prędość przepływu – 2,5 ml/min.

Próbki wody poddawane analizie sączyć z wykorzystaniem filtrów strzykawkowych z porami o średnicy 0,45 μm. Wyniki analizować przy detekcji UV 254 nm. Podczas analizowania próbek postępować zgodnie z instrukcją obsługi chromatografu.

ODCZYNNIKI

ACETONITRYL

METANOL

WODA DEMI DO HPLC

KALIBRACJA

Krzywą wzorcową wyznaczyć dla każdego z oznaczanych WWA. Potrzebna jest do tego seria wzorców, których podstawą jest dostępny w handlu roztwór wzorcowy o stężeniu $1,0 \text{ mg/dm}^3$, rozcieńczony do uzyskania roztworu o stężeniu $0,01 \text{ mg/dm}^3$.

Dla roztworów wzorcowych należy wyznaczyć odpowiednie czasy retencji. W tym celu określić czas wymywania każdego związku z kolumny, w ściśle określonych warunkach pracy chromatografu.

Po wyznaczeniu czasu retencji każdego związku do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej dla poszczególnych stężeń stosować mieszaniny związków (roztwory wieloskładnikowe), ale tylko tych, których pożądaną zakresy stężeń pokrywają się. Każdy wzorec przygotować metodą ekstrakcji (patrz opis wyżej, w podrozdz. Przygotowanie próbki).

WYRAŻANIE WYNIKÓW

Średnia arytmetyczna wyników dwóch równoległe wykonanych oznaczeń, różniących się maksymalnie o 15% mniejszego wyniku.

INNE METODY

Jakość wody – Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w całych pobranych próbkach wody na podstawie normy: PN-EN_16691_2015 12e.

Metoda ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z zastosowaniem krążków ekstrakcyjnych i chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) na podstawie normy: PN-EN 16691:2015-12.

Metoda chromatografii gazowej z detektorem FID na podstawie normy: PN-ISO 11423-1:2002.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bazrafshan E., Mostafapour F.K., Mansourian H.J., *Phenolic Compounds: Health Effects and Its Removal From Aqueous Environments by Low Cost Adsorbents*, „Health Scope” 2013, 2(2), s. 65–66.
- [2] Bodzek M., Konieczny K., *Fluorki w środowisku wodnym – zagrożenia i metody usuwania*. „Inżynieria i Ochrona Środowiska” 2018, 21(2).
- [3] Chuan M.C., Shu G.Y., Liu J.C., *Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH*, „Water, Air, and Soil Pollution” 1996, 3(90), s. 543–556.
- [4] Chudy K., Marszałek H., *Zmienność stężeń glinu w wodach strefy aeracji gnejsów Gór Sowich (Wielka Sowa, Sudety Środkowe) – wyniki wstępne*. „Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego”, t. 442, „Hydrogeologia” 2010, z. 11, s. 21–25.
- [5] Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G., *MWH’s water treatment: principles and design*, John Wiley & Sons, Hoboken 2012.
- [6] Dąbrowska L., Karwowska B., Rosińska A., Sperczyńska E., *Oczyszczanie wody w procesach hybrydowych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2021.
- [7] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. (Dz.Urz. UE L 435/1).
- [8] Gomez V., Ferreres L., Pocerull E., Borrull F., *Determination of non-ionic and anionic surfactants in environmental water matrices*, „Talanta” 2011, 3(84), s. 859–866.
- [9] Gomółka B., Gomółka E., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [10] <http://spearfishing.pl/forum/viewtopic.php?t=4136>
- [11] http://www.mpwik.org/?page_id=174
- [12] <https://alchem.com.pl/biureta-cyfrowa-titrette-25ml-z-zaworem-safetyprime-bez-interfejsu-podz-0-001-ml-od-20-ml-0-01-ml.html>
- [13] <https://brasil.cel.agh.edu.pl/~09skmolfa/indexa35e.html?file=kursA>
- [14] <https://pl.hach.com/hq411d-laboratoryjny-miernik-ph-mv-z-jednym-wejsciem-ph-i-orp/product?id=24929769423>

- [15] <https://pl.hach.com/przenosne-mierniki-analiz-rownoleg-ych/klucze-chemkey/family?productCategoryId=25115745774>
- [16] <https://pl.hach.com/zestaw-cyfrowego-miernika-przewodnosci-hq14d-naczynko-konduktometr-do-pomiarow-w-terenach-5-m/product?id=26370218980>
- [17] https://pl.wikipedia.org/wiki/Pestycydy#Podzia%C5%82_wed%C5%82ug_drogoj_grupy_stosowania
- [18] https://pl.wikipedia.org/wiki/Wielopier%C5%9Bcieniowe_w%C4%99glowodory_aromatyczne
- [19] https://pl.wikipedia.org/wiki/Woda_mineralna#Podzia%C5%82_w%C3%B3d_z_wzgl%C4%99du_na_ich_mineralizacj%C4%99
- [20] <https://silo.tips/download/chemiczna-dezynfekcja-wody-podchlorynem-sodowym>
- [21] https://www.alsglobal.pl/pl/aktualnosci/Nowe-oznaczenie---perfluorowane-związki-organiczne-PFCs-w-wodzie_409
- [22] <https://www.bionovo.pl/p/paski-wskaznikowe-do-oznaczenia-polilosciowych-quantofix/>
- [23] <https://www.ekologia.pl/wiedza/slowniki/leksykon-ekologii-i-ochrony-srodowiska/substancje-powierzchniowo-czynne>
- [24] <https://www.filtrzy-do-wody.info/jak-poprawic-barwe-wody/>
- [25] <https://www.google.com/search?q=szk%C5%82o+laboratoryjne>
- [26] <https://www.krainawody.pl/blog/news/smak-wody-wszystko-co-musisz-wiedziec-o-poprawie-smaku-wody-w-domu>
- [27] <https://www.krainawody.pl/blog/news/zapach-wody-wszystko-co-musisz-wiedziec-o-poprawie-zapachu-wody-w-domu>
- [28] https://www.naukowiec.org/wiedza/chemia/fenole_3419.html
- [29] https://www.zwik-myszkow.pl/images/jakosc-wody/twardosc_wody_przeliczenie.pdf
- [30] https://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/9_ochrona_srodowiska/02_02_00.htm
- [31] <https://zdrowie.tvn.pl/a/rodzaje-wod-mineralnych-czym-jest-mineralizacja-wody>
- [32] <https://zpe.gov.pl/pdf/P5YLUWuQQ7>
- [33] Karta charakterystyki produktu Sigma-Aldrich (Merck KGaA) na obszar Polski.
- [34] Kida M., Koszelnik P., *Występowanie ftalanów i substancji powierzchniowo czynnych w środowisku*, „Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury” 2015, 1(62), s. 279–298.
- [35] Kowal A.L. i in., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022.
- [36] Kozarska A., Krzyżewska I., *Wybrane techniki chromatograficzne w oznaczaniu farmaceutyków w środowisku*, „LAB Laboratoria, Aparatura, Badania” 2016, 2(21).
- [37] Kubiak M.K., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności*, „Problemy Higieny i Epidemiologii” 2013, 1(94), s. 31–36.

- [38] Kubiak J., Machula S., Stepanowska K., Biernaczyk M., *Wpływ zawartości glinu na biocenozę wód jezior o zlewniach słabo zurbanizowanych*, „Inżynieria Ekologiczna” 2013, 35, s. 95–105.
- [39] Kucharzyk K.H., Darlington R., Benotti M., Deeb R., Hawley E., *Novel treatment technologies for PFAS compounds: a critical review*, „Journal of Environmental Management” 2017, 2(204), s. 757–764.
- [40] Łaszewski M., *Sezonowe zróżnicowanie temperatury wody na przykładzie wybranych rzek nizinnych Mazowsza*, „Przegląd Geograficzny” 2020, 3(92), s. 391–408.
- [41] Michalski R., Łyko A., *Zastosowania nowoczesnych metod i technik instrumentalnych w analizie środowiskowej*, „Ekologia i technika” 2007, 6(15).
- [42] Olsińska U., *Charakterystyka metod zapobiegania powstawaniu bromianów(V) w wodzie przeznaczonej do spożycia*, „Ochrona Środowiska” 2017, 2(39).
- [43] Pliński M., *Hydrobiologia podstawy*. Dostępny w Internecie: <http://plinski.pl/podreczniki/hydrobiologia-podstawy.html>
- [44] Plummer D., Edzwald J.K., *Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae*, „Water Science and Technology” 1998, 2(37).
- [45] Raport wody powierzchniowe
- [46] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia* (Dz.U. 2017, poz. 2294).
- [47] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych*. (Dz.U. 2019, poz. 2148).
- [48] *Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych*. (Dz.U. 2021, poz. 1475).
- [49] Rusydi A.F., *Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review*, „IOP Conference Series: Earth and Environmental Science” 2018, 1(118), s. 012019.
- [50] Skowroń J., Konieczko K., *Cyjanowodór i cyjanki w przeliczeniu na CN^- : dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego*, „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” 2017, 1(91), s. 5–62.
- [51] Sorlini S., Gialdini F., Biasibetti M., Collivignarelli C., *Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation*, „Water Research” 2014, 54, s. 44–52.
- [52] *Water quality: science, assessments and policy*, J.K. Summer (ed.), BoD–Books on Demand, 2020.
- [53] Szmaj Z.S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.

- [54] Talvitie J., Mikola A., Setälä O., Heinonen M., Koistinen A., *How well is microlitter purified from wastewater? A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant*, „Water Research” 2017, 109.
- [55] *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, J. Nawrocki, S. Biłozor (red.), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2010.
- [56] Gunten U. Von, *Ozonation of drinking water, cz. 2, Disinfection and by product formation in presence of bromide, iodide or chlorine*, „Water Research” 2003, 7, s. 1469.
- [57] Vu Ch.T., Wu T., *Recent progress in adsorptive removal of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water/wastewater*, „Critical Reviews in Environmental Science and Technology” 2020, 3(52), s. 1–40.
- [58] Wang Jianbing, Can Wang, Qiuying Huang, Feng Ding, Xuwen He, *Adsorption of PAHs on the sediments from the yellow river delta as a function of particle size and salinity*, „Soil and Sediment Contamination: An International Journal” 2015, 2(24), s. 103–115.
- [59] Wiejak M., Adamek E., *Zanieczyszczenie środowiska estrogenami [w:] Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Ochrona Środowiska*, J. Nyćkowiak, J. Leśny (red. nauk.), Młodzi Naukowcy, Poznań 2021, s. 87.
- [60] Winid B., *Brom jako potencjalne zagrożenie jakości środowiska wodnego w rejonach eksploatacji górniczej*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2013, 2(29), s. 135–153.
- [61] Wiśniewski J.A., Kabsch-Korbutowicz M., Łakomska S., *Usuwanie bromków i bromianów z wody w procesie wymiany anionów przez membranę jonowymienną*, „Rocznik Ochrona Środowiska” 2013, 15, s. 1270–1273.
- [62] Wolska M., Urbanowska A., *Projektowanie zakładów oczyszczania wody*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2020.
- [63] Wu Q., Shi H., Adams C.D., Timmons T., Ma Y., *Oxidative removal of selected endocrine disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan*, „Science of the Total Environment” 2021, 439, s. 18–25.

Substancje organiczne są obecne we wszystkich rodzajach wód naturalnych. Najwięcej, bo aż 80–90%, jest substancji humusowych, tj. kwasów humusowych, kwasów fulwowych, kwasów huminowych i humin, charakteryzujących się bardzo zróżnicowaną budową cząsteczek oraz zróżnicowaną masą cząsteczkową. Substancje spoza tej grupy w większości są pochodzenia antropogenicznego. Ze względu na występowanie najczęściej w małych stężeniach są nazywane mikrozanieczyszczeniami, jednak ze względu na ogromną różnorodność nie jest możliwe wskazanie wszystkich związków organicznych obecnych w wodach, a co za tym idzie również grup związków. Badając zawartość substancji organicznych w wodzie, wykorzystuje się więc wskaźniki pozwalające na bezpośrednią lub pośrednią ocenę zawartości substancji organicznych. Bezpośrednio określane jest stężenie węgla organicznego i jego frakcji. Inne wskaźniki umożliwiają wskazanie substancji organicznych o określonych właściwościach, np. substancji refrakcyjnych za pomocą pomiaru absorbancji UV. Dodatkowo, w celu oceny poziomu zanieczyszczenia wody poszczególnymi grupami zanieczyszczeń organicznych, dokonuje się analizy wybranych związków identyfikowanych w największych ilościach, np. wybranych związków z grupy THM (trihalometanów).



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w sprzedaży wysyłkowej:
zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl
ISBN 978-83-7493-273-8



9 788374 932738