



Ćwiczenie | 1

Monitoring jakości wód powierzchniowych

PRACOWNIA DYPLOMOWA

III ROK AGROCHEMII

1. Wstęp

Postęp cywilizacyjny, związany z rozwojem sfery przemysłowej, a także rolnictwa pociągnął za sobą degradację i dezintegrację środowiska naturalnego w skali globalnej.

Zanieczyszczeniu ulega gleba, woda oraz powietrze. Skutki wysokiego stopnia ingerencji człowieka w środowisko naturalne mogą być nieodwracalne i w przyszłości zagrozić życiu biologicznemu, w tym istnieniu ludzi. Według Światowej Organizacji Zdrowia 75% wszystkich chorób człowieka wynika ze złego stanu środowiska naturalnego. Do tzw. ekologicznych zachorowań zalicza się m.in. nowotwory złośliwe, upośledzenie funkcji wątroby, niektóre choroby układu odpornościowego, astmę oskrzelową i upośledzenie reprodukcji (poronienia, bezpłodność, wady rozwojowe).

Często uważa się, że przemysł chemiczny jest głównym sprawcą zanieczyszczenia środowiska naturalnego, choć najwięcej zanieczyszczeń do środowiska odprowadzają energetyka i transport. Natomiast dzięki rozwojowi przemysłu chemicznego powstają coraz czulsze techniki analityczne pozwalające kontrolować zmiany w naszym otoczeniu.

Rozwój chemii analitycznej umożliwia wykrywanie obecności i oznaczanie coraz mniejszych stężeń substancji toksycznych, śledzenie ich przemian i analizę wpływu na środowisko naturalne. Umożliwia to ocenę stanu środowiska, obserwację oraz prognozowanie zmian w nim zachodzących. Wymienione działania noszą wspólną nazwę - **monitoring środowiska**.

Monitoring środowiska może obejmować obszar oddziaływania konkretnego zakładu przemysłowego (lokalny), kraju, kontynentu lub całego globu (światowy) oraz dotyczyć całości lub poszczególnych jego elementów (np. powietrza atmosferycznego, wody, gleby).

Monitoring obejmuje pomiary poziomu zanieczyszczeń znajdujących się w poszczególnych elementach środowiska naturalnego określanych wspólną nazwą - **imisja**. Imisją nazywa się te z emitowanych zanieczyszczeń, które zostaną włączone, przyjęte i zaistnieją w powietrzu atmosferycznym, w wodzie czy glebie. Jest to więc rzeczywiste stężenie zanieczyszczeń w środowisku naturalnym, wyrażane w jednostkach masy na masę lub objętość poszczególnego elementu środowiska. Imisja jest ściśle związana z wielkością emisji, warunkami rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń oraz od wpływu zanieczyszczeń transgranicznych.

Ważnymi dla monitoringu środowiska są też pomiary **emisji**. Emisją nazywa się wprowadzanie do środowiska naturalnego zanieczyszczeń w postaci substancji stałych,

ciekłych lub gazowych. Emisja zanieczyszczeń następuje z miejsca, w którym wytwarza się substancje zanieczyszczające. Miejsce to nazywa się **źródłem emisji** lub **emiterem**.

a) Państwowy Monitoring Środowiska – podstawowe informacje

Dla zapewnienia wiarygodności informacji o stanie środowiska utworzono, ustawą z dnia 20 lipca 1991 roku o Inspekcji Ochrony Środowiska, Państwowy Monitoring Środowiska (PMŚ). W myśl tej ustawy (art.23 p. 2) PMŚ jest *"systemem pomiarów, ocen i prognoz stanu środowiska, realizowanym przez jednostki organizacyjne organów administracji państwowej i rządowej, organów gmin, jak również przez szkoły wyższe i podmioty gospodarcze"*. Celem PMŚ (art.23 p. 3) *"jest zwiększenie skuteczności działania na rzecz ochrony środowiska poprzez zbieranie, analizowanie i udostępnianie danych dotyczących stanu środowiska i zmian w nim zachodzących"*. Działalnością Państwowego Monitoringu Środowiska w kraju koordynuje Główny Inspektor Ochrony Środowiska podległy Ministrowi Ochrony Środowiska. Wojewódzkie Inspektoraty Środowiska podlegają wojewodzie, marszałkowi województwa i Głównemu Inspektorowi Środowiska.

Informacje z Państwowego Monitoringu Środowiska są wykorzystywane przez organa administracji rządowej i samorządowej do: zarządzania środowiskiem za pomocą instrumentów prawnych (np. pozwolenie na wprowadzenie do środowiska substancji, plan ochrony środowiska, plan zagospodarowania przestrzennego i inne); monitorowania skuteczności działań w ochronie środowiska, planowania zrównoważonego rozwoju regionu uwzględniającego stan i ochronę przed zanieczyszczeniami; realizacji umów międzynarodowych, podpisanych i ratyfikowanych przez Polskę; dla opracowywania stanowisk negocjacyjnych w zakresie ochrony środowiska w ramach Unii Europejskiej.

Zbieranie informacji przez Państwowy Monitoring Środowiska odbywa się cyklicznie, według jednolitych metod i w trzech kategoriach, określających ich funkcje:

1. blok - *presje (emisje)*
2. blok - *stan (emisja, jakość)*
3. blok - *oceny i prognozy*

Blok "stan" jest główną częścią systemu PMŚ. Obejmuje on następujące podsystemy:

- 1) monitoring jakości powietrza
- 2) monitoring jakości śródlądowych wód powierzchniowych: monitoring rzek, monitoring jezior,
- 3) monitoring jakości śródlądowych wód podziemnych,
- 4) monitoring jakości Morza Bałtyckiego,
- 5) monitoring jakości gleby i ziemi,
- 6) monitoring hałasu,
- 7) monitoring pól elektromagnetycznych,
- 8) monitoring promieniowania jonizującego,

- 9) monitoring lasów,
- 10) monitoring przyrody.

Poszczególne podsystemy dostarczają danych dotyczących aktualnego stanu poszczególnych elementów środowiska oraz analizy przyczynowoskutkowej zależności: stan środowiska a działalność społeczno-gospodarcza człowieka.

Sposób badania, oceny i działań naprawczych jakości środowiska określają akty prawne, ustawy i wynikające z nich akty wykonawcze, które m. in. zawierają wykazy substancji zagrażających środowisku naturalnemu i dopuszczalne stężenia w poszczególnych jego elementach.

Ochronę środowiska przed zanieczyszczeniem regulują i dostosowują do ustawodawstwa Unii Europejskiej ustawy, m.in takie jak.:

- a) z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo Ochrony Środowiska (Dz. U. Nr 25, poz. 150 z późniejszymi zmianami, ostatnia z dnia 20 listopada 2009, Dz. U. Nr 215 poz. 1664),
- b) z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne (Dz. U. z 2005 r. Nr 239, poz. 2019 z późniejszymi zmianami),
- c) z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz. U. z 2007 r. Nr 39, poz. 251 ze zmianami),
- d) z dnia 16.kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. Nr 92, poz. 880).

b) Monitoring jakości wód powierzchniowych

Wszystkie wody znajdujące się na powierzchni Ziemi (wody powierzchniowe) tworzą hydrosferę o masie ok. $1,35 \times 10^{18}$ t (z czego 98% to morza i oceany, tylko 2% udział mają wody lądowe). Wody naturalne występują w przyrodzie w ciągłym cyklu obiegowym. Są to wody opadowe, powierzchniowe i podziemne.

W czasie cyrkulacji do wód naturalnych przedostają się substancje organiczne, nieorganiczne, w tym również gazy, których skład zależy od wprowadzających je, poszczególnych elementów środowiska. Wody opadowe dostają się do wód powierzchniowych bezpośrednio lub po zetknięciu z ziemią, spływając do rzek, jezior i innych zbiorników powierzchniowych. Kontakt z ziemią zmienia ich skład fizyczno-chemiczny i mikrobiologiczny. Z tych względów skład wody w zbiorniku powierzchniowym zależy od składu wód opadowych i od jego zlewni czyli obszaru, z jakiego spływają do niego wody opadowe. Zależy on od: czasu kontaktu z glebą, rodzaju gleby, zagospodarowania zlewni i związanego z nim zanieczyszczenia gleby, pory roku i intensywności opadów oraz warunków geograficznych, jak: ukształtowanie oraz pokrycie terenu. Wody powierzchniowe

są zwykle zanieczyszczone również dlatego, że odprowadzane są do nich ścieki nie zawsze dostatecznie oczyszczone. Zanieczyszczenia mogą przedostawać się do wód:

- ❖ *Bezpośrednio* - powierzchniowe wody śródlądowe, morskie wody przybrzeżne, wody atmosferyczne, wody glebowe i płytkie wody gruntowe mogą zostać zanieczyszczone ściekami przemysłowymi i komunalnymi, ługowaniem różnych substancji chemicznych z wysypisk odpadów, opadami pyłów atmosferycznych, wymywaniem z gleb zawierających nawozy mineralne oraz środki ochrony roślin.
- ❖ *Pośrednio* - ścieki komunalne, przemysłowe i kopalniane w bezpośrednim sąsiedztwie powodują wyraźny wzrost stężeń pierwiastków śladowych w wodzie, osadach dennych i organizmach wodnych. Część tych zanieczyszczeń może być przenoszona dalej, w ciekach wodnych. Wody kopalniane mogą migrować na znaczne głębokości, powodując zanieczyszczenie wód wgłębnych.

Rodzaj i ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do wód powierzchniowych decyduje nie tylko o ich jakości, ale również o stanie związanych z nimi ekosystemów. Przypadkowe, krótkotrwałe zanieczyszczenia wód powierzchniowych są usuwane przez samooczyszczanie w procesach biochemicznych, w których dochodzi do rozkładu związków organicznych na proste związki nieorganiczne, takie jak: CO_2 , sole kwasu azotowego i siarkowego i wodę.

Na podstawie wyników badań monitoringowych, wody powierzchniowe poddaje się ocenie ogólnej ich jakości i stosowanej klasyfikacji. W Polsce przed przyjęciem prawa unijnego (w latach 1970 – 2004) stosowano trzyklasowy system klasyfikacji czystości wód:

- **Klasa I** – wody przeznaczone (od 1991 zdadne) do korzystania jako woda pitna;
- **Klasa II** – wody przeznaczone (od 1991 zdadne) do korzystania jako woda dla zwierząt hodowlanych, także ryb innych niż łososiowate oraz do sportu i rekreacji;
- **Klasa III** – wody przeznaczone (od 1991 zdadne) do korzystania przez przemysł i rolnictwo.

Obecnie, w krajach Unii Europejskiej stosowany jest system pięcioklasowy. Podstawy klasyfikacji stanu wód powierzchniowych i podziemnych reguluje Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW). Po przyjęciu przez Polskę RDW ocenę czystości i użyteczności gospodarczej wód zastąpiono oceną stanu ekologicznego. Oceniony stan ekologiczny jest porównywany ze stanem referencyjnym, tj. zbliżonym do naturalnego, a poszczególne *klasy jakości (nie jak wcześniej – klasy czystości)* odpowiadają stopniowi odchylenia od pożądanego stanu odniesienia. W roku 2008 dla wód powierzchniowych klasy jakości wód zrównano ze stanem ekologicznym wód naturalnych i biologicznym wód. Tak więc w przypadku wód

powierzchniowych pojęcie klas jakości i stanu ekologicznego (lub biologicznego) są stosowane wymiennie:

- I. STAN BARDZO DOBRY, elementy biologiczne mają mają charakter naturalny, niezakłócony lub nieznacznie zakłócony, a elementy fizyczno-chemiczne i hydromorfologiczne nie wykazują wpływu człowieka lub wykazują niewielki wpływ.
- II. STAN DOBRY
- III. STAN UMIARKOWANY
- IV. STAN SŁABY
- V. STAN ZŁY, oznacza, że występują poważne odchylenia od stanu naturalnego.

Oceny ogólnej jakości wód powierzchniowych dokonuje się na podstawie wartości 52 wskaźników fizyko-chemicznych i biologicznych (**Tabela 1**).

Odminną klasyfikacją jest kategoryzacja wód ze względu na ich przydatność np. jako wody pitnej, dla przemysłu farmaceutycznego, w kąpieliskach czy będących środowiskiem życia ryb. Prawo wodne nakazuje również klasyfikowanie lub przynajmniej ustalanie norm dla innych wód użytkowych. Natomiast odpowiednie wymagania zleżyć można w stosowanych rozporządzeniach, ustawach lub innych aktach prawnych.

Przykładowo, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 4 października 2002 r. w sprawie warunków, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych, Dz. U. nr 176, 2002 r. ustala, jakim warunkom powinny odpowiadać wody będące środowiskiem naturalnym dla ryb łososiowatych (wyższa jakość) i ryb karpowatych (niższa jakość). Ocena ich jakości dokonuje w skali roku na podstawie wielkości 14 wskaźników fizyko-chemicznych (tj. temperatura, tlen rozpuszczony, pH, zawiesina ogólna, BZT₅, fosfor ogólny, azotyny, związki fenolowe, węglowodory ropopochodne, niejonowy amoniak, azot amonowy, całkowity chlor, cynk ogólny, miedź rozpuszczona), mierzonych 1 raz na miesiąc.

Tabela 1. Wartości graniczne wskaźników jakości wody w klasach wód I-V (*Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. (Dz. U. Nr 32, poz. 284)*)

Lp.	Wskaźnik jakości wody	Jednostka	Wartości graniczne w klasach I-V				
			I	II	III	IV	V
1	2	3	4	5	6	7	8
Wskaźniki fizyczne							
1	Temperatura wody	°C	22	24	26	28	>28
2	Zapach	krotność	1	3	10	20	>20
3	Barwa	mg Pt/l	5	10	20	50	>50
4	Zawiesiny ogólne	mg/l	15	25	50	100	>100
5	Odczyn	pH	6,5-8,5	6,0-8,5	6,0-9,0	5,5-9,0	<5,5 lub >9,0
Wskaźniki tlenowe							
6	Tlen rozpuszczony	mg O ₂ /l	7	6	5	4	<4
7	BZT ₅	mg O ₂ /l	2	3	6	12	>12
8	ChZT-Mn	mg O ₂ /l	3	6	12	24	>24
9	ChZT-Cr	mg O ₂ /l	10	20	30	60	>60
10	Ogólny węgiel organiczny	mg C/l	5	10	15	20	>20
Wskaźniki biogenne							
11	Amoniak	mg NH ₄ /l	0,5	1	2	4	>4
12	Azot Kjeldahla	mg N/l	0,5	1	2	4	>4
13	Azotany	mg NO ₃ /l	5	15	25	50	>50
14	Azotyny	mg NO ₂ /l	0,03	0,1	0,5	1,0	>1,0

15	Azot ogólny	mg N/l	2,5	5	10	20	>20
16	Fosforany	mg PO ₄ /l	0,2	0,4	0,7	1,0	>1,0
17	Fosfor ogólny	mg P/l	0,2	0,4	0,7	1,0	>1,0
Wskaźniki zasolenia							
18	Przewodność w 20 °C	μS/cm	500	1.000	1.500	2.000	>2.000
19	Substancje rozpuszczone	mg/l	300	500	800	1.200	>1.200
20	Zasadowość ogólna	mg CaCO ₃ /l	>200	100	20	10	<10
21	Siarczany	mg SO ₄ /l	100	150	250	300	>300
22	Chlorki	mg Cl/l	100	200	300	400	>400
23	Wapń	mg Ca/l	50	100	200	400	>400
24	Magnez	mg Mg/l	25	50	100	200	>200
25	Fluorki	mg F/l	0,5	1,0	1,5	1,7	>1,7
Metale, w tym metale ciężkie ¹⁾							
26	Arsen	mg As/l	0,01	0,01	0,05	0,100	>0,100
27	Bar	mg Ba/l	0,1	0,1	0,5	1,0	>1,0
28	Bor	mg B/l	0,5	1,0	2,0	4,0	>4,0
29	Chrom ogólny	mg Cr/l	0,05	0,05	0,05	0,10	>0,10
30	Chrom (VI)	mg Cr/l	0,02	0,02	0,02	0,04	>0,04
31	Cynk	mg Zn/l	0,3	0,5	1	2	>2
32	Glin	mg Al/l	0,1	0,2	0,4	0,8	>0,8
33	Kadm	mg Cd/l	0,000 5	0,001	0,001	0,005	>0,005
34	Mangan	mg Mn/l	0,05	0,1	0,5	1,0	>1,0
35	Miedź	mg Cu/l	0,02	0,04	0,06	0,100	>0,100

36	Nikiel	mg Ni/l	0,01	0,02	0,05	0,2	>0,2
37	Ołów	mg Pb/l	0,01	0,01	0,02	0,05	>0,05
38	Rtęć	mg Hg/l	0,000 5	0,001	0,001	0,005	>0,005
39	Selen	mg Se/l	0,01	0,01	0,02	0,04	>0,04
40	Żelazo	mg Fe/l	0,1	0,3	1,0	2,0	>2,0
Wskaźniki zanieczyszczeń przemysłowych							
41	Cyjanki wolne	mg CN/l	0,02	0,02	0,05	0,05	>0,05
42	Fenole (indeks fenolowy)	mg/l	0,001	0,005	0,01	0,05	>0,05
43	Pestycydy ²⁾	µg/l	0,1	1,0	2,5	5,0	>5
44	Substancje powierzchniowo czynne anionowe	mg/l	0,1	0,2	0,5	1,0	>1,0
45	Oleje mineralne (indeks oleju mineralnego)	mg/l	0,01	0,05	0,20	0,5	>0,5
46	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ³⁾	µg/l	0,01	0,05	0,2	1,0	>1,0
Wskaźniki biologiczne							
47	Saprobowość fitoplanktonu	Indeks saprobowości	1,0	1,5	2,5	3,5	>3,5
48	Saprobowość peryfitonu		1,0	1,5	2,5	3,5	>3,5
49	Makrobezkręgowce bentosowe, indeksy	Indeks bioróżnorodności	5,5	4,0	2,5	1,0	<1,0
		Indeks biotyczny	100	70	40	10	<10
50	Chlorofil "a"	µg/l	10	25	50	100	>100
Wskaźniki mikrobiologiczne							
51	Liczba bakterii grupy coli typu kałowego	w 100 ml	20	200	2.000	20.000	>20.000
52	Liczba bakterii grupy coli	w 100 ml	50	500	5.000	50.000	>50.000

- 1) Podane wartości graniczne odnoszą się do formy rozpuszczonej metali
- 2) Pesticydy obejmują sumę: lindanu, dieldryny
- 3) Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) obejmują sumę: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(g,h,i)perylenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu

c) Charakterystyka wybranych wskaźników jakości wód

❖ *Wskaźniki tlenowe*

▪ *Tlen rozpuszczony (TR)*

Tlen rozpuszczony w wodzie pochodzi głównie z powietrza a w określonych przypadkach również z procesu fotosyntezy roślin wodnych. TR jest bardzo ważnym wskaźnikiem jakości wody; w wodach powierzchniowych, zanieczyszczonych substancjami organicznymi tlen jest zużywany na procesy rozkładu biologicznego tych substancji i jego zawartość zmniejsza się. Im większe jest zanieczyszczenie wody tym zawartość tlenu (w stałej temperaturze) jest niższa. Zawartość TR w wodach naturalnych wynosi od 0 do 14 mg/l i rzadko przekracza tę ostatnią wartość (stan przesylenia wody tlenem). W miarę wzrostu temperatury maleje rozpuszczalność tlenu w wodzie (**Tabela 2**).

Tabela 2. Rozpuszczalność tlenu w wodzie destylowanej stykającej się z powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym (1013,25 hPa)

Temperatura (°C)	Rozpuszczalność tlenu (mg/l)	Temperatura (°C)	Rozpuszczalność tlenu (mg/l)
0	14,62	16	9,95
1	14,23	17	9,75
2	13,84	18	9,54
3	13,48	19	9,35
4	13,13	20	9,17
5	12,80	21	8,99
6	12,48	22	8,83
7	12,17	25	8,68
8	11,87	24	8,53
9	11,59	25	8,38
10	11,33	26	8,22
11	11,08	27	8,07
12	10,83	28	7,92
13	10,60	29	7,77
14	10,37		
15	10,15		

▪ ***biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT)***

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest miarą tlenu usuniętego z układu w określonym czasie, w wyniku aktywności biologicznej związanej z rozkładem substancji organicznych. Biologiczne zapotrzebowanie tlenu bada się na próbkach pobranych z obszarów zanieczyszczonych lub podejrzanych o zanieczyszczenie materiałem organicznym. Innymi słowy BZT jest pomiarem ilości tlenu zużytego przez mikroorganizmy w procesie utleniania substancji organicznych (mg/l) po określonym czasie. Substancje organiczne są rozkładane i utleniane przez bakterie i w tym procesie zużywany jest tlen.

Przyjmuje się, że prawie całkowita mineralizacja (ok. 99%) zachodzi w okresie ok. 20 dób (BZT₂₀ – całkowite biochemiczne zapotrzebowanie tlenu). Najintensywniej procesy te przebiegają w ciągu pierwszych 5 dni (BZT₅), co zwykle odpowiada ok. 68 do 70% całkowitego biochemicznego zapotrzebowania tlenu. Z tych względów BZT₅ przyjęto jako parameter wskaźnikowy.

W wodach znajduje się szeroka gama związków organicznych różnego pochodzenia. Wśród substancji pochodzenia naturalnego można wymienić związki: humusowe, chlorofil, produkty przemiany materii organizmów żywych, związki pochodzące z rozkładu obumarłych części roślin i zwierząt. Człowiek wprowadził do naturalnego środowiska wodnego wiele niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych, takich jak: pestycydy, fenole, jedno- lub wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ftalany, barwniki organiczne, substancje powierzchniowo czynne, substancje ropopochodne, oleje, tłuszcze i inne. Substancje te dostają się do wody czasami w sposób niezamierzony, z powodu awarii rurociągów, katastrof zbiornikowców. W większości jednak wprowadzane są z nieoczyszczonymi lub źle oczyszczonymi ściekami, z odciekami hałd górniczych czy wysypisk odpadów i bezpośrednio przez stosowanie środków ochrony roślin i nawozów. Coraz częściej mówi się o zagrożeniu środkami utrwalającymi żywność, lekami weterynaryjnymi, powszechnie stosowanymi środkami przeciwbólowymi, hormonalnymi oraz produktami ich przemian w organizmie i środowisku naturalnym.

▪ ***chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT)***

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen jest to pojęcie umowne, które oznacza ilość utleniacza zużytego na utlenienie związków organicznych i niektórych nieorganicznych przeliczoną na równoważną ilość tlenu, wyrażone w mg O₂/dm³. Jako utleniacze stosuje się najczęściej

nadmanganian potasowy i dichromian potasowy.

Ilość utleniających się związków jest proporcjonalna do zużytego np. dichromianu potasowego, którą przelicza się na równoważną ilość tlenu (w mgO_2/dm^3).

❖ *Wskaźniki biogenne*

▪ *azotany(V)*

Azotany(V) występują w wodach powierzchniowych naturalnie (w małych ilościach) oraz wprowadzane są ze ściekami miejskimi, przemysłowymi, z odwodnień kopalń, z pól nawożonych nawozami azotowymi. Przyczyniają się do szybkiej eutrofizacji (zwiększania żyzności) wód powierzchniowych. Proces eutrofizacji jest niekorzystny, nie tylko, jeśli dotyczy zbiorników będących ujęciami wody. W żyznych wodach występują zakwity fitoplanktonu (np. sinic), które zmniejszają dopływ światła dla roślin i zwierząt wodnych, wydzielają toksyny, są przyczyną niedoboru tlenu i zatrucia siarkowodorem.

Azotany(V) są produktem utleniania azotu organicznego w obecności tlenu przez bakterie gleby i wody. Występują one zwykle w ściekach świeżych, z czasem ulegają redukcji do azotanów(III) i amoniaku.

Za wysokie stężenie azotanów(V) w wodzie do picia może powodować zwiększone zapotrzebowanie na witaminę A, zakłócenia wzrostu. Szczególnie niebezpieczny jest wzrost stężenia azotanów(V) (powyżej 10 mg/l), który powoduje sinicę u niemowląt.

Dopuszczalna zawartość azotanów(V) w wodzie do picia wynosi 50 mg/l, jeśli jest spełniony warunek: $[\text{azotany(V)}]/50 + [\text{azotany(III)}]/3 \leq 1$, gdzie wartości w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenie azotanów(V) i azotanów(III) w mg/l, ponadto, aby stężenie azotanów(III) w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej lub innych urządzeń dystrybucji nie przekraczało wartości 0,10 mg/l.

▪ *azotany(III)*

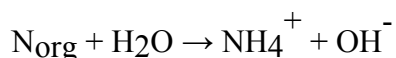
W wodzie naturalnej azotany(III) występują w bardzo małych ilościach, głównie w wodach z terenów bagnistych i leśnych. Azotany(III) występują w ściekach z rozkładu azotowych związków organicznych i redukcji w środowisku beztlenowym azotanów(V). W trakcie chlorowania łatwo przekształcają się w azotany. Azotany(III) występują w znacznych ilościach w ściekach długo przetrzymywanych w kanalizacji. Azotany(III) nie są trwałe, są produktem przejściowym w cyklu przemian azotu, łatwo przechodzą w azotany(V) lub amoniak. Jeśli są obecne w wodzie, to znaczy zachodzą w niej reakcje utleniania i redukcji. Dlatego azotany(III) powinny być oznaczane razem z azotanami(V).

Niekiedy zawartość azotanów(III) może świadczyć o niekorzystnych procesach zachodzących w wodzie z punktu widzenia sanitarnego. Przekroczenie stężenia azotanów(III) w wodzie podziemnej powyżej 0,010 mg/l może być wynikiem skażenia jej szczątkami zwierzęcymi. Potwierdzają to również zwiększone ilości chlorków, amoniaku, azotanów(V) oraz zwiększona utlenialność.

Szkodliwość azotanów(III) wynika z możliwości tworzenia nitrozozwiązków wywołujących procesy nowotworowe. Dopuszczalna zawartość azotanów(III) w wodzie pitnej wynosi 0,50 mg/l z zastrzeżeniem jak w przypadku azotanów(V).

▪ *azot amonowy*

Amoniak (azot amonowy) występujący w wodach powierzchniowych pochodzi zwykle z biochemicznego rozkładu organicznych związków azotowych roślinnych lub zwierzęcych, jak białko i produkty jego rozpadu, mocznik itp. Obecność jonów amonowych w wodzie jest skutkiem zanieczyszczeń komunalnych, rolniczych i przemysłowych. Związki azotowe zawarte w wodzie i ściekach mogą ulegać biologicznej lub chemicznej amonifikacji czyli procesowi polegającemu na przemianie azotu organicznego do amoniaku ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$):

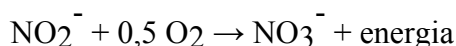


Amonifikacja nie wymaga udziału tlenu i może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych. Amoniak z kolei może być biologicznie utleniony do azotanów na drodze nitrifikacji. Azotany natomiast mogą być dalej denitryfikowane biologicznie. Reakcje te zachodzą z udziałem odpowiednich organizmów i w odpowiednich warunkach natlenienia.

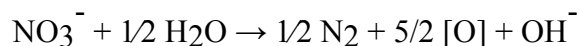
Utlenianie amoniaku zawartego w ściekach za pomocą bakterii *Nitrosomonas* przebiega według reakcji w warunkach tlenowych.



Natomiast azotyny utleniane są przez *Nitrobacter*:



Denitryfikacja, zwana również redukcją desymilacyjną polega na biochemicznej redukcji azotanów (N^{5+}) lub azotynów (N^{3+}) do azotu gazowego (N^0) w warunkach anoksycznych i przy udziale odpowiednich bakterii denitryfikacyjnych.



Stąd też stosowane w rolnictwie zabiegi agrotechniczne zwiększające przewietrzanie gleby

sprzyjają zatrzymywaniu azotu w postaci przyswajalnej dla roślin, co oznacza że wzbogacenie gleby w tlen hamuje proces denitryfikacji.

$\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{bakterie}} \text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{glony/bakterie}} \text{N}_{\text{org}}$	STREFA TLENOWA NAŚWIETLONA
$\text{NO}_3^- \xrightarrow[\text{bakterie}]{\text{węgiel}} \text{N}_2$	STREFA ANOKSYCZNA NIEDOTLENIONA
$\text{N}_{\text{org}} \rightarrow \text{NH}_4$	BEZTLENOWA STREFA DENNA

Rysunek 1. Przemiany azotu w jeziorze/stawie.

▪ fosforany

Fosfor w wodach naturalnych może pochodzić z rozkładu związków organicznych roślinnych lub zwierzęcych, z pól nawożonych nawozami fosforowymi oraz z zanieczyszczeń ściekami przemysłowymi. Związki fosforu w przyrodzie ulegają podobnym przemianom jak związki azotowe, przy czym przechodzą one w fosforany, co stanowi ostatnie stadium mineralizacji. Szczególnie intensywnie ten process przebiega w wodach powierzchniowych, w których mikroorganizmy asymilują fosforany, a następnie obumierając opadają na dno, gdzie z kolei następuje mineralizacja. Oznaczanie fosforu w wodach powierzchniowych ma duże znaczenie, gdyż fosforany stanowią jeden z podstawowych czynników biogennych, przyczyniający się do rozwoju glonów, podobnie jak związki azotu.

Eutrofizacja naturalnych zbiorników wodnych, w związku z odprowadzaniem do nich takich substancji biogennych, jak związki fosforu i azotu, stanowi wysoce niekorzystne zjawisko.

2. **Cel ćwiczenia:** Określenie stanu jakości wody powierzchniowej pobranej ze Stawu w Parku J. Sobieskiego przy Wydziale Chemii UG poprzez wyznaczenie wartości wybranych wskaźników fizyko-chemicznych wód.

UWAGA: Przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia należy podzielić się na 4 podgrupy. Każda z grup otrzyma od prowadzącego czerpak i 3 naczynia do pobrania próbek wody.

3. Wykonanie ćwiczenia

Grupa I – rozpoczyna badania od wykonania ćwiczenia A, następnie kolejno B, C i D.

Grupa II – rozpoczyna badania od wykonania ćwiczenia B, następnie kolejno C, D i A.

Grupa III i IV – analogicznie.

Wyniki badań należy wpisać do załączonej do instrukcji **Tabeli 3**.

Ćwiczenie A_1

BARWA i pH

Cel ćwiczenia: określenie barwy i pH barwy próbki wody.

1. Zasada metody

Barwę wody określamy wizualnie.

2. Wykonanie

Do cylindra Nesslera wlewamy 100 ml badanej wody. Cylinder umieszczamy na białej kartce i patrząc od góry określimy kolor wody. Kolory do wyboru to: jasnozielony, jasnożółty, jasnoniebieski, zielonożółty, zielononiebieski. Badaną wodę z cylindra przelewamy z powrotem do butelki. Cylinder po pomiarze płuczemy.

3. Sprzęt

- 2 cylindry Nesslera
- tryskawka
- ręcznik papierowy
- zlewka

4. Pomiar pH

Odczyn badanej próbki wody określamy przy użyciu uprzednio skalibrowanego pH-metru wyposażonego w elektrodę szklaną.

W tym celu należy:

- opłukać i osuszyć bibułą elektrodę, zanurzyć ją do próbki badanej,
- odczytać wynik pomiaru pH,
- pomiar powtórzyć 3-krotnie,
- przy każdej zmianie rodzaju analizowanej próbki opłukać elektrodę wodą dejonizowaną, osuszyć bibułą, wprowadzić do buforu czyszczącego HI 706L, ponownie opłukać wodą, osuszyć i wprowadzić do kolejnej próbki.

5. Czas przeznaczony na wykonanie ćwiczenia: 15 min.

Ćwiczenie A_2

BZT₅ (BIOCHEMICZNE ZAPOTRZEBOWANIE TLENU)

Cel ćwiczenia: oznaczenie ilości tlenu zużywanej do utleniania substancji organicznych w badanej próbce w ciągu 5 dób inkubacyjnych w temperaturze 20 °C.

1. Zasada metody

Ilość BZT₅ oblicza się jako różnicę zawartości tlenu w próbce przed i po inkubacji.

2. Wykonanie

1. Próbkę wody pobieramy z każdego punktu (4 punkty, jeden dla danej grupy) w dwie butelki inkubacyjne 250 ml do całkowitego ich wypełnienia (przelania). Ważne jest by zamykając butelki nie został w nich żaden pęcherzyk powietrza. Butelki odpowiednio opisujemy.
2. Po jednej butelce z każdego punktu poboru zostawiamy do pomiaru tlenu, a resztę umieszczamy w szafce inkubacyjnej bez dostępu światła na 7 dób i po tym czasie mierzymy ilość tlenu, aby otrzymać odpowiedni wynik dla BZT_5 należy dokonać obliczeń zgodnie z wzorami: $BZT_7 = 80 \% BZT_{całk.}$ $BZT_5 = 68,4 \% BZT_{całk.}$
3. W celu pomiaru tlenu należy umieścić butelkę z próbką wody na mieszadle i wrzucić do niej mieszadełko magnetyczne. Ustawiamy prędkość mieszania na 500 obr./min. Włączamy tlenomierz naciskając przycisk FUNCTION. Wkładamy czujnik tlenowy i temperaturowy do butelki na mieszadle i czekamy (ok. 1 min) do ustabilizowania wyniku na wyświetlaczu (czujniki wkładamy tak aby zanurzyły się co najmniej do połowy). Wynik powinien być przedstawiony w mgO_2 / l . Uzyskany wynik notujemy. Wyjmujemy czujniki z butelki, opłukujemy je wodą dejonizowaną i przecieramy ręcznikiem papierowym. Po pomiarach należy wyjąć mieszadełko magnetyczne z butelki.
4. Obliczenia BZT_7 dokonujemy korzystając ze wzoru: $BZT_7 = c_1 - c_2$
gdzie : c_1 - stężenie tlenu rozpuszczonego w próbce przed inkubacją w mgO_2 / l
 c_2 - stężenie tlenu rozpuszczonego w próbce po 7 dobach inkubacji w mgO_2 / l

3. Sprzęt

- butelki inkubacyjne 250 ml – 8 szt. (po 2 dla danej grupy)
- mieszadło i mieszadełko magnetyczne
- czujnik tlenowy i czujnik temperatury
- statyw
- zlewka

4. Czas przeznaczony na wykonanie ćwiczenia: 10 min

Ćwiczenie B_1

OZNACZANIE AZOTU AMONOWEGO METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

Cel ćwiczenia: pomiar stężenia jonów amonowych oraz rozpuszczonego amoniaku.

1. Zasada metody

Azot amonowy ($NH_4 - N$) występuje częściowo w formie jonów amonowych oraz częściowo jako amoniak. Pomiędzy tymi dwiema formami występuje równowaga zależna od wartości pH. W roztworach silnie zasadowych azot amonowy występuje głównie w formie amoniaku, który wchodzi w reakcję z środkiem chlorującym tworząc monochloraminę. Monochloramina z kolei reaguje z tymolem tworząc zabarwioną na niebiesko pochodną indofenolu, który jest oznaczony fotometrycznie.

2. Wykonanie

(Nie filtrować wody do ćwiczenia. Założyć rękawiczki!)

1. Przygotować spektrofotometr do pomiarów

Umieścić zasilacz sieciowy w gniazdku. Otworzyć klapę urządzenia. Odczekać 15 minut w

trakcie, których fotometr się nagrzewa. W tym czasie rozpocząć przygotowanie próbek do pomiaru. Po 15 minutach na wyświetlaczu powinien pokazać się napis „AutoKontrola”, a następnie „stężenie (włóż kuwetę lub uruchom pomiar)”. Jeśli wyświetli się inny napis poinformować prowadzącego.

2. Przygotować próbki do pomiaru

Do probówek odmierzyć kolejno po 5 ml wcześniej pobranej wody. Następnie do każdej z próbek dodać 0,6 ml odczynnika $\text{NH}_4 - 1$ i dokładnie wymieszać. Otworzyć buteleczkę z odczynnikiem $\text{NH}_4 - 2$ i odmierzyć, do każdej z probówek, płaską łyżeczkę proszku (łyżeczka znajduje się pod nakrętką odczynnika). Energicznie wytrząsać, aż do momentu całkowitego rozpuszczenia odczynnika. Pozostawić na 5 minut. Po upływie tego czasu dodać 4 krople odczynnika $\text{NH}_4 - 3$, wymieszać i odczekać kolejne 5 minut. Przepłukać szklaną kuwetę wodą dejonizowaną, a następnie małą ilością badanego roztworu. Wlać badany roztwór do kuwety i wykonać pomiar.

3. Pomiar

Włożyć AutoSelektor do otworu na kuwety okrągłe. Ustawić oznaczenie na kuvecie zgodnie z nacięciem na otworze. Na wyświetlaczu w prawym górnym rogu powinien pojawić się napis „ $\text{NH}_4 - \text{N}$ ”, a na środku „włóż kuwetę lub uruchom pomiar”. Umieścić szklaną kuwetę w otworze na kuwety prostokątne przy prawej ścianie, tak aby przez przezroczystą ściankę kuwety przechodziło źródło promieniowania. Odczytać i zapisać wynik w tabeli. Umyć kuwetę.

Uwagi dotyczące pomiaru:

- z powodu dużej zależności reakcji barwnej od temperatury, temperatura odczynników powinna być utrzymywana na poziomie 20-30 °C;
- kuwety używane w teście fotometrycznym muszą być czyste. W razie potrzeby wytrzeć kuwety suchą szmatką;
- pomiar mętnych roztworów daje fałszywe, zawyżone wyniki;
- próbki nie zawierające amoniaku zmieniają barwę na żółtą po dodatku odczynnika $\text{NH}_4 - 3$;
- barwa mierzonego roztworu pozostaje stabilna przez co najmniej 60 minut po upływie czasu reakcji B przedstawionej powyżej;
- w przypadku gdy stężenie amoniaku przekraczają 100 mg/l, następuje formowanie się innych produktów reakcji, przez co otrzymuje się sztucznie zaniżone wyniki. W takich przypadkach zaleca się sprawdzenie otrzymywanych wyników poprzez rozcieńczenie próbki (1 : 10; 1 – 100).

3. **Sprzęt i odczynniki**

- 1 butelka odczynnika $\text{NH}_4 - 1$ (roztwór wodorotlenku sodu)
- 1 butelka odczynnika $\text{NH}_4 - 2$ (chloran(I) sodu – środek chlorujący)
- 1 butelka odczynnika $\text{NH}_4 - 3$ (nitroprusydek sodu)
- pipeta poj. 2 ml
- pipeta poj. 5 ml
- pipeta poj. 0,2 ml
- gruszka do pipet
- zlewka poj. 400 ml
- statyw na probówki, 4 probówki z korkiem, 3 probówki szklane

4. **Czas przeznaczony na wykonanie ćwiczenia:** ok. 15 minut.

Ćwiczenie nr B 2

OZNACZANIE ORTOFOSFORANÓW METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

Cel ćwiczenia: Oznaczenie stężenia ortofosforanów, w badanej próbce wody, metodą fotometryczną.

1. Zasada metody

Jony ortofosforanowe, w roztworze zakwaszonym kwasem siarkowym, reagują z jonami molibdenianowymi tworząc kwas molibdenofosforowy. Powstały kwas jest redukowany za pomocą kwasu askorbinowego do błękitu fosfomolibdenowego (PMB), który jest oznaczany fotometrycznie.

2. Wykonanie

UWAGA! Proszę założyć rękawiczki ochronne!

1. Przygotować spektrofotometr do pomiarów

Umieścić zasilacz sieciowy w gniazdku. Otworzyć klapę urządzenia. Odczekać 15 minut w trakcie, których fotometr się nagrzewa. W tym czasie rozpocząć przygotowanie próbek do pomiaru. Po 15 minutach powinien pokazać się na wyświetlaczu napis „AutoKontrola”, a następnie „stężenie (włóż kuwetę lub uruchom pomiar)”. Jeśli wyświetli się inny napis poinformować prowadzącego.

2. Przygotowanie próbek

Do probówek odmierzyć kolejno po 5 ml wcześniej przefiltrowanej wody. Następnie do każdej z próbek dodać 5 kropli odczynnika P-1A (kwas siarkowy (VI) z molibdenianem (VI) amonu) i dokładnie wymieszać. Otworzyć buteleczkę z odczynnikiem P-2A (kwas askorbinowy) i odmierzyć płaską łyżeczkę proszku do każdej z probówek za pomocą niebieskiej mikrołyżeczki znajdującej się pod nakrętką. Energicznie wytrząsać, aż do momentu całkowitego rozpuszczenia odczynnika. Pozostawić na 5 minut (czas reakcji). Przepłukać szklaną kuwetę wodą dejonizowaną, a następnie małą ilością badanego roztworu. Wlać badany roztwór do kuwety. Wykonać pomiar zgodnie z punktem 3.

3. Pomiar

Włożyć AutoSelektor do otworu na kuwetę okrągłą. Ustawić oznaczenie na kuvecie zgodnie z nacięciem na otworze. Na wyświetlaczu powinien pojawić się napis „PO₄– P” w prawym górnym rogu, a na środku „włóż kuwetę lub uruchom pomiar”. Umieścić kuwetę, odczytać i zapisać wynik. Umyć kuwetę.

Uwagi dotyczące pomiaru:

- kuwety używane w teście fotometrycznym muszą być czyste. W razie potrzeby wytrzeć kuwety suchą szmatką.
- pomiar mętnych roztworów daje fałszywe, zawyżone wyniki.
- barwa mierzzonego roztworu pozostaje stabilna przez 60 minut po upływie czasu reakcji przedstawionego powyżej.

3. Sprzęt i odczynniki:

- 1 butelka odczynnika P-1A (kwas siarkowy (VI) z molibdenianem (VI) amonu)
- 1 butelka odczynnika P-2A (kwas askorbinowy)

- roztwór 1M wodorotlenku sodu (stanowisko do pomiaru pH)
- roztwór 0,5 M kwasu siarkowego (stanowisko do pomiaru pH)
- pipeta poj. 5 ml
- gruszka do pipet
- zlewka poj. 100 ml
- statyw na probówki
- 4 probówki z korkiem

6. Czas przeznaczony na wykonanie ćwiczenia: 15 min

Ćwiczenie C 1

OZNACZANIE AZOTANÓW(V) W PRÓBCE WODNEJ METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

Cel ćwiczenia: oznaczenie azotanów(V) w próbce wody pochodzenia środowiskowego metodą spektrofotometryczną z użyciem testu kuwetowego

1. Zasada pomiaru

Azotany(V) w roztworze zakwaszonym kwasem siarkowym(VI) i fosforowym(V) reagują z 2,6-dimetylofenolem, tworząc roztwór 4-nitro-2,6-dimetylofenolu, który jest oznaczany fotometrycznie. Azotany(V) w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) przechodzą w kwas azotawy(V), który reaguje z kwasem siarkowym w myśl równania reakcji:



Następnie zachodzi reakcja nitrowania 2,6-dimetylofenolu. Produkt reakcji absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 320 nm. W oznaczeniu azotanów(V) w wodzie przeszkadzają jony chlorkowe o stężeniu powyżej 1000 mg/l. Przy użyciu tej metody można oznaczyć stężenie jonów azotanowych od 1 do 110 mg/l.

2. Wykonanie

1. Przygotować spektrofotometr do pomiarów

Umieścić zasilacz sieciowy w gniazdku. Otworzyć klapę urządzenia. Odczekać 15 minut w trakcie, których fotometr się nagrzewa. W tym czasie rozpocząć przygotowanie próbek do pomiaru. Po 15 minutach powinien pokazać się na wyświetlaczu napis „AutoKontrola”, a następnie „stężenie (włóż kuwetę lub uruchom pomiar)”.

2. Przygotowanie próbek

Połowę pobranej próbki mętnej należy przefiltrować. Przefiltrowana woda będzie wykorzystana także do pozostałych ćwiczeń. Pozostała część wykorzystana zostanie do oznaczania jonów amonowych.

Właściwe oznaczenie azotanów wykonuje się w następujący sposób:

- przy pomocy pipety wprowadzić do czystej probówki **4,0 ml odczynnika $\text{NO}_3^- 1$**
- dodać za pomocą pipety **0,5 ml analizowanej próbki wody (NIE MIESZAĆ!)**
- dodać do probówki za pomocą pipety **0,5 ml odczynnika $\text{NO}_3^- 2$** (UWAGA! Po wprowadzeniu odczynnika $\text{NO}_3^- 2$ probówka zrobi się gorąca)
- zamknąć probówkę korkiem i wymieszać
- mieszaninę pozostawić na **10 minut** (czas reakcji)
- przelać próbkę do kuwety pomiarowej i wykonać pomiar fotometryczny

3. Pomiar

Włożyć autoselektor do otworu na kuwety okrągłe. Ustawić oznaczenie na kuwecie zgodnie z

nacięciem na otworze. Na wyświetlaczu powinien pojawić się napis „NO3” w prawym górnym rogu, a na środku „włóż kuwetę lub uruchom pomiar”. Umieścić kuwetę w otworze na kuwety prostokątne przy prawej ścianie, tak aby przez przezroczystą ściankę kuwety przechodziło źródło promieniowania. Odczytać i zapisać wynik. Umyć kuwetę.

4. Odczynniki

- odczynnik NO₃⁻ 1 (zawiera mieszaninę kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V))
- odczynnik NO₃⁻ 2 (zawiera roztwór 2,6-dimetylofenolu)

5. Szkło i sprzęt laboratoryjny

- gruszka do pipet
- filtry papierowe
- probówki z tworzywa zakręcane x4
- statyw na probówki x 2
- statyw na pipety
- zlewka
- cylinder o pojemności 100 ml i 10 ml
- 2 pipety o objętości 1ml oraz 1 o pojemności 5 ml
- tryskawka do wody destylowanej
- 4 lejki

6. Czas przeznaczony na wykonanie ćwiczenia: ok. 15 min

Ćwiczenie C_2

OZNACZANIE AZOTANÓW(III) W PRÓBCE WODNEJ METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

Cel ćwiczenia: oznaczenie azotanów(III) w próbce wody pochodzenia środowiskowego metodą spektrofotometryczną z użyciem testu kuwetowego

1. Zasada pomiaru

Oznaczanie jonów azotanowych (III) polega na reakcji jonów azotanowych(III) z kwasem sulfanilowym w środowisku kwaśnym (reakcja diazowania), w wyniku której powstaje sól diazoniowa. Sól diazoniowa w reakcji sprzęgania z dichlorkiem *N*-(1-naftylo)etylenodiaminy prowadzi do powstania barwnika azowego o kolorze czerwono-fioletowym.

Reakcja ta jest bardzo czuła i specyficzna dla jonów azotanowych(III). Zawartość powstałego barwnika oznacza się fotometrycznie i jest ono proporcjonalne do stężenia jonów azotanowych(III).

Stosowany w tej metodzie test kuwetowy dla kuwet 10 mm jest przeznaczony dla próbek o stężeniu NO₂⁻ od **0,07 do 3,28 mg/l** (od 0,02 do 1,00 mg/l w przeliczeniu na azot z jonu azotanowego(III), NO₂-N). Próbki, jeśli to możliwe, powinny być analizowane zaraz po pobraniu. Maksymalny czas przechowywania wynosi 48 godz. w temperaturze 4°C.

2. Wykonanie

2. Przygotować spektrofotometr do pomiarów

Umieścić zasilacz sieciowy w gniazdku. Otworzyć klapę urządzenia. Odczekać 15 minut w trakcie, których fotometr się nagrzewa. W tym czasie rozpocząć przygotowanie próbek do pomiaru. Po 15 minutach powinien pokazać się na wyświetlaczu napis „AutoKontrola”, a następnie „stężenie (włóż kuwetę lub uruchom pomiar)”.

2. Przygotowanie próbek

- Wprowadzić 1 płaską łyżeczkę odczynnika NO_2^-1 (łyżeczka znajduje się wewnątrz pojemnika odczynnika NO_2^-1) do szklanej probówki oraz 5,0 ml badanej próbki.
- Zawartość intensywnie wymieszać aż do całkowitego rozpuszczenia odczynnika.
- Mieszaninę pozostawić na 10 minut (czas reakcji).
- Przebrać próbkę do kuwety 10 mm i dokonać pomiaru w fotometrze przy długości fali $\lambda = 540 \text{ nm}$.

3. Pomiar

W spektrofotometrze należy ustawić metodę 036 (oznaczanie NO_2). Następnie należy umieścić kuwetę w otworze na kuwety prostokątne przy prawej ścianie, tak aby przez przezroczystą ściankę kuwety przechodziło źródło promieniowania. Odczytać i zapisać wynik. Umyć kuwetę.

Wymagania odnośnie pomiaru:

- podane proporcje wody badanej i odczynników są odpowiednie do kuwet 10 mm,
- kuwety używane do pomiaru muszą być bezwzględnie czyste,
- pomiar należy wykonywać w temperaturze $15 \div 25^\circ\text{C}$, pomiar w temperaturze niższej niż 15°C daje zaniżone wyniki, natomiast w temperaturze powyżej 25°C – zawyżone,
- mętne roztwory dają zawyżone wyniki,
- barwa roztworu po reakcji utrzymuje się przez 60 min, ale wskazane jest wykonywać pomiar zawsze tak samo po 10 min.

4. Odczynniki

- odczynnik NO_2^-1 (zawiera mieszaninę azotanu(III) sodu, kwasu sulfanilowego i soli dichloru amoniowego *N*-(1-naftylo)etylenodiaminy).

5. Szkło i sprzęt laboratoryjny

Vortex,

Gruszka do pipet,

Sączki twarde,

Lejki szklane średnie 4 szt.,

Probówki szklane 4szt. + zapas,

Pipety o poj. 5 cm^3 4szt.,

statyw do probówek,

statyw do pipet,

6. Czas przeznaczony na wykonanie ćwiczenia: ok. 15 min

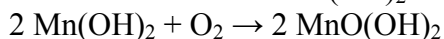
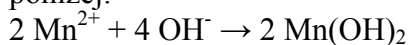
Ćwiczenie D

OZNACZANIE TLENU ROZPUSZCZONEGO W WODZIE METODĄ WINKLERA

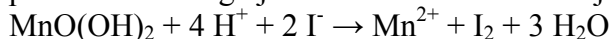
Cel ćwiczenia: Oznaczenie tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą Winklera i zapoznanie się z analizą miareczkową. Porównanie tej metody oznaczania z metodą potencjometryczną (wykorzystywaną w Ćwiczeniu A_2).

1. Zasada pomiaru

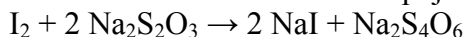
Oznaczenie tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą Winklera polega na dodaniu do badanej próbki roztworu siarczanu(VI) manganu(II) MnSO_4 , a następnie zasadowego roztworu jodku sodu NaI lub jodku potasu NaK . W tych warunkach wytrąca się biały osad wodorotlenku manganu(II) Mn(OH)_2 , który utlenia się pod wpływem obecnego w próbce tlenu do związku manganu(IV): MnO(OH)_2 , zmieniając barwę osadu na brunatną. Zachodzą reakcje opisane poniżej.



Po zakwaszeniu próbki, powstały związek manganu(IV) utlenia dodany uprzednio jodek potasu do wolnego jodu w ilości równoważnej zawartości tlenu w badanej próbce.



Wydzielony jod miareczkuje się za pomocą standardowego roztworu tiosiarczanu sodu w obecności skrobi do momentu pojawienia się barwy jasno-słomkowej.



Stosunek współczynników stechiometrycznych zużytego do miareczkowania tiosiarczanu sodu i tlenu cząsteczkowego rozpuszczonego w wodzie wynosi 4:1. Zawartość tlenu rozpuszczonego w badanej próbce wody ($\text{mg O}_2 / \text{L}$) można obliczyć ze wzoru:

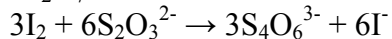
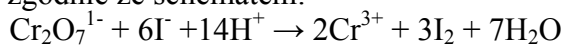
$$TR = \frac{V_{bt}}{(V_{bt} - V_r)} \cdot \frac{32 \cdot 1000 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{4 \cdot V}$$

gdzie: V_{bt} – objętość butelki „tlenowej” użytej do wykonania oznaczenia (mL), $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ użyta do miareczkowania (mL), $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – miano roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ użytego do miareczkowania (mol/L), V_r – suma objętości dodanych roztworów: siarczanu(VI) manganu(II), zasadowego roztworu jodku potasu i kwasu siarkowego (mL), V – objętość próbki pobranej do miareczkowania z butelki tlenowej (mL), 32 – masa molowa tlenu (g/mol), liczba 4 w mianowniku związana jest ze stechiometrią reakcji zachodzących podczas oznaczania.

Mianowany roztwór tiosiarczanu sodu jest titrantem stosowanym powszechnie w jodometrii (*jodometria* – dział redoksymetrii, w którym substancje oznacza się za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem jodu lub pośrednio poprzez miareczkowanie wydzielonego jodu). Tiosiarczan sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ można otrzymać w stanie czystym, jednak hydrat tej soli nie jest trwały i nie można tego związku traktować jako substancji wzorcowej. Świeżo przygotowany roztwór tiosiarczanu też nie jest trwały i zmienia nieco swoje stężenie w okresie 8 - 14 dni. Główną przyczyną nietrwałości roztworów tiosiarczanu jest obecność w wodzie CO_2 oraz bakterii. Miano roztworu tiosiarczanu sodu nastawia się po upływie 10 dni, stosując jako substancję wzorcową dwuchromian potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Nastawienie miana tiosiarczanu sodu przy użyciu dwuchromianu potasu odbywa się metodą pośrednią przez wydzielenie jodu. Dwuchromian ma zbyt silne właściwości utleniające i reakcja utleniania tiosiarczanu do czterotlionianu nie przebiegałaby ilościowo

wskutek częściowego tworzenia się siarczanów. Reakcja utleniania jodków dwuchromianem w środowisku kwaśnym przebiega stechiometrycznie i ilość wydzielonego elementarnego jodu jest równoważna ilości dwuchromianu. Reakcję prowadzi się wobec kilkukrotnego nadmiaru jodku. Reakcje zachodzące podczas oznaczania miana tiosiarczanu sodu przebiegają zgodnie ze schematem:



Wskutek redukcji 1 mola jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ wydzielają się 3 mole jodu. Z reakcji utleniania tiosiarczanu(VI) wynika, że 3 mole jodu reagują z 6 molami tiosiarczanu(VI), a zatem 1 molowi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odpowiada 6 moli $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Stosunek współczynników stechiometrycznych tiosiarczanu i dwuchromianu wynosi 6:1, a zatem miano tiosiarczanu sodu (mol/L) możemy policzyć z poniższego wzoru:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

gdzie: $c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - stężenie molowe $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (mol/L), $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – objętość roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pobrana do miareczkowania (L), $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – objętość roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ użyta do miareczkowania (L).

2. Wykonanie ćwiczenia

a) Standaryzowanie roztworu tiosiarczanu sodu

Należy je wykonać w czasie oczekiwania (1 h) na wytrącenie się osadu wodorotlenku manganu(II) z badanej próbki wody. W kolbie stożkowej rozpuścić 2 g jodku potasu w 150 mL wody destylowanej i wprowadzić 10 mL kwasu siarkowego. Następnie dodać za pomocą pipety dokładnie odmierzoną objętość 20,00 mL standardowego roztworu dwuchromianu potasowego. Całość rozcieńczyć do 200 mL wodą destylowaną i miareczkować standardowym roztworem tiosiarczanu sodu. Pod koniec miareczkowania, gdy pojawi się jasno-słomkowe zabarwienie, dodać 2 mL roztworu skrobi. Wprowadzenie skrobi spowoduje pojawienie się barwy niebieskiej (reakcja jod - skrobia). Kontynuować dodawanie standardowego roztworu tiosiarczanu sodu do momentu zaniku barwy niebieskiej.

Następnie wyznaczyć wartość średnią miana roztworu tiosiarczanu sodu i przedział ufności.

b) Pobieranie próbek wody i oznaczanie tlenu rozpuszczonego

Tlen rozpuszczony oznacza się w tzw. butelkach „tlenowych” z korkiem szlifowym ściętym na skos o pojemności 150 - 250 mL. Butelkę napełnia się całkowicie badaną próbką wody i zamyka korkiem tak, aby nie powstał pod nim pęcherzyk powietrza. Oznaczenie zawartości TR **należy wykonać bezpośrednio po pobraniu próbki.**

W przypadku gdy badana próbka zawiera osad, należy go usunąć przez wirowanie, bezpośrednio po pobraniu próbki a przed jej utwaleniem.

Do próbek wody zebranych w butelkach tlenowych dodać 2 mL roztworu siarczanu manganu(II) a następnie 2 mL zasadowego odczynnika jodek sodu - azydek sodu. Podczas dodawania obu roztworów, pipetę zanurzyć do wody co eliminuje możliwość mechanicznego mieszania mogącego wprowadzić dodatkową ilość tlenu do wody. Uwaga: *Po zamknięciu kolbki część badanej próbki wypływa na zewnątrz – wykonać tę czynność na plastikowej tacy.* Zamknąć butelki korkami i zawartość ich wymieszać przez wielokrotne obracanie i pozostawić na 1 h. Z roztworu wytrąca się osad wodorotlenku manganu(II).

W ten sam sposób, jak opisano powyżej, wprowadzić do butelek 2,0 mL kwasu siarkowego. Butelki natychmiast zamknąć korkiem bez pozostawienia pęcherzyka powietrza a zawartość mieszać przez obracanie aż do rozpuszczenia się powstałego, brązowego osadu $\text{MnO}(\text{OH})_2$. W obliczeniach objętości próbek poddanych miareczkowaniu należy uwzględnić ubytek oryginalnych próbek spowodowany wprowadzeniem odczynników (*patrz wzór 1*).

Teraz próbki mogą być pobrane z butelek tlenowych do dalszej analizy. Z próbki pobrać do kolbki stożkowej 200 mL roztworu i miareczkować standardowym roztworem tiosiarczanu sodu do uzyskania jasnosłomkowego zabarwienia. Po pojawieniu się jasnosłomkowego zabarwienia, dodać 2 mL roztworu skrobi i dalej miareczkować roztworem tiosiarczanu sodu do pierwszego zaniku niebieskiego zabarwienia. Zanotować objętość zużytego do miareczkowania roztworu tiosiarczanu sodu.

3. Odczynniki i sprzęt laboratoryjny

Odczynniki przygotowane wcześniej

- a) Roztwór siarczanu manganu(II). Rozpuścić 48,2g (0,2 mola) $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ lub 33,8g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w wodzie destylowanej, w razie trudności z rozpuszczeniem użyć łaźni ultradźwiękowej, przesączyć, przenieść ilościowo do kolby miarowej o objętości 100 mL i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.
- b) Zasadowy roztwór jodku sodu i azydku sodu. Rozpuścić 125 g NaOH i 33,75 g NaI w wodzie destylowanej, przenieść całość do kolby miarowej 250 mL i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Rozpuścić 5 g NaN_3 w 20 mL wody destylowanej i dodać do roztworu NaOH - NaI. Tak sporządzony roztwór nie powinien dawać zabarwienia po dodaniu do roztworu skrobi.
- c) Stężony kwas siarkowy cz.d.a.
- d) Roztwór skrobi – świeżo przygotowany. Dodać 1,5 g skrobi rozpuszczalnej do niewielkiej ilości wody destylowanej i wymieszać (całkowite rozpuszczenie wymaga czasu). Dodać zawiesinę skrobi do 250 mL wrzącej wody i utrzymywać w stanie wrzenia przez 5 min. Pozostawić na noc. Do analizy stosować klarowny roztwór skrobi. Roztwór konserwuje się dodając 1,25 g kwasu salicylowego lub 2 krople toluenu.
- e) Podstawowy roztwór tiosiarczanu sodu (0,1 M). Rozpuścić 24,82 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ w przegotowanej i schłodzonej do temp. pokojowej wodzie destylowanej, przenieść do kolby miarowej o objętości 1 L i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór jest konserwowany przez dodanie 5 mL chloroformu.
- f) Standardowy roztwór tiosiarczanu sodu (~0,025 M). Przenieść ilościowo 250 mL podstawowego roztworu tiosiarczanu sodu (0,1 M) do kolby miarowej o pojemności 1 L i

uzupełnić do kreski świeżo przygotowaną a następnie schłodzoną wodą destylowaną. Roztwór jest konserwowany przez dodanie 0,5 g chloroformu.

- g) Standardowy roztwór dwuchromianu potasu (0,004 M). Rozpuścić 1,1767 g $K_2Cr_2O_7$ w wodzie destylowanej, przenieść całość do kolby miarowej o pojemności 1 L i rozcieńczyć wodą do kreski. Tak otrzymany roztwór dwuchromianu potasowego (0,004 M) jest następnie wykorzystywany do standaryzowania roztworu tiosiarczanu sodu.

Szkło i sprzęt laboratoryjny

- *Standaryzowanie roztworu tiosiarczanu sodu*

naczynko wagowe łyżka

laboratoryjna waga

techniczna

lejek

kolbki stożkowe (bez szlif) o obj. 250 mL – 5 sztuk

cylinder miarowy o obj. 100 lub 200 mL – 1 sztuka

pipeta o obj. 10 mL – 1 sztuka pipeta o obj. 20 mL –

1 sztuka pipeta o obj. 2 mL – 1 sztuka statyw na

pipety gruszka do pipet

- *Miareczkowanie roztworem tiosiarczanu sodu*

biurety o obj. 25 mL – 5 sztuk statywy do biuret – 5

sztuk zlewka o obj. 25 mL – 1 sztuka

- *Pobieranie próbek wody i oznaczanie tlenu*

butelki tlenowe (z korkiem szlifowym ściętym na skos) o obj. 150 lub 250 mL – 5 do 10 sztuk

kolbki stożkowe (bez szlif) o obj. 250 mL – 5 sztuk pipeta o obj. 2 mL – 2 sztuki pipeta o

obj. 25 mL – 2 sztuki statyw na pipety gruszka do pipet

cylinder miarowy o obj. 200 mL – 1 sztuka

taca plastikowa – 2 sztuki termometr

3. Wymagania

Podstawowa wiadomości z zakresu spektrofotometrii UV-Vis i analizy miareczkowej oraz potencjometrii.

4. Literatura

- Minczewski J, Marczenko Z, Chemia analityczna, PWN, 1985
- Cygański A, Chemiczne metody analizy ilościowej, WNT, Wa-wa, 1994
- Dojlido J, Zerbe J, Instrumentalne metody badania wody i ścieków, Arkady, W-wa, 1997
- Stpenowski i inni, Monitoring i analityka zanieczyszczeń środowiska, skryp elektroniczny (<http://www.chem.univ.gda.pl/zas/dydaktyka/skrypty/Monitoring.pdf>)

TABELA 3. Zestawienie WYNIKÓW - grupa nr

OZNACZANE PARAMETRY	GI	G2II	G3III	G4IV
pH				
barwa				
O ₂ (dzień I) [mgO ₂ /l] oznaczony tlenomierzem				
O ₂ (dzień I) [mgO ₂ /l] oznaczony metodą Winklera				
O ₂ (dzień 7) [mgO ₂ /l] oznaczony tlenomierzem				
BZT ₇ [mgO ₂ /l]				
BZT ₅ [mgO ₂ /l]				
azot amonowy [mgN-NH ₄ ⁺ /l]				
azotany [mgNO ₃ ⁻ /l]				
azotany [mgNO ₂ ⁻ /l]				
ortofosforany [mgPO ₄ ³⁻ /l]				

Opis miejsca pobrania próbki:

- MIEJSCE I:
- MIEJSCE II:
- MIEJSCE III:
- MIEJSCE IV:

UWAGA!!! Tabele zachować do sprawozdania!