Wydano za zgodą Rektora

Opiniodawcy
dr hab. Wojciech BALCERZAK
dr hab. inż. Jeremi NAUMCZYK, prof. PW

Redaktor
Marzena TARAŁA

Przygotowanie matryc
Mariusz TENDERA

Projekt okładki
Joanna MIKUŁA

Skrypt jest przeznaczony dla studentów kierunku inżynieria środowiska i kierunków pokrewnych



chemizm wód
analiza wód i ścieków
chemia analityczna
analiza instrumentalna

ISBN 978-83-7199-740-2

Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej
al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów

Nakład 300 + 35 egz. Ark. wyd. 9,25. Ark. druk. 8,5. Papier offset. 70g B1.
Oddano do druku w czerwcu 2012 r. Wydrukowano w czerwcu 2012 r.
Drukarnia Oficyny Wydawniczej, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
Zam. nr 68/12

SPIS TREŚCI

1. Techniki pracy laboratoryjnej **5**
1.1. Bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratorium chemicznym (pierwsza pomoc) 5
1.1.1. Regulamin pracowni 5
1.1.2. Bezpieczeństwo i higiena pracy 6
1.1.3. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach 7
1.1.4. Ogólne zasady obowiązujące przy pracy z chemikaliami 9
1.2. Sprzęt laboratoryjny 9
1.3. Oznaczenia i bezpieczeństwo w postępowaniu z odczynnikami chemicznymi 24
1.3.1. Odczynniki stosowane w laboratorium 24
1.3.2. Symbole zagrożeń – piktogramy umieszczane na opakowaniach odczynników 24
1.3.3. Informacje o rodzaju niebezpieczeństwa, na jakie narażona jest osoba pracująca z odczynnikiem 25
1.3.4. Porady dotyczące bezpieczeństwa 27
1.3.5. Oznaczenia stosowane w opisach toksyczności substancji chemicznych 33
1.4. Postępowanie z odpadami powstałymi w laboratorium chemicznym 34
1.4.1. Odpady chemiczne 34
1.4.2. Rodzaje odpadów chemicznych i ich oznakowanie 34
1.4.3. Bezpośrednia utylizacja odpadów 36

2. Podstawy klasycznej analizy chemicznej **39**
2.1. Analiza wagowa 39
2.1.1. Wstęp 39
2.1.2. Sączenie 40
2.1.3. Obróbka termiczna 41
2.1.4. Ważenie 41
ĆWICZENIE 1. Oznaczenie siarczanów(VI) metodą wagową 42
ĆWICZENIE 2. Oznaczanie zawiesin metodą wagową 44
ĆWICZENIE 3. Oznaczanie suchej pozostałości ogólnej 46
ĆWICZENIE 4. Oznaczanie pozostałości po prażeniu i straty po prażeniu . 48
ĆWICZENIE 5. Oznaczanie substancji rozpuszczonych 49
2.2. Analiza objętościowa 50
2.2.1. Wstęp 50
2.2.2. Klasyfikacja metod miareczkowych 51

2.2.3. Technika wykonania miareczkowania 53
2.2.4. Alkacymetria 55
ĆWICZENIE 6. Sporządzanie roztworu HCl, nastawianie miana roztworu na boraks 59
ĆWICZENIE 7. Oznaczanie zasadowości i kwasowości wody 61
2.2.5. Precypitometria 67
ĆWICZENIE 8. Argentometryczne oznaczanie chlorków metodą Mohra .. 70
2.2.6. Kompleksometria 72
ĆWICZENIE 9. Oznaczanie twardości wody metodą wersenianową 75
2.2.7. Redoksometria 79
ĆWICZENIE 10. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą Winklera 81
ĆWICZENIE 11. Oznaczanie indeksu nadmanganianowego 86
ĆWICZENIE 12. Oznaczanie *ChZT* 89

3. Podstawowa analiza instrumentalna 93
3.1. Potencjometria 93
3.1.1. Stała i stopień dysocjacji 93
3.1.2. Iloczyn jonowy wody. Pojęcie pH 95
3.1.3. Wskaźniki pH 96
3.1.4. Odczyn 97
3.1.5. Potencjometryczny pomiar pH 98
3.1.6. Roztwory buforowe 99
ĆWICZENIE 13. Sporządzanie roztworów buforowych i potencjometryczne oznaczanie pH, sprawdzanie działania buforów.. 104
3.2. Konduktometria 105
ĆWICZENIE 14. Oznaczanie przewodności właściwej roztworów 106
3.3. Spektrofotometria absorpcyjna – kolorymetria 107
3.3.1. Wstęp 107
3.3.2. Prawa absorpcji 108
ĆWICZENIE 15. Oznaczanie żelaza w wodzie w reakcji z fenantroliną 111
ĆWICZENIE 16. Kolorymetryczne oznaczanie fosforu fosforanowego 114
ĆWICZENIE 17. Oznaczanie azotu azotanowego metodą salicylanową 117
ĆWICZENIE 18. Oznaczanie azotu amonowego metodą bezpośredniej nessleryzacji 120

4. Inne wskaźniki w analizie fizykochemicznej wód i ścieków 123
ĆWICZENIE 19. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą elektrochemiczną za pomocą sondy tlenowej 123
ĆWICZENIE 20. Oznaczanie BZT_5 (A – metoda bez rozcieńczania próbki, B – metoda rozcieńczeń) 124

Literatura 133

1. TECHNIKI PRACY LABORATORYJNEJ

1.1. Bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratorium chemicznym (pierwsza pomoc)

1.1.1. Regulamin pracowni

Praca w laboratorium chemicznym jest związana z pewnym niebezpieczeństwem, wynikającym z konieczności posługiwania się substancjami łatwopalnymi, żrącymi i trującymi, jak również z obsługą urządzeń będących na wyposażeniu pracowni. Z tego względu należy rygorystycznie przestrzegać przepisów BHP.

1. Studenci przebywają w pracowni wyłącznie w dniach i godzinach przewidzianych planem zajęć.
2. Student w pracowni jest zobowiązany przebywać w fartuchu ochronnym oraz na czas wykonywania eksperymentów w okularach ochronnych.
3. Zabrania się wykonywania doświadczeń nieumieszczonych w harmonogramie ćwiczeń oraz wynoszenia odczynników z pracowni.
4. Na stanowiskach pracy należy zachować porządek. Na stole laboratoryjnym mogą się znajdować tylko przedmioty i rzeczy związane z bezpośrednim wykonywaniem ćwiczenia, ubrania wierzchnie należy zostawiać w szatni.
5. Studentów obowiązuje oszczędzanie odczynników, wody destylowanej oraz energii elektrycznej.
6. Zabrania się spożywania posiłków oraz picia napojów podczas pobytu w pracowni.
7. W przypadku powstania pożaru należy natychmiast zaalarmować prowadzących ćwiczenia oraz, zgodnie z ich wskazówkami, opuścić salę ćwiczeń.
8. Zaistniałe poparzenia lub skaleczenia należy natychmiast zgłaszać prowadzącym ćwiczenia.
9. W przypadku wystąpienia objawów zatruć należy zgłosić się do osoby prowadzącej ćwiczenia. Jeśli takie objawy zostaną zauważone po godzinach ćwiczeń, należy natychmiast zgłosić się do lekarza.
10. Zabrania się pipetowania ustami wszelkich cieczy. Jako zasadę trzeba przyjąć, że zdecydowana większość związków chemicznych jest szkodliwa dla zdrowia.

Wydano za zgodą Rektora

Opiniodawcy
dr hab. Wojciech BALCERZAK
dr hab. inż. Jeremi NAUMCZYK, prof. PW

Redaktor
Marzena TARAŁA

Przygotowanie matryc
Mariusz TENDERA

Projekt okładki
Joanna MIKUŁA

Skrypt jest przeznaczony dla studentów kierunku inżynieria środowiska i kierunków pokrewnych

POLITECHNIKA RZESZOWSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Rzeszowie

chemizm wód
analiza wód i ścieków
chemia analityczna
analiza instrumentalna

ISBN 978-83-7199-740-2

Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej
al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów

Nakład 300 + 35 egz. Ark. wyd. 9,25. Ark. druk. 8,5. Papier offset. 70g B1.
Oddano do druku w czerwcu 2012 r. Wydrukowano w czerwcu 2012 r.
Drukarnia Oficyny Wydawniczej, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów
Zam. nr 68/12

SPIS TREŚCI

1. Techniki pracy laboratoryjnej **5**

1.1. Bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratorium chemicznym (pierwsza pomoc) 5

1.1.1. Regulamin pracowni 5

1.1.2. Bezpieczeństwo i higiena pracy 6

1.1.3. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach 7

1.1.4. Ogólne zasady obowiązujące przy pracy z chemikaliami 9

1.2. Sprzęt laboratoryjny 9

1.3. Oznaczenia i bezpieczeństwo w postępowaniu z odczynnikami chemicznymi 24

1.3.1. Odczynniki stosowane w laboratorium 24

1.3.2. Symbole zagrożeń – piktogramy umieszczane na opakowaniach odczynników 24

1.3.3. Informacje o rodzaju niebezpieczeństwa, na jakie narażona jest osoba pracująca z odczynnikiem 25

1.3.4. Porady dotyczące bezpieczeństwa 27

1.3.5. Oznaczenia stosowane w opisach toksyczności substancji chemicznych 33

1.4. Postępowanie z odpadami powstałymi w laboratorium chemicznym 34

1.4.1. Odpady chemiczne 34

1.4.2. Rodzaje odpadów chemicznych i ich oznakowanie 34

1.4.3. Bezpośrednia utylizacja odpadów 36

2. Podstawy klasycznej analizy chemicznej **39**

2.1. Analiza wagowa 39

2.1.1. Wstęp 39

2.1.2. Sączenie 40

2.1.3. Obróbka termiczna 41

2.1.4. Ważenie 41

ĆWICZENIE 1. Oznaczenie siarczanów(VI) metodą wagową 42

ĆWICZENIE 2. Oznaczanie zawiesin metodą wagową 44

ĆWICZENIE 3. Oznaczanie suchej pozostałości ogólnej 46

ĆWICZENIE 4. Oznaczanie pozostałości po prażeniu i straty po prażeniu . 48

ĆWICZENIE 5. Oznaczanie substancji rozpuszczonych 49

2.2. Analiza objętościowa 50

2.2.1. Wstęp 50

2.2.2. Klasyfikacja metod miareczkowych 51

1.1.2. Bezpieczeństwo i higiena pracy

Praca w laboratorium chemicznym wymaga spokoju, skupienia i ciszy. Wszelkie czynności należy wykonywać spokojnie i rozważnie, zwracać uwagę na jakość wykonywanej pracy, przestrzegać porządku i czystości. Przed przystąpieniem do wykonywanego ćwiczenia sprawdzić, czy wszystko jest przygotowane do odpowiedniego wykonania zadania (odczynniki, sprzęt itd.).

Przed przystąpieniem do pracy należy:

- szczegółowo zapoznać się z rozmieszczeniem sprzętu gaśniczego i instrukcjami jego użycia, z apteczką laboratoryjną, telefonem alarmowym oraz wyjściami ewakuacyjnymi,
- zaznajomić się z częścią teoretyczną zagadnienia,
- poznać właściwości stosowanych odczynników, sposoby bezpiecznego obchodzenia się z nimi, ich utylizacji oraz udzielania pierwszej pomocy w razie wypadku,
- poznać aparaturę używaną podczas wykonywania pracy,
- sprawdzić czystość miejsca pracy oraz jego okolic, a także sprawność instalacji, które będą używane w czasie eksperymentu,
- sprawdzić kompletność wyposażenia potrzebnego do pracy.

W czasie wykonywania ćwiczenia należy:

- bezwzględnie stosować się do zaleceń prowadzącego ćwiczenia,
- nigdy nie pracować w laboratorium samemu,
- zachowywać porządek w miejscu pracy, zwracając uwagę na rodzaje powstających odpadów i związanych z nimi zagrożeń,
- używać fartuchów ochronnych, które powinny być białe, bawełniane, zapinane z przodu (w czasie wykonywania czynności laboratoryjnych powinny być one zapięte),
- pracując ze stężonymi kwasami i ługami, nosić okulary ochronne lub inne osłony twarzy chroniące oczy zarówno z przodu, jak i z boku,
- wszystkie niebezpieczne doświadczenia przeprowadzać pod dygestorium ze sprawnym wyciągiem,
- unikać gromadzenia większej ilości odczynników na stole laboratoryjnym,
- ewentualne wyjścia z pracowni podczas zajęć należy zgłaszać prowadzącemu zajęcia.

Po zakończeniu ćwiczenia należy:

- umyć wszystkie używane naczynia,
- sprawdzić, czy wszystkie instalacje zostały wyłączone,
- zabezpieczyć używane substancje chemiczne,
- zutylizować resztki odczynników według wskazówek prowadzącego.

1.1.3. Pierwsza pomoc w nagłych wypadkach

Jeśli wskutek nieprzestrzegania podanych przepisów doszłoby do wypadku, należy natychmiast udzielić pierwszej pomocy według podanych dalej wskazówek. Nie wolno bagatelizować żadnego wypadku. Nawet błahe z pozoru obrażenia mogą nieść za sobą nieodwracalne skutki. O zdarzeniu należy zawsze powiadomić prowadzącego zajęcia laboratoryjne lub kierownika laboratorium.

Zatrucia substancjami gazowymi

Zatrutych gazami należy umieścić na świeżym powietrzu, stosując w razie omdlenia sztuczne oddychanie. Podaje się też jako odtrutkę dużą ilość mleka i środki pobudzające (czarną kawę). Przy zatruciu amoniakiem podawać do wdychania kwas octowy, a roztwór rozcieńczonego amoniaku przy zatruciach Cl_2, Br_2, HCl, SO_2, HF.

Zatrucia substancjami ciekłymi

Omówienie wszystkich substancji, z którymi można się spotkać w laboratorium jest niemożliwe, należy więc przed każdym doświadczeniem zapoznać się szczegółowo z właściwościami stosowanych odczynników.

Tabela 1. Przyczyny zatrucia wybranymi substancjami oraz sposób udzielania pierwszej pomocy

Przyczyna zatrucia	Sposób udzielania pierwszej pomocy
Kwasy mineralne	podać natychmiast wodę wapienną lub tlenek magnezowy, dużą ilość wody, nie powodować wymiotów
Zasady	zastosować 5% roztwór kwasu octowego, sok z cytryny, mleko
Nadmanganiany	spowodować wymioty, podawać mleko, białko jajka
Aceton	spowodować wymioty, podać odtrutkę uniwersalną, nie pozwolić zasnąć
Aldehydy	podawać białko, mleko, środki pobudzające
Alkohol metylowy	stosować płukanie żołądka wodą, podawać alkohol etylowy, wskazane jest wyprowadzenie chorego na świeże powietrze, w razie potrzeby stosować sztuczne oddychanie
Arszenik i związki arsenu	spowodować wymioty
Benzen i jego homologi	wynieść chorego na świeże powietrze, podać środki pobudzające, witaminę C
Brom	spowodować wymioty, podać roztwór skrobi, mleko, środki pobudzające
Chloroform	w razie potrzeby stosować sztuczne oddychanie
Cyjanki	spowodować wymioty, podać 10 ml 3% wody utlenionej, tlen, zawiesinę $Fe(OH)_2$, w razie potrzeby zastosować sztuczne oddychanie
Fenol	spowodować wymioty, podać natychmiast alkohol etylowy, białko jajka, olej mineralny
Pirydyna	spowodować wymioty
Rtęć i jej związki	podać 4 g $Na_2S_2O_3$ w 450 ml wody

W tabeli 1. przedstawiono sposoby udzielania pierwszej pomocy przy zatruciach chemikaliami, które najczęściej są tego przyczyną.

Oparzenia substancjami chemicznymi

1. Przy oparzeniach kwasami (poza stężonym H_2SO_4, który należy najpierw wytrzeć suchą szmatką) zmywamy miejsce oparzenia silnym strumieniem wody, a następnie 5% roztworem $NaHCO_3$.
2. Przy oparzeniach zasadami poparzone miejsce zmywamy obficie wodą, a następnie słabymi kwasami organicznymi – 1% kwasem octowym, cytrynowym, winowym albo kwasem bornym.
3. Przy oparzeniach oczu postępujemy jak wyżej, z tą różnicą, że po $NaHCO_3$ lub kwasie bornym oczy ponownie przemywamy wodą, a następnie natychmiast udajemy się do lekarza.

Oparzenia termiczne

Oparzone miejsce chłodzić przez kilka minut, szybko zanurzając w bardzo zimnej wodzie. Na miejsce oparzenia można nałożyć Pantenol w aerozolu. Nie wolno smarować tłustymi maściami, oliwą czy spirytusem. Przy oparzeniach III stopnia przykrywa się miejsce oparzenia jałowym opatrunkiem, konieczny jest kontakt z lekarzem.

Porażenie prądem elektrycznym

Podstawową sprawą przy ratowaniu porażonego jest odizolowanie go od źródła prądu. Oparzenia skóry należy traktować jak oparzenia termiczne. Gdy poszkodowany jest w szoku, należy okryć go kocem, podawać ciepłe płyny (zapobieganie utracie ciepła, ale bez aktywnego ogrzewania ciała), zapewnić spokój. Przed użyciem urządzeń elektrycznych należy sprawdzić ich stan, stan izolacji przewodów elektrycznych, kontaktów i gniazdek. Wszystkie aparaty elektryczne powinny być uziemione, nie wolno samemu dokonywać ich napraw.

Skaleczenia

Przy zwykłych skaleczeniach ranę należy delikatnie oczyścić, zdezynfekować i założyć opatrunek. W przypadkach gdy uszkodzona została tętnica, krwotok należy tamować opatrunkiem uciskowym zakładanym w miejscu krwawienia. Pierwsza pomoc w skaleczeniach oczu polega na usunięciu szkła przez długotrwałe przemywanie oczu wodą lub roztworem soli fizjologicznej (0,9% NaCl). Nie należy wyjmować odłamków wbitych w tkankę. Nie wolno pocierać oka. Nałożyć na oko jałowy opatrunek i udać się do lekarza. Większość skaleczeń w laboratorium jest spowodowanych przez sprzęt szklany. W związku z tym należy zawsze przed pracą sprawdzić stan szlifów, występowanie rys, niejednorodności szkła.

Krótkotrwała utrata przytomności

Może wystąpić po urazie głowy, często towarzyszy jej niepamięć wsteczna, dezorientacja. Przez okres około doby chory powinien zostać pod opieką osoby trzeciej, a nawet lekarza, gdyż nie można wykluczyć powstania krwiaka nadoponowego i innych poważnych następstw urazu.

Nagłe zatrzymanie czynności serca, krążenia i oddychania

W razie zaniku akcji serca należy sprawdzić drożność dróg oddechowych przez odgięcie głowy do tył i uniesienie żuchwy, usunięcie ewentualnych ciał obcych z jamy ustnej. Przeprowadzić sztuczne oddychanie (około 10 razy na minutę umiarkowanie głębokie wdechy) połączone z masażem serca (częstość około 60 razy na minutę), podawać środki pobudzające. Po przywróceniu oddechu i akcji serca ułożyć poszkodowanego w pozycji bezpiecznej. Ważne jest, by przywrócić przepływ mózgowy przed upływem ok. 4 min, by nie doszło do nieodwracalnego uszkodzenia kory mózgowej.

1.1.4. Ogólne zasady obowiązujące przy pracy z chemikaliami

1. Przy wszelkich pracach z chemikaliami zakładać okulary, a jeżeli jest to możliwe, również rękawice ochronne.
2. Wszelkie prace przeprowadzać w dającej się łatwo zdjąć i włożyć odzieży ochronnej.
3. Wykonywać prace w dobrze przewietrzonych pomieszczeniach.
4. W każdym wypadku unikać kontaktu odczynników ze skórą i oczami.
5. Wszelkie substancje pozostające na powierzchni ciała natychmiast zmywać silnym strumieniem zimnej wody.
6. Wszystkie prace ze związkami łatwopalnymi i toksycznymi prowadzić pod wyciągiem.
7. Po pobraniu określonej ilości odczynnika pojemnik, w którym się on znajduje, odstawić na właściwe miejsce oraz zostawić czystość w miejscu jego poboru.
8. Nigdy nie gromadzić odczynników pod wyciągiem, lecz wstawiać je z powrotem na przeznaczone dla nich miejsca.
9. Po zakończeniu prac laboratoryjnych wszelkie odpady gromadzić w specjalnych, przeznaczonych do tego pojemnikach, nie wylewać do zlewu!

1.2. Sprzęt laboratoryjny

We wszystkich laboratoriach chemicznych można się posługiwać prawie takim samym sprzętem podstawowym, do którego należą: naczynia i przyrządy szklane, kwarcowe, porcelanowe, metalowe oraz z tworzyw sztucznych i gumy.

Sprzęt szklany. Stanowią go: zlewki, kolby (płaskodenne, okrągłodenne, miarowe, stożkowe – Erlenmayera, destylacyjne), cylindry, biurety, pipety, pro-

bówki, szkiełka zegarkowe, krystalizatory, naczynka wagowe, naczynia miarowe, rozdzielacze, eksykatory, chłodnice, lejki i in. Szkło laboratoryjne ze względu na jego właściwości (odporność termiczna, chemiczna i mechaniczna) oraz możliwości zastosowania dzieli się na trzy grupy:

- szkło zwykłe, z którego jest wykonany sprzęt pomocniczy (rurki, lejki, butelki),
- szkło o bardzo dużej odporności mechanicznej, termicznej i względnie dużej odporności chemicznej,
- szkło jenajskie o bardzo dużej odporności na działanie kwasów, zasad i soli (kolby, pipety, biurety, zlewki, probówki).

Szkło bez podanej nazwy firmy i gatunku nadaje się tylko do czynności pomocniczych, prowadzonych na zimno.

Sprzęt kwarcowy (tygle, parownice). Służy do wykonywania prac, przy których naczynia są narażone na nagłe zmiany temperatury.

Sprzęt porcelanowy. Sprzęt ten wykazuje znaczną wytrzymałość termiczną oraz większą niż szkło odporność na działanie kwasów i zasad. Naczynia porcelanowe są zazwyczaj pokrywane glazurą. Prażone substancje mogą w wysokiej temperaturze atakować glazurę i wpływać na wyniki analizy. Z tego powodu przy dokładnych pracach analitycznych stosuje się naczynia wykonane np. z kwarcu lub platyny. Z porcelany wykonywane są moździerze, parownice, tygle, łopatki, wkładki do eksykatorów i in.

Sprzęt metalowy. Może być wykonany z różnych metali i stopów w zależności od przeznaczenia. Z żeliwa wykonane są np. podstawy statywów, palników. Żeliwo jest w znacznym stopniu odporne na korozję. Mniej odporna na korozję jest stal, z której wykonane są trójnogi, pręty do statywów, łapy, szczypce. Sprzęt ten jest odporny na uderzenia, ale w atmosferze wilgoci i par laboratoryjnych łatwo ulega korozji i musi być pokryty powłokami ochronnymi. Miedź jest dobrym przewodnikiem ciepła i wykazuje odporność na wilgoć, dlatego służy do produkcji łaźni wodnych, wężownic do chłodnic itp. Najszlachetniejszym z metali jest platyna, wykazująca dużą odporność chemiczną (zwłaszcza na działanie kwasów) oraz odporność termiczną (temp. topnienia 1750°C). Jest przy tym łatwa do czyszczenia. Szerszemu stosowaniu platyny stoi na przeszkodzie jej wysoka cena. Z platyny wyrabia się głównie tygle i parownice.

Sprzęt z tworzyw sztucznych i gumy. Dużą zaletą sprzętu z polietylenu i innych tworzyw sztucznych jest plastyczność i wytrzymałość mechaniczna. Z tworzyw sztucznych wytwarza się zlewki, miski, lejki, tryskawki, węże, korki i in. Szczególnie cennym tworzywem jest teflon, odznaczający się bardzo dużą odpornością chemiczną i mechaniczną. Węże, korki i gruszki najczęściej są wykonane z gumy, która pomimo plastyczności i wytrzymałości mechanicznej nie wytrzymuje działania stężonego kwasu siarkowego i azotowego. Ponadto korków gumowych nie stosuje się tam, gdzie mogą zetknąć się z parami powodującymi pęcznienie gumy (rozpuszczalniki organiczne).

Ze względu na dużą różnorodność używanego w pracowniach sprzętu laboratoryjnego należy zawsze pamiętać o kilku zasadach:

- szkła nie należy suszyć w piecu do prażenia,
- nie należy ogrzewać naczyń szklanych, mokrych lub zawilgoconych po zewnętrznej stronie, którą ogrzewamy (odparowująca ciecz schładza punktowo szkło i ze względu na małą rozszerzalność cieplną może ono pęknąć),
- nie ogrzewać oraz nie suszyć w suszarkach szkła miarowego,
- elementów wykonanych z tworzywa sztucznego towarzyszących kolbom miarowym, wkraplaczom itp. nie należy suszyć w suszarkach razem ze szkłem (z reguły ulegają stopieniu, a w najlepszym przypadku odkształceniu),
- ze względu na to, że szkło to materiał niezmiernie kruchy, należy unikać uderzania nim o metalowe wyposażenie pracowni lub obijania i zderzania się szkła w szafkach,
- należy unikać pracy ze sprzętem wyszczerbionym, pękniętym lub posiadającym wyraźne zarysowania, szczególnie gdy pracujemy w warunkach podwyższonej temperatury (ogrzewanie) lub obniżonego ciśnienia (próżnia).

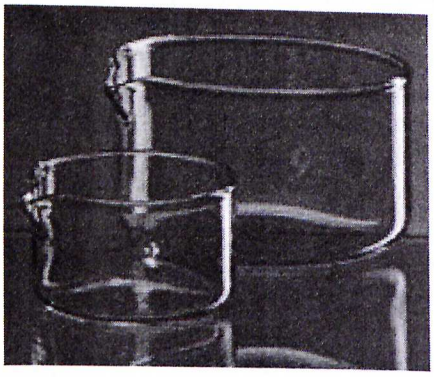
Najczęściej używane szkło i sprzęt laboratoryjny

Zlewka (fot. 1.) – służy do ogrzewania, odparowywania cieczy, prowadzenia reakcji, jest także wykorzystywana jako łaźnia grzewcza (łaźnia wodna, olejowa). Doprowadzając ciecz w zlewce do wrzenia, musimy mieć na uwadze, aby ciecz nie wypryskiwała z niej, gdyż zalanie zlewki po zewnętrznej – ogrzewanej stronie spowoduje jej pęknięcie i wydostanie się całości cieczy na urządzenie grzewcze. Kładąc zlewkę na ciepłą kuchenkę lub płytkę do ogrzewania, należy osuszyć szmatką lub bibułą jej zewnętrzną część (odparowująca szybko ciecz schładza ścianki naczyń szklanych, powodując pęknięcie naczynia).



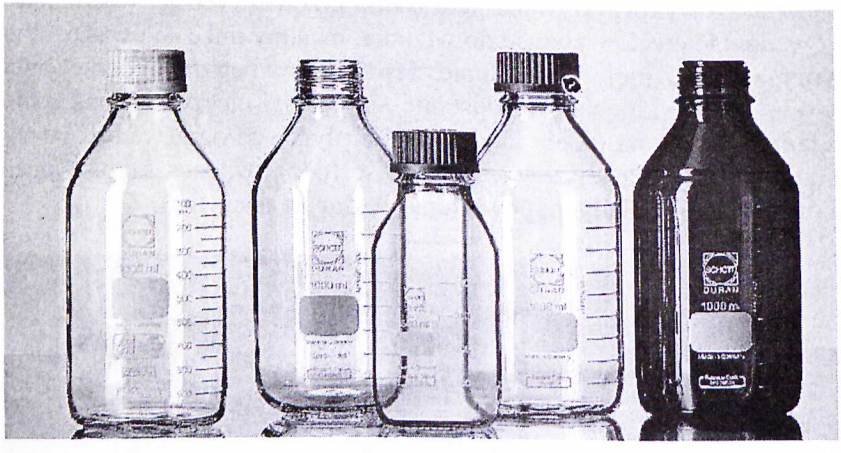
Fot. 1. Zlewki [1]

Krystalizator (fot. 2.) – można go porównać do spłaszczonej szerokiej zlewki, ale jak sama nazwa wskazuje, naczynie to służy do prowadzenia procesów krystalizacji (dlatego jest szersze od zlewki). Krystalizator służy także do odparowywania rozpuszczalnika z krystalizującej mieszaniny.



Fot. 2. Krystalizatory [1]

Butelki (fot. 3.) – służą głównie do przechowywania cieczy. Podczas pracy laboratoryjnej należy unikać korzystania z butelek przeznaczonych do przechowywania napojów. Korzystając z butelek, należy pamiętać, że nie wolno ich nigdy ogrzewać.



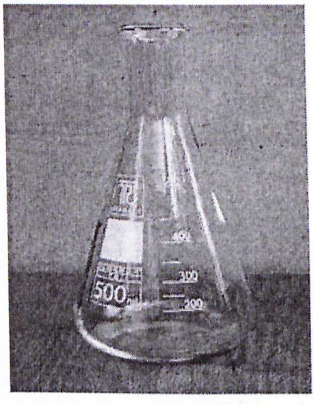
Fot. 3. Butelki [1]

Kolba okrągłodenna (fot. 4.) – jest przeznaczona do ogrzewania cieczy lub mieszaniny reakcyjnej. Współczesne kolby okrągłodenne posiadają wyjście doszlifowane, służące szczelnemu łączeniu ich z innymi elementami aparatury szklanej (chłodnice, nasadki destylacyjne, reduktory).



Fot. 4. Kolba okrągłodenna [1]

Kolba Erlenmeyera (stożkowa) (fot. 5.) – służy do ogrzewania cieczy, miareczkowania, suszenia roztworów niewodnych.



Fot. 5. Kolba stożkowa [1]

Kolba płaskodenna (fot. 6.) – służy do ogrzewania i przechowywania cieczy.



Fot. 6. Kolba płaskodenna [1]

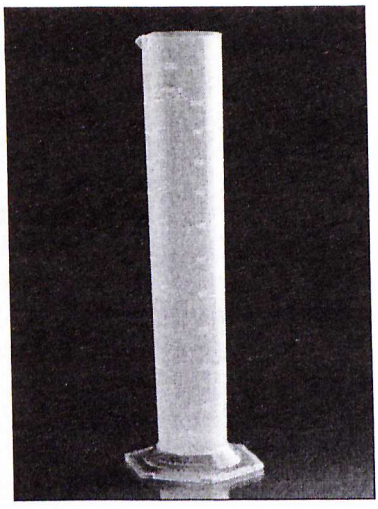
Kolba miarowa (fot. 7.) – służy do odmierzania ściśle określonych ilości cieczy. Można wyróżnić kolby miarowe na 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 oraz 2000 cm^3. Skalę kolby miarowej określa trwałe zarysowanie kalibracyjne kolby umiejscowione na jej długiej szyjce. W pracy z kolbą miarową należy pamiętać, że nie można jej suszyć w suszarkach, gdyż byłoby to równoznaczne z jej rozkalibrowaniem. Kolby te należy po umyciu pozostawić do samoistnego wyschnięcia. Trzeba także zaznaczyć, że kolby miarowe są bardziej narażone na zniszczenie z powodu zarysowania kalibracyjnego, wzdłuż którego (z reguły) pękają w pierwszej kolejności.



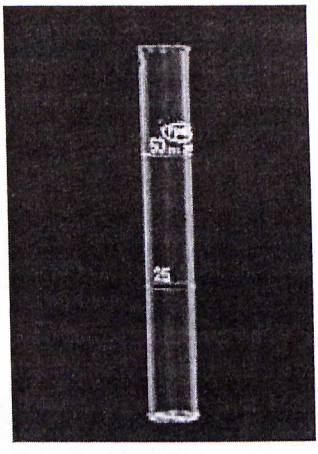
Fot. 7. Kolby miarowe [1]

Cylinder miarowy (fot. 8.) – jest wykorzystywany do odmierzania określonych ilości cieczy w szerokim zakresie objętości, określonym skalą wyznaczoną na zewnętrznej ściance cylindra. Objętość ta jest jednak odmierzana z mniejszą dokładnością niż w kolbach miarowych. Przy korzystaniu z cylindrów miarowych obowiązują takie same zasady jak przy posługiwaniu się kolbami miarowymi.

Cylinder Nesslera (fot. 9.) – szklane naczynie laboratoryjne o ustalonej objętości. Na ściankach nie ma szczegółowej podziałki objętości (w odróżnieniu od cylindrów miarowych zaznaczona jest jedynie objętość nominalna – najczęściej 100 cm^3, i ewentualnie jej połowa – wówczas najczęściej 50 cm^3). Cylinder Nesslera jest stosowany do analiz wykorzystujących metody kolorymetryczne. Barwę substancji zawartej w cylindrze Nesslera wzrokowo porównuje się ze wzorcem. Obecnie ze względu na upowszechnienie automatycznych spektrofotometrów kolorymetryczne metody oznaczania przy użyciu cylindrów Nesslera



Fot. 8. Cylinder miarowy [1]

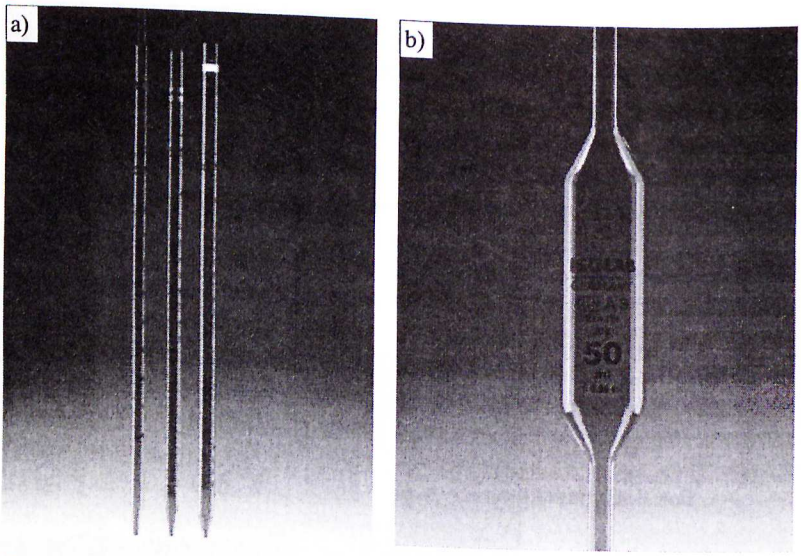


Fot. 9. Cylinder Nesslera [1]

i oceny wzrokowej są stosowane bardzo rzadko. Cylindry Nesslera nadal są jednak używane w taki sposób jak probówki lub naczynia reakcyjne.

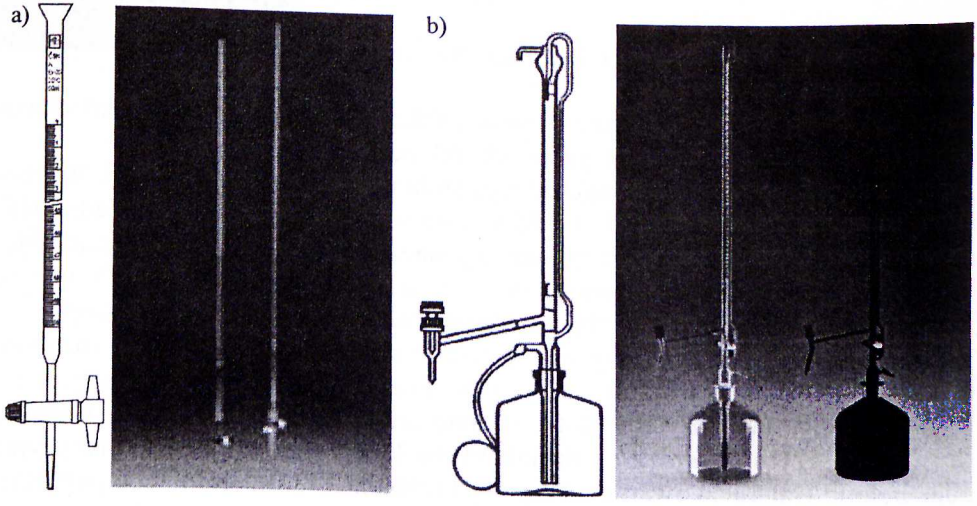
Pipeta – służy do szybkiego odmierzania niewielkich ilości cieczy. Wyróżnia się pipety wielomiarowe (z podziałką na ściance – fot. 10a) oraz jednomiarowe (z zarysowaniem kalibracyjnym wyznaczającym przypisaną pipecie objętość – fot. 10b). Pipety wielomiarowe posiadają skalę zaczynającą się u wylotu pipety, a kończącą się (posiadającą maksymalną wartość) na górnej jej części.

Biureta (fot. 11.) – służy do odmierzania niewielkich objętości roztworu o dokładnie znanym stężeniu, czyli tzw. miareczkowania. Skala zaczyna się u góry biurety, a kończy u wylotu. Biuretę umieszcza się na statywie i nalewa roztwór, po czym spuszcza aż do kreski, od której chce się zacząć precyzyjne odmierzanie (miareczkowanie). Przy posługiwaniu się biuretą trzeba pamiętać, że w wylocie cieczy nie powinny pozostawać bąbelki powietrza, gdyż wprowa-



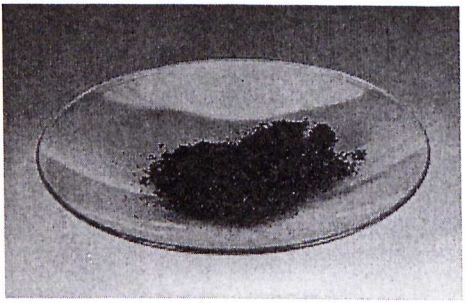
Fot. 10. Pipety wielomiarowe (a), pipeta jednomiarowa (b) [1]

dza to błąd miareczkowania. Podobnie należy zadbać o szczelność przylegania i prawidłowe funkcjonowanie kurka regulującego wypływ cieczy, gdyż często ma on tendencję do przeciekania. Do głównych typów biuret należą biurety z kranem szklanym lub teflonowym (fot. 11a). Istnieją jeszcze biurety automatyczne, zintegrowane z naczyniem – zasobnikiem cieczy, którą miareczkujemy (fot. 11b). Obsługa takich biuret jest o tyle prostsza, że napełnienie i miareczkowanie odbywa się w jednym cyklu i nie wymaga dodatkowych lejków i naczyń do uzupełniania cieczy.



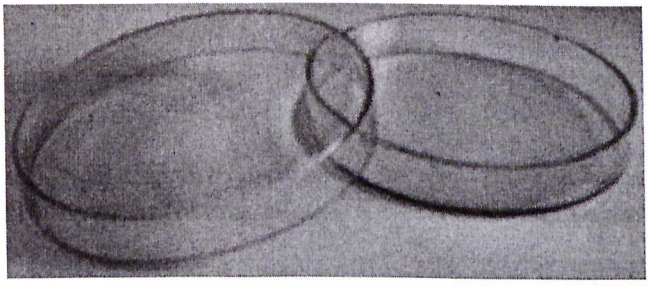
Fot. 11. Biurety z kranem szklanym lub teflonowym (a), biurety automatyczne (b) [1]

Szkiełko zegarkowe (fot. 12.) – służy do prowadzenia reakcji kroplowych w tle dowolnej barwy oraz do przykrywania naczyń (zlewek, krystalizatorów).



Fot. 12. Szkiełko zegarkowe [1]

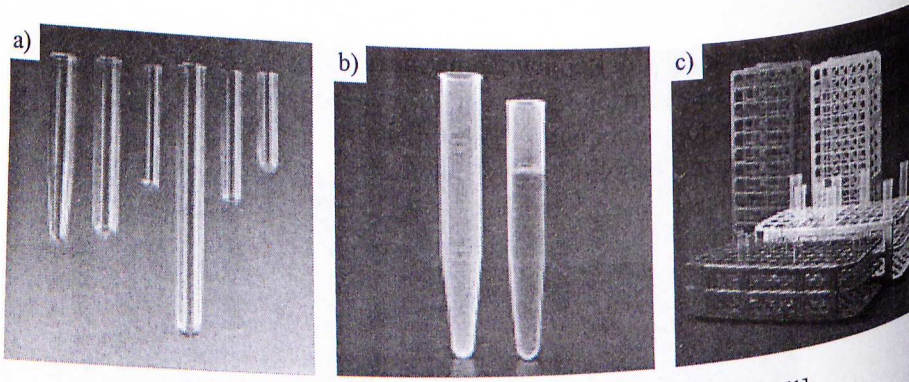
Szalka Petriego (fot. 13.) – cylindryczna podstawka o szerokim, płaskim dnie i niskich (w stosunku do średnicy) ścianach bocznych, wykonywana ze szkła lub przezroczystych tworzyw sztucznych. Pierwotnie stosowano ją jako naczynie do hodowli mikroorganizmów, obecnie jako sprzęt laboratoryjny ogólnego przeznaczenia, również w zastępstwie zlewek lub krystalizatorów.



Fot. 13. Szalki Petriego [1]

Probówka (fot. 14.) – szklane naczynie (fot. 14a), w którym przeprowadza się reakcje, ogrzewa niewielkie ilości cieczy lub ciał stałych. W pracy z nią musi się uważać, aby jej ujścia nie kierować w stronę osób przebywających w pracowni, gdyż może się zdarzyć, że ogrzewana w probówce ciecz zacznie wypryskiwać lub też zajdzie w niej niespodziewana reakcja. Podczas pracy należy zwrócić uwagę, czy probówki przez nas używane nie mają otworów w dnie, co może spowodować polanie eksperymentatora cieczami. Probówki nie należy także przegrzewać w płomieniu palnika (specyficzne drżenie probówki z cieczą, ogrzewanej nad palnikiem), gdyż może pęknąć. Probówek wirówkowych (fot. 14b) z dnem stożkowym nie należy w ogóle ogrzewać w płomieniu palnika. Stojak (fot. 14c) służy do przechowywania probówek, może być drewniany bądź plastikowy.

POLITECHNIKA RZESZOWSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Rzeszowie



Fot. 14. Probówki szklane (a), probówki stożkowe (b), stojaki na probówki (c) [1]

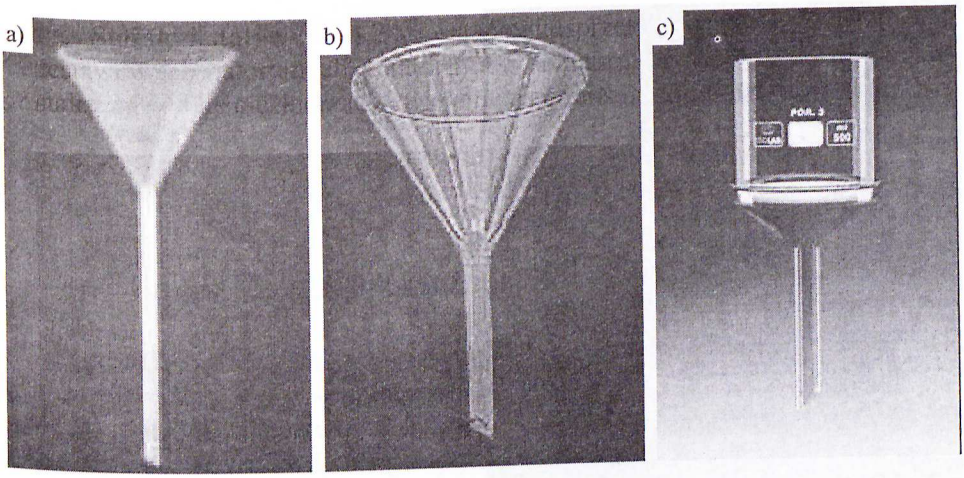
Naczynie wagowe (fot. 15.) – służy do odważania substancji (pomimo w lu zastępczych środków wykorzystywanych do tej operacji). Procedura ważer jest następująca: do zważonego naczynia wsypuje się ważoną substancję, czym wyznacza masę, a następnie przenosi substancję do naczynia docelowe i znowu waży naczynie wagowe (na jego ściankach zawsze zostają przyklejo ślady ważonej substancji). Z różnicy mas otrzymuje się dokładną masę ważo substancji (z dokładnością określoną czułością wagi).



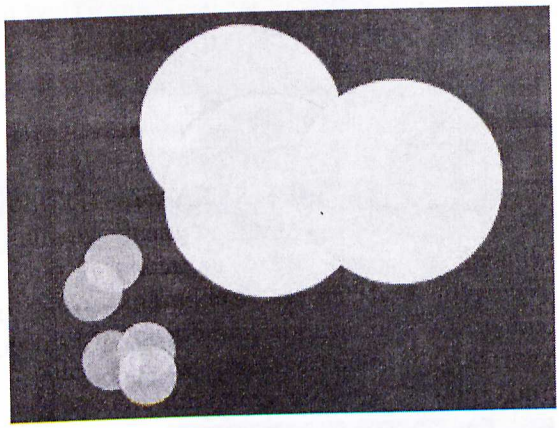
Fot. 15. Naczynie wagowe [1]

Lejek (fot. 16.) – służy do sączenia i wlewania cieczy do naczyń o wąski szyjkach (kolby miarowe, butelki, biurety). Stosuje się lejki analityczne, lej zwykłe, lejki z dnem porowatym, które stanowi porowata masa szklana o d kładnie dobranej wielkości porów:

- lejki analityczne posiadają wąski długi wylot, który służy zassaniu ciecz sączonej i przyspieszeniu sączenia (fot. 16a),
- lejki zwykłe charakteryzują się szerszym wylotem i służą podręczny pracom laboratoryjnym – sączeniu i przelewaniu (fot. 16b). Aby wyk rzystać taki lejek do sączenia, potrzebne są **sączki** (fot. 17.),
- lejki z dnem porowatym (nucze) nie wymagają sączków, a ich zadan spełnia szklana porowata masa wtopiona w światło przewodu sączen (fot. 16c).



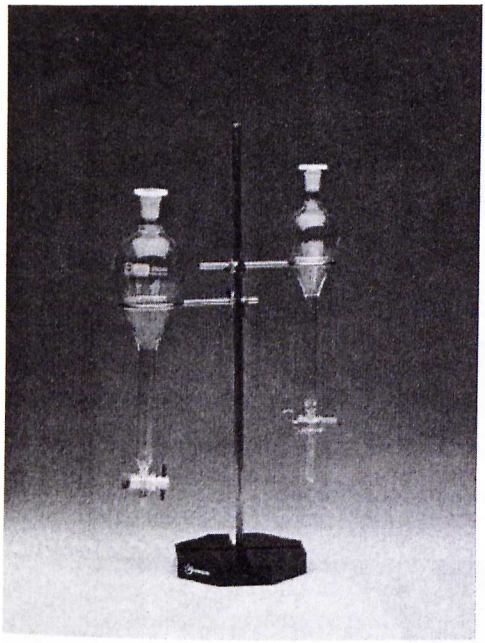
Fot. 16. Lejki: analityczny (a), zwykły (b), z dnem porowatym (c) [1]



Fot. 17. Sączki [1]

Rozdzielacz (fot. 18.) – służy do rozdzielania dwóch niemieszających się cieczy, np. przy prowadzeniu ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz. Przy korzystaniu z rozdzielaczy należy pamiętać, że dolną warstwę cieczy spuszcza się przez dolny spust, odkręcając kran, a górną frakcję odlewa się przez wylot górny. Należy także pilnować, by podczas wytrząsania cieczy odpowietrzać układ od czasu do czasu, otwierając kran, po uprzednim obróceniu rozdzielacza nóżką do góry lub przekręcając korek w położenie pokrycia się otworu wykonanego w korku i otworu lub szczeliny wykonanej w otworze wylotowym – górnym rozdzielacza (na regularne odpowietrzanie należy zwrócić szczególną uwagę, kiedy pracuje się z łatwo lotnymi rozpuszczalnikami, takimi jak eter dietylowy czy chlorek metylenu).

Łopatka (fot. 19.) – sprzęt porcelanowy służący do nabierania substancji ze słoików oraz przenoszenia ich do naczyń docelowych.



Fot. 18. Rozdzielacze [1]



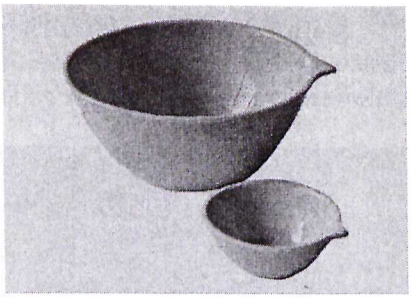
Fot. 19. Łopatka laboratoryjna [1]

Moździerz (fot. 20.) – służy do rozdrabniania niewielkich ilości substancji. W moździerzu uciera się za pomocą tłuczka. Należy jednak pamiętać, że nie wszystkie substancje są odporne na ucieranie i mogą rozkładać się wybuchowo.



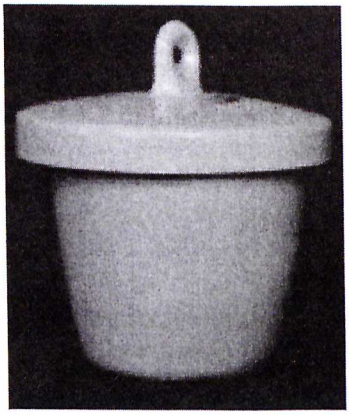
Fot. 20. Moździerz z tłuczkiem [1]

Parownica (fot. 21.) – jak sama nazwa wskazuje, służy do odparowywania cieczy.



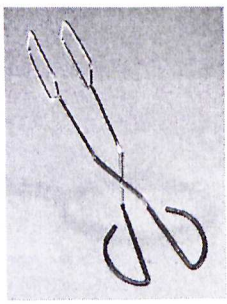
Fot. 21. Parownice porcelanowe [1]

Tygiel (fot. 22.) – służy do długotrwałej obróbki termicznej substancji w piecach, w których temperatura może dochodzić do 2000°C (w zależności od materiału, z jakiego wykonany jest tygiel). W pracy z tyglem należy pamiętać, że nie wolno wkładać wilgotnego tygla do gorącego pieca, a znajdujące się w nim substancje powinny być wstępnie osuszone w temperaturze około 120°C w celu pozbycia się wody niezwiązanej chemicznie (wilgotne tygle zawsze pękają). Przy wkładaniu i wyjmowaniu tygla z pieca należy używać długich szczypiec przeznaczonych do obsługi.



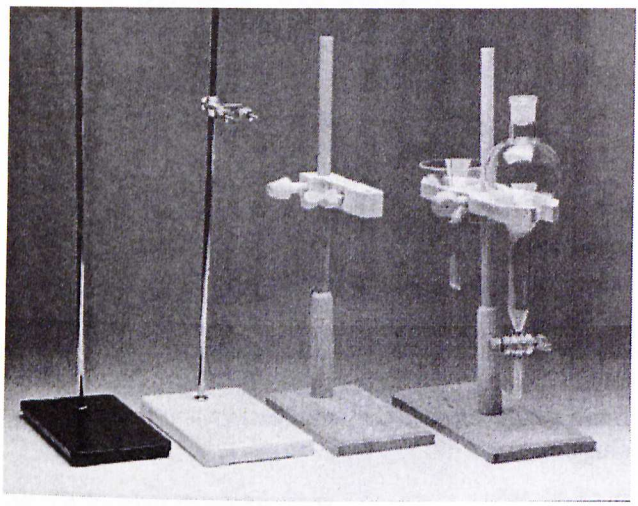
Fot. 22. Tygiel porcelanowy [1]

Szczypce laboratoryjne (fot. 23.) służą przenoszeniu tygli czy parownic, których nie można przenieść przez wzgląd na ich zbyt wysoką temperaturę.



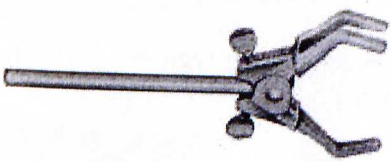
Fot. 23. Szczypce laboratoryjne [1]

Stojaki i statywy (fot. 24.) – stanowią sprzęt służący zamocowaniu całych zestawów laboratoryjnych. Składają się z prętu przymocowanego do podstawy stalowej, na tyle ciężkiej, aby zapewnić stabilność zmontowanych zestawów.

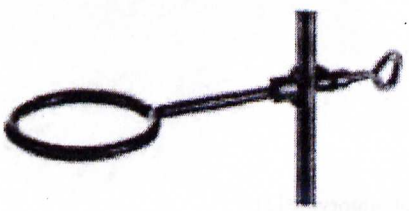


Fot. 24. Stojaki i statywy laboratoryjne [1]

Łapy (fot. 25.) i **kółka** (fot. 26.) – sprzęt metalowy mający bezpośredni kontakt ze szkłem. Łapy służą mocowaniu kolb czy chłodnic, kółka utrzymują na odpowiedniej wysokości lejki lub rozdzielacze. Dokręcając śrubę łapy, należy mieć na uwadze wytrzymałość mechaniczną szkła. Zamocowana kolba powinna dać się jeszcze w łapie obracać, lecz nie powinna z niej wypadać. Mocując sprzęt, należy także zaopatrzyć palce łapy w materiał zabezpieczający przed bezpośrednim kontaktem metalu ze szkłem. Zapobiegnie to powstawaniu naprężeń termicznych oraz zarysowań na szkle.

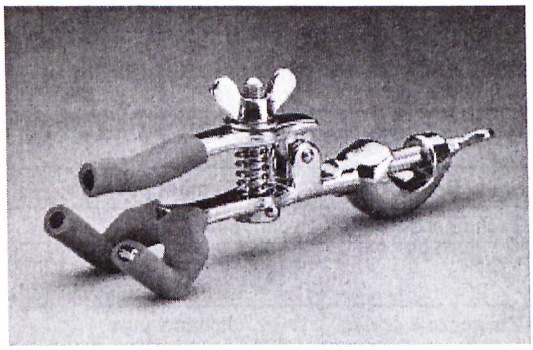


Fot. 25. Łapa laboratoryjna [1]



Fot. 26. Kółko laboratoryjne [1]

Łącznik (fot. 27.) – służy do przymocowania łap i kółek do statywów. Zapewnia sztywność i bezpieczeństwo połączenia. Łączniki są zbudowane z bloku metalowego posiadającego odpowiednie wyżłobienia, w których umieszczone są śruby mocujące. Od stanu technicznego tych śrub zależy bezpieczeństwo połączenia, należy zatem zwracać uwagę, czy gwinty nie są zerwane.



Fot. 27. Łącznik [1]

Eksykator (fot. 28.) – służy do zapewnienia bezwodnych warunków substancjom, które się przechowuje, studzi lub osusza. Wypełnienie eksykatora powinno zapewniać możliwie najmniejsze ciśnienie parcjalne pary wodnej wewnątrz. Ponieważ są to naczynia grubościenne, nie wolno ich ogrzewać.



Fot. 28. Eksykator [1]

1.3. Oznaczenia i bezpieczeństwo w postępowaniu z odczynnikami chemicznymi

1.3.1. Odczynniki stosowane w laboratorium

W laboratorium chemicznym w zależności od potrzeb wykorzystuje się odczynniki o różnym stopniu czystości. W tabeli 2. zestawiono stosowane oznaczenia poszczególnych klas odczynników chemicznych.

Tabela 2. Oznaczenia stosowane dla poszczególnych klas odczynników chemicznych

Rodzaj	Symbol pl/ang.	Opis
Techniczne	techn./pract.	przemysłowe produkty techniczne
Czyste	cz./pure	odczynniki wstępnie oczyszczone powszechnego stosowania
Chemicznie czyste	ch.cz./chemical pure	odczynniki o znacznym stopniu czystości, pozbawione atestu zanieczyszczeń
Czyste do analizy	cz.d.a/A.C.S.	odczynniki o stopniu czystości podobnym do odczynników ch.cz., posiadające atest zanieczyszczeń
Spektralnie czyste do specjalnych zastosowań	specjalnie czyste do.../special pure	odczynniki specjalnego zastosowania do oznaczeń śladowych w chromatografii, spektrometrii mas itp.

1.3.2. Symbole zagrożeń – piktogramy umieszczane na opakowaniach odczynników



Piktogram E – substancja wybuchowa



Piktogram O – substancja utleniająca



Piktogram F+ – substancja skrajnie łatwopalna

Piktogram F – substancja wysoce łatwopalna



Piktogram Xn – substancja szkodliwa

Piktogram Xi – substancja drażniąca



Piktogram T+ – substancja bardzo toksyczna

Piktogram T – substancja toksyczna



Piktogram C – substancja żrąca



Piktogram N – substancja niebezpieczna dla środowiska

1.3.3. Informacje o rodzaju niebezpieczeństwa, na jakie narażona jest osoba pracująca z odczynnikiem

R1 – możliwość wybuchu, gdy dany odczynnik jest suchy
R2 – ryzyko eksplozji podczas wstrząsania, zetknięcia z ogniem
R3 – wysokie ryzyko eksplozji podczas wstrząsania, zetknięcia z ogniem
R4 – tworzy łatwo wybuchowe związki metaliczne
R5 – podgrzewanie może wywołać wybuch
R6 – wybuchowe w połączeniu lub bez połączenia z powietrzem
R7 – może spowodować ogień
R8 – może spowodować ogień przy kontakcie z materiałami palnymi
R9 – wybuchowe w połączeniu z materiałami palnymi
R10 – łatwopalny
R11 – bardzo łatwopalny
R12 – wyjątkowo łatwopalny
R13 – szczególnie łatwopalny skroplony gaz
R14 – gwałtownie reaguje z wodą
R15 – w kontakcie z wodą wydziela łatwopalne gazy
R16 – wybuchowy w połączeniu z utleniaczami
R17 – samozapalny w powietrzu
R18 – tworzy wybuchową mieszankę z powietrzem
R19 – może tworzyć wybuchowe nadtlenki
R20 – niebezpieczny przy wdychaniu
R21 – niebezpieczny przy kontakcie ze skórą
R22 – niebezpieczny po połknięciu
R23 – trujący przy wdychaniu
R24 – trujący w kontakcie ze skórą

R25 – trujący przy połknięciu
R26 – szczególnie trujący przy wdychaniu
R27 – szczególnie trujący w kontakcie ze skórą
R28 – szczególnie trujący przy połykaniu
R29 – kontakt z wodą uwalnia trujący gaz
R30 – może stać się łatwopalny podczas użytku
R31 – kontakt z kwasami uwalnia toksyczny gaz
R32 – kontakt z kwasami uwalnia bardzo toksyczny gaz
R33 – niebezpieczny z powodu kumulowania się efektów toksycznych
R34 – powoduje oparzenia
R35 – powoduje ciężkie oparzenia
R36 – drażniący oczy
R37 – drażniący układ oddechowy
R38 – drażniący skórę
R39 – niebezpieczeństwo wystąpienia nieodwracalnych efektów
R40 – możliwe wystąpienie nieodwracalnych efektów
R41 – ryzyko ciężkiego uszkodzenia oczu
R42 – może powodować uczulenie przy wdychaniu
R43 – może powodować uczulenie przy kontakcie ze skórą
R44 – niebezpieczeństwo wybuchu podczas ogrzewania w zamkniętym pomieszczeniu
R45 – rakotwórczy
R46 – może powodować wady genetyczne
R47 – może powodować uszkodzenia płodu
R48 – przy dłuższym kontakcie powoduje ciężkie uszkodzenia zdrowia
R49 – rakotwórczy przy inhalacji
R50 – bardzo toksyczny dla organizmów żyjących w wodzie
R51 – toksyczny dla organizmów żyjących w wodzie
R52 – szkodliwy dla organizmów żyjących w wodzie
R53 – może wywoływać długo utrzymujące się szkodliwe zmiany w środowisku wodnym
R54 – toksyczny dla roślin
R55 – toksyczny dla zwierząt
R56 – toksyczny dla organizmów żyjących w glebie
R57 – toksyczny dla pszczół
R58 – niebezpieczny dla środowiska
R59 – niebezpieczny dla warstwy ozonowej
R60 – może zaburzać proces zapłodnienia

R61 – powoduje uszkodzenia u nienarodzonych dzieci
R62 – możliwe zagrożenia procesu zapłodnienia
R63 – może powodować uszkodzenia u nienarodzonych dzieci
R64 – może powodować uszkodzenia u dzieci karmionych piersią
R65 – może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia

1.3.4. Porady dotyczące bezpieczeństwa

S1 – przechowywać w zamknięciu
zastosowanie: substancje toksyczne
zakres stosowalności: substancje toksyczne używane przez ogół społeczeństwa

S2 – przechowywać poza zasięgiem dzieci
zastosowanie: wszystkie substancje niebezpieczne
zakres stosowalności: wszystkie niebezpieczne substancje, do których dostęp może mieć ogół społeczeństwa

S3 – przechowywać w chłodnym miejscu
zastosowanie: nadtlenki organiczne, substancje o temperaturze wrzenia poniżej 40°C
zakres stosowalności: nadtlenki organiczne, jeżeli nie obowiązuje zwrot S47, inne niebezpieczne substancje o temperaturze wrzenia poniżej 40°C

S4 – przechowywać z dala od pomieszczeń mieszkalnych
zastosowanie: substancje toksyczne
zakres stosowalności: substancje toksyczne, gdy istnieje ryzyko np. inhalacji

S5 – przechowywać pod wodą (innym rozpuszczalnikiem)
zastosowanie: substancje samorzutnie zapalne w stanie stałym
zakres stosowalności: np. sód, potas, biały fosfor

S6 – przechowywać pod gazem obojętnym
zastosowanie: substancje, które muszą być przechowywane w atmosferze gazu obojętnego
zakres stosowalności: związki metaloorganiczne rozkładające się w obecności powietrza

S7 – przechowywać opakowanie szczelnie zamknięte
zastosowanie: nadtlenki organiczne, substancje wydzielające toksyczne lub łatwopalne pary (np. w kontakcie z wilgocią), wysoko łatwopalne substancje stałe
zakres stosowalności: organiczne nadtlenki rozkładające się pod wpływem wilgoci

S8 – przechowywać opakowanie w suchym miejscu
zastosowanie: substancje gwałtownie reagujące z wodą, wydzielające toksyczne lub łatwopalne gazy
zakres stosowalności: zwykle ograniczony do rodzajów zastosowań wcześniej wymienionych

S9 – przechowywać opakowanie w dobrze wietrzonym miejscu
zastosowanie: nadtlenki organiczne, substancje lotne uwalniające toksyczne opary, łatwopalne ciecze i gazy
zakres stosowalności: substancje wcześniej wymienione

S12 – nie przechowywać pojemnika zaplombowanego
zastosowanie: substancje mogące uwalniać gazy, rozerwać pojemnik
zakres stosowalności: tylko w szczególnych przypadkach

S13 – przechowywać z dala od produktów spożywczych
zastosowanie: substancje toksyczne i szkodliwe
zakres stosowalności: substancje powszechnego użytku

S14 – przechowywać z dala od substancji łatwopalnych
zastosowanie: nadtlenki organiczne
zakres stosowalności: szczególne przypadki, substancje wcześniej wymienione

S15 – przechowywać z dala od źródeł ciepła
zastosowanie: substancje lotne, rozkładające się lub reagujące pod wpływem ciepła
zakres stosowalności: specjalne przypadki (monomery, substancje lotne)

S16 – przechowywać z dala od ognia
zastosowanie: łatwopalne ciecze i gazy
zakres stosowalności: substancje wcześniej wymienione

S17 – przechowywać z dala od substancji palnych
zastosowanie: substancje mogące tworzyć wybuchowe lub samozapalające się mieszaniny z substancjami palnymi
zakres stosowalności: szczególne przypadki

S18 – trzymać i otwierać ostrożnie pojemnik
zastosowanie: substancje zdolne wytworzyć nadciśnienie w pojemniku i tworzące wybuchowe nadtlenki
zakres stosowalności: szczególne przypadki, gdy występuje zagrożenie dla oczu

S20 – podczas używania nie jeść i nie pić
zastosowanie: substancje toksyczne i żrące
zakres stosowalności: specjalne substancje (związki arsenu, fluorooctany)

S21 – podczas używania nie palić tytoniu
zastosowanie: substancje tworzące toksyczne produkty podczas spalania
zakres stosowalności: np. chlorowcopochodne

S22 – nie wdychać pyłu
zastosowanie: niebezpieczne substancje w stanie stałym
zakres stosowalności: substancje stałe, które mogą zostać wchłonięte przez inhalację

S23 – nie wdychać oparów
zastosowanie: wszystkie niebezpieczne substancje ciekłe lub gazowe
zakres stosowalności: gdy istnieje niebezpieczeństwo związane z wdychaniem substancji, zalecane w przypadku substancji w formie aerozoli

S24 – unikać kontaktu ze skórą
zastosowanie: wszystkie substancje niebezpieczne (trujące, drażniące)
zakres stosowalności: zagrożenie związane z kontaktem ze skórą, substancje mogące wywołać uczulenia

S25 – unikać kontaktu z oczami
zastosowanie: substancje drażniące lub żrące
zakres stosowalności: gdy substancja wywołuje oparzenia, działa drażniąco na oczy i błony śluzowe

S26 – w przypadku kontaktu z oczami przemyć wodą i skonsultować się z lekarzem
zastosowanie: substancje drażniące lub żrące
zakres stosowalności: gdy istnieje ryzyko poważnego uszkodzenia oczu, substancje żrące

S27 – natychmiast zdjąć zabrudzoną odzież
zastosowanie: substancje toksyczne, żrące, nadtlenki
zakres stosowalności: zalecane w przypadku substancji toksycznych łatwo absorbowanych przez skórę i substancji żrących

S28 – przemyć dużą ilością wody (lub innego rozpuszczalnika) po kontakcie ze skórą
zastosowanie: substancje toksyczne, żrące
zakres stosowalności: szczególnie gdy woda nie jest najbardziej właściwym płynem przemywającym

S29 – nie wylewać do zlewu
zastosowanie: ciecze wysoko łatwopalne
zakres stosowalności: ciecze łatwopalne niemieszające się z wodą

S30 – nie dodawać wody
zastosowanie: substancje gwałtownie reagujące z wodą
zakres stosowalności: bezwodniki kwasowe

S33 – przeciwdziałać wyładowaniom elektrostatycznym
zastosowanie: substancje wysoko łatwopalne
zakres stosowalności: substancje nieabsorbujące wilgoci

S34 – unikać wstrząsów i uderzeń
zastosowanie: substancje wybuchowe
zakres stosowalności: substancje mogące gwałtownie reagować na skutek uderzenia

S35 – dzielić ostrożnie
zastosowanie: substancje wybuchowe, toksyczne
zakres stosowalności: zalecane w przypadku substancji wybuchowych

S36 – nosić odpowiednią odzież ochronną
zastosowanie: substancje żrące, toksyczne
zakres stosowalności: substancje toksyczne łatwo wchłaniane przez skórę, mogące wywołać zagrożenie dla zdrowia przy przewlekłym kontakcie

S37 – nosić rękawice ochronne
zastosowanie: substancje żrące, toksyczne, organiczne nadtlenki
zakres stosowalności: substancje drażniące, łatwo wchłaniane przez skórę, nadtlenki organiczne

S38 – w przypadku niewystarczającej wentylacji nosić maskę przeciwgazową
zastosowanie: substancje toksyczne
zakres stosowalności: zwykle ograniczony do specjalnych przypadków

S39 – zabezpieczyć oczy/twarz
zastosowanie: substancje toksyczne, żrące, drażniące
zakres stosowalności: zwykle ograniczony do przypadków substancji toksycznych, gdy istnieje ryzyko popryskania

S40 – umyć podłogę i wszystkie przedmioty, które miały kontakt z tą substancją
zastosowanie: substancje niebezpieczne
zakres stosowalności: zwykle z wyszczególnieniem środka czyszczącego, w przypadku gdy woda nie jest wskazana

S41 – w przypadku pożaru nie wdychać dymów
zastosowanie: substancje uwalniające toksyczne gazy podczas spalania
zakres stosowalności: zwykle ograniczony do specjalnych przypadków

S42 – przy rozpylaniu nosić maskę gazową
zastosowanie: substancje przeznaczone do rozpylania, jednak niebezpieczne przy wdychaniu
zakres stosowalności: zwykle ograniczony do specjalnych przypadków (przemysł, rolnictwo)

S43 – w przypadku zapalenia użyć wody
zastosowanie: substancje palne
zakres stosowalności: substancje niemieszające się z wodą lub z nią reagujące

S44 – skontaktować się z lekarzem w przypadku złego samopoczucia
zastosowanie: substancje toksyczne
zakres stosowalności: zwykle ograniczone do specjalnych przypadków (gdy istnieje ryzyko trwałej utraty zdrowia)

S45 – w razie wypadku skontaktować się natychmiast z lekarzem
zastosowanie: substancje toksyczne
zakres stosowalności: substancje bardzo toksyczne

S46 – po połknięciu natychmiast kontaktować się z lekarzem, pokazać etykietę i opakowanie
zastosowanie: wszystkie substancje niebezpieczne
zakres stosowalności: dla wszystkich substancji niebezpiecznych, szczególnie gdy istnieje ryzyko połknięcia przez dzieci

S47 – przechowywać w temperaturze nieprzekraczającej ... stopni Celsjusza
zastosowanie: substancje nietrwałe termicznie
zakres stosowalności: zwykle ograniczony (np. nadtlenki organiczne, substancje niskowrzące)

S48 – trzymać wilgotne
zastosowanie: substancje, które po wyschnięciu stają się wybuchowe, wrażliwe na iskrzenie
zakres stosowalności: zastosowania przemysłowe

S49 – przechowywać tylko w oryginalnym pojemniku
zastosowanie: substancje wrażliwe na rozkład katalityczny
zakres stosowalności: substancje wcześniej wymienione

S50 – nie mieszać z ...
zastosowanie: substancje mogące gwałtownie reagować z ..., uwalniać toksyczne gazy
zakres stosowalności: nadtlenki, substancje wcześniej wymienione

S51 – używać tylko w dobrze wentylowanych miejscach
zastosowanie: substancje mogące stanowić zagrożenie przy wdychaniu, wydzielające łatwopalne pary
zakres stosowalności: zalecane, gdy niemożliwe jest stosowanie zaleceń zgodnych z S38, gdy substancje są ogólnodostępne

S52 – nie od użytku wewnętrznego lub na dużych powierzchniach
zastosowanie: lotne substancje szkodliwe i toksyczne
zakres stosowalności: gdy możliwe jest działanie toksyczne przy dłuższym wchłanianiu

S53 – unikać kontaktu z substancją, zapoznać się ze specjalistyczną instrukcją w tym zakresie
zastosowanie: kancerogeny, mutageny, substancje teratogenne
zakres stosowalności: gdy kontakt może być przyczyną uszkodzeń genetycznych, może być przyczyną raka

S56 – odpady i pojemnik muszą być oddane do odpowiedniego punktu utylizacji
zastosowanie: zalecane w przypadku substancji toksycznych, mogących spowodować długotrwałe zmiany w środowisku
zakres stosowalności: substancje wcześniej wymienione

S57 – wykorzystać właściwy pojemnik, by uniknąć skażenia środowiska
zastosowanie: zalecane w przypadku substancji toksycznych dla organizmów wodnych
zakres stosowalności: substancje szkodliwe dla fauny, flory, mikroorganizmów

S58 – odpady traktować jako ryzykowne
zastosowanie: odpady ryzykowne, postępować według instrukcji
zakres stosowalności: odpady, które nie powinny być utylizowane w klasyczny sposób

S59 – zastosować się do wskazówek producenta odnośnie do wtórnego wykorzystania
zastosowanie: substancje niebezpieczne dla środowiska
zakres stosowalności: odpady szkodliwe dla warstwy ozonowej, fauny, flory, mikroorganizmów, pszczół, mogące powodować zmiany w środowisku

S60 – odpady substancji i pojemniki muszą być składowane jako substancje niebezpieczne
zastosowanie: gdy możliwe jest wywołanie długotrwałych szkodliwych zmian w środowisku
zakres stosowalności: substancje toksyczne, niebezpieczne dla środowiska

S61 – unikać bezpośredniego wydalania do środowiska, postępować zgodnie z właściwą instrukcją
zastosowanie: substancje niebezpieczne dla środowiska
zakres stosowalności: wszystkie substancje stanowiące zagrożenie dla środowiska, którym nie przypisano zwrotów S56-S60

S62 – jeśli substancja została spożyta, nie powodować wymiotów, natychmiast skontaktować się z lekarzem
zastosowanie: substancje i mieszaniny w stanie płynnym, zawierające węglowodory alifatyczne i alicykliczne lub aromatyczne w ilości powyżej 10%
zakres stosowalności: substancje wcześniej wymienione (zwłaszcza w przemyśle

1.3.5. Oznaczenia stosowane w opisach toksyczności substancji chemicznych

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie substancji. Są to średnie ważone, których oddziaływanie na obsługę w ciągu pełnego dnia pracy, przez okres działalności zawodowej, nie powoduje ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika oraz jego potomstwa.

NDSCh – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe substancji, obliczone jako wartości średnie. Nie mogą wywoływać ujemnych zmian w stanie zdrowia pracowników oraz ich potomstwa, jeżeli utrzymują się w środowisku pracy nie dłużej niż 30 min w czasie dnia pracy.

LC50 – stężenie śmiertelne medialne. Jest uzyskanym statystycznie w wyniku badań na zwierzętach stężeniem substancji, które może spowodować w czasie narażenia lub w ustalonym czasie po narażeniu śmierć 50% narażonej populacji.

LD50 – dawka śmiertelna medialna. Jest uzyskaną statystycznie w wyniku badań na zwierzętach pojedynczą dawką substancji, która może powodować śmierć 50% narażonej populacji.

TD – dawka toksyczna. Jest to ilość substancji, która po wchłonięciu do organizmu wywołuje objawy zatrucia oraz odwracalne zaburzenia czynnościowe.

TC – stężenie toksyczne. Jest to stężenie substancji, które po ekspozycji organizmu w określonych warunkach wywołuje efekt toksyczny.

1.4. Postępowanie z odpadami powstałymi w laboratorium chemicznym

1.4.1. Odpady chemiczne

Przez pojęcie odpadów chemicznych rozumie się w przypadku laboratoriów dydaktycznych:

- pozostałości poreakcyjne,
- substancje pobrane do analiz,
- próbki po wykonaniu analiz,
- materiały odpadowe powstałe w wyniku prób laboratoryjnych i technologicznych,
- zużyte i zbędne rozpuszczalniki.

1.4.2. Rodzaje odpadów chemicznych i ich oznakowanie

Ze względu na skład i stan skupienia odpady chemiczne dzieli się na następujące klasy:

O – organiczne, ciekłe, bez fluorowców,
F – organiczne, ciekłe, zawierające fluorowce,
P – palne, stałe,
N – niepalne, stałe,
S – roztwory soli, pH = 6-8,
TN – bardzo toksyczne, niepalne,
TP – bardzo toksyczne, palne,
R – rtęć i związki rtęci,
RO – dające się regenerować rozpuszczalniki organiczne (minimum 80% rozpuszczalnika w odpadach),
X – niezidentyfikowane.

Zaklasyfikowanie do wybranej klasy determinuje sposób postępowania i przechowywania odpadów, który jest ściśle określony.

Odpady z grup O i F

Odpady ciekłe należące do grup O (organiczne bez fluorowców), F (organiczne z fluorowcami) powinny być zbierane osobno w opakowaniach o pojemności 10 dm^3 wykonanych z HDPE. Pojemniki muszą mieć atest świadczący o ich zdolności do przechowywania i przewożenia w nich agresywnych produktów chemicznych. Każdy z pojemników musi posiadać czytelną etykietę z opisem składu odpadów. Pojemniki po wypełnieniu do 90% ich objętości należy przekazać do utylizacji, wraz z informacją o przybliżonym składzie ich zawartości. Opis składu odpadów musi się znajdować na etykiecie opakowania. Odpady typu O nie mogą zawierać więcej niż 3% fluorowców (łącznie). W odpadach

typu F mogą się znajdować związki organiczne niezawierające fluorowców. Podział ten wynika z tego, że substancje chemiczne zawierające fluorowce (o ile nie są odzyskiwane z odpadów) powinny być spalane oddzielnie, bowiem w trakcie ich spalania w niewłaściwych warunkach powstają niezwykle toksyczne dioksyny. O przynależności mieszaniny do typu F decyduje całkowita zawartość fluorowców wyższa niż 3%. Odpady zawierające poniżej 3% fluorowców mogą zostać zaliczone do grupy O. Pewną odmianę wcześniej opisanych odpadów chemicznych stanowią rozpuszczalniki o zawartości co najmniej 80% jednego rozpuszczalnika. Zalecane jest ich odrębne zbieranie w grupie RO. Takie mieszaniny nadają się do ewentualnego recyklingu i odzyskania odpowiedniego rozpuszczalnika.

Odpady z grup P i N

Każdy odpad stały należący do grup P (stałe palne) lub N (stałe niepalne) pakuje się oddzielnie w worek foliowy z polietylenu lub w oryginalne nietłukące się opakowania producenta, zaopatruje w trwały opis składu i gromadzi w pojemnikach z HDPE lub PP z szerokimi wlotami, przy czym każdy rodzaj odpadów gromadzi się w oddzielnym pojemniku.

Odpady z grup TN i TP

Odpady T zawierające toksyczne substancje organiczne, jak i nieorganiczne przed wprowadzeniem do pojemników zbiorczych z odpadami powinny być chemicznie dezaktywowane. Dezaktywację należy przeprowadzać z największą ostrożnością, zgodnie z zasadami zawartymi w instrukcji z „Karty charakterystyki substancji chemicznej". Zaniedbanie obowiązku dezaktywacji może spowodować niebezpieczne dla zdrowia, a nawet życia, wypadki zarówno w laboratorium, w którym takie odpady powstały i są czasowo przechowywane, jak i w drodze dalszego postępowania, zmierzającego do utylizacji i eliminacji odpadów. W wyjątkowych przypadkach, gdy toksycznych substancji organicznych czy nieorganicznych nie można dezaktywować, gromadzi się je w oddzielnych pojemnikach. Odpady zawierające takie substancje należy umieścić w szczelnym i nietłukącym się opakowaniu, zaopatrzyć w wyraźny opis składu, czasowo przechować w pojemnikach oznaczonych jako TP lub TN w miejscu niedostępnym dla osób postronnych, a następnie przekazać do utylizacji.

Odpady z grupy S

Są to roztwory soli nieorganicznych, zawierające jony metali ciężkich. Zlewki odpadów typu S powinny być systematycznie kontrolowane pod względem kwasowości. Należy je neutralizować tak, aby pH mieściło się w zakresie 6-8. Z roztworów zawierających jony metali ciężkich należy wytrącić wodorotlenki lub siarczki tych metali. Nierozpuszczalne osady trzeba oddzielić od roztworu przez dekantację lub odsączyć, zapakować w worki polietylenowe, umieścić w szczelnym i nietłukącym się opakowaniu, zaopatrzyć w trwały opis skła-

du, czasowo przechować w pojemnikach oznaczonych TN i przekazać do utylizacji.

Odpady z grupy R

Odpady chemiczne zawierające rtęć należą do szczególnie toksycznych i niebezpiecznych dla środowiska naturalnego, dlatego stanowią odrębną grupę. Odpady te gromadzi się w osobnych pojemnikach i oznacza symbolem R. Zużytą rtęć metaliczną pochodzącą z nieużytecznej aparatury, rozbitych termometrów, manometrów lub innych aparatów należy starannie zgromadzić, oddzielić od zanieczyszczeń mechanicznych, umieścić w szczelnym, bezpiecznym opakowaniu i przekazać do utylizacji. Nie należy przechowywać jej dłużej w pomieszczeniach laboratoryjnych, istnieje bowiem ryzyko inhalacji par rtęci, które są toksyczne. Rozlaną rtęć należy bardzo starannie zebrać i postąpić z nią tak jak z rtęcią pochodzącą ze zużytej aparatury. Pozostałe resztki rtęci należy zestalić, amalgamując cynkiem, poddając reakcji z siarką lub absorbując przy użyciu specjalnych firmowych preparatów (np. Chemisorb Hg firmy Merck), zapakować w worki polietylenowe, czasowo przechować w pojemnikach oznaczonych etykietą R i przekazać do utylizacji. Roztwory zawierające sole rtęci, takie jak octan lub chlorek, należy pozbawić zawartości jonów rtęci przez związanie jej na żywicy jonowymiennej. Bardzo rozcieńczone roztwory wodne zawierające jony rtęci można pozbawić zawartości tych jonów przez redukcję w kolumnie wypełnionej pyłem żelaza do rtęci metalicznej.

Odpady z grupy X

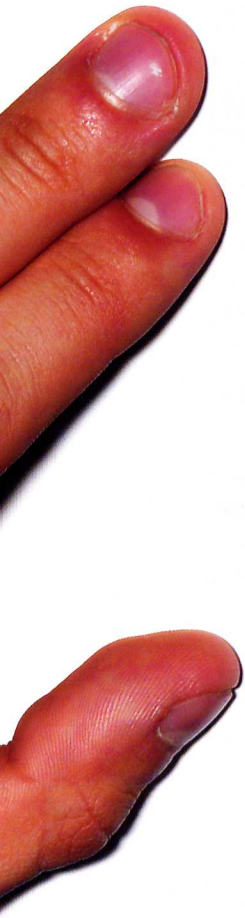
Z niezidentyfikowanymi odpadami chemicznymi należy postępować z najwyższą ostrożnością. Substancję taką traktuje się jako potencjalny odpad toksyczny, łatwopalny, wybuchowy, rakotwórczy i mutagenny. Jeżeli nie istnieje taka konieczność oraz brakuje przesłanek umożliwiających oznaczenie składu odpadu, nie należy wykonywać analizy chemicznej umożliwiającej identyfikację i zakwalifikowanie odpadu do innych klas. Niezidentyfikowaną substancję wraz z oryginalnym opakowaniem należy umieścić w osobnym, szczelnym pojemniku HDPE z szerokim wlotem i jak najszybciej przekazać do utylizacji.

1.4.3. Bezpośrednia utylizacja odpadów

Niezależnie od kategorii i formy odpadu istnieje niewielka liczba związków chemicznych, które nie szkodzą środowisku naturalnemu i mogą zostać usunięte razem z odpadami komunalnymi w postaci stałej lub wprowadzone do systemu kanalizacyjnego w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych, o ile ich ilość nie przekracza jednorazowo 100 g. Listę tych związków zestawiono w tab. 3.

Tabela 3. Zestawienie odpadów chemicznych, które mogą podlegać utylizacji bezpośredniej

Rodzaj związku chemicznego	**Kation**
Aminokwasy i ich sole	Na, K, Mg, Ca
Borany	Na, K, Mg, Ca
Bromki	Na, K
Chlorki	Na, K, Mg, Ca
Cukry	–
Fluorki	Ca
Fosforany	Na, K, Mg, Ca, NH_4^+
Jodki	Na, K
Krzemiany	Na, K, Mg, Ca
Octany	Ca, Na, K, NH_4^+
Siarczany	Na, K, Mg, Ca, NH_4^+
Tlenki	B, Mg, Ca, Al, Si, Fe
Węglany	Na, K, Ca, NH_4^+
Wodorowęglany	Na, K, Mg, Ca NH_4^+



2. PODSTAWY KLASYCZNEJ ANALIZY CHEMICZNEJ

2.1. Analiza wagowa

2.1.1. Wstęp

Analiza wagowa (inaczej analiza grawimetryczna) jest to chemiczna, ilościowa technika analityczna, w której masa badanej substancji jest wyznaczana po jej przeprowadzeniu w trudno rozpuszczalny związek chemiczny. Wydzielanie tej substancji jako trudno rozpuszczalnego związku sprowadza się do jego wytrącenia za pomocą odpowiedniego odczynnika. Osad po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu lub prażeniu należy zważyć. Przykładem takiej metody jest oznaczanie siarczanów (VI) przy użyciu chlorku baru (II):

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

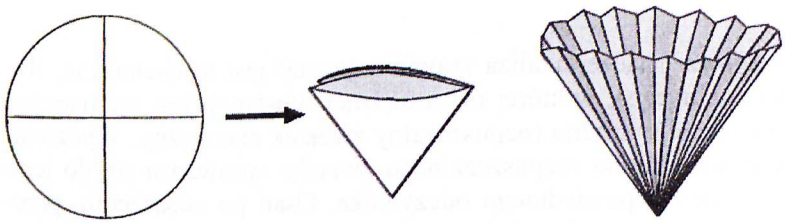
Inną metodą ilościowego oznaczenia badanej substancji jest usunięcie z próbki albo oznaczanej substancji, albo rozpuszczalnika. W tym przypadku wynik oznaczenia stanowi ubytek masy badanej próbki na skutek działania wysokiej temperatury (suszenie, prażenie). Konieczne jest zatem dwukrotne ważenie próbki – przed i po obróbce termicznej. Ta grupa metod ma szerokie zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska w trakcie analiz wskaźników ogólnych, takich jak zawiesina ogólna czy substancje rozpuszczone. Jeszcze inną odmianą metod analizy wagowej jest ważenie masy pierwiastka chemicznego wydzielonego z analizowanej próbki w wyniku reakcji elektrodowej.

Metody wagowe są zazwyczaj dokładne, z błędem względnym na poziomie 0,1%. Wadą jest długi czas analizy (rzędu kilku godzin) oraz stosunkowo mała czułość, która jest tym mniejsza, im mniejszy jest udział badanego składnika w badanej próbce. Zatem metody wagowe stosuje się dla tzw. makroskładników, czyli składników występujących w próbce w większych ilościach.

Osad uzyskany w trakcie analizy wagowej musi być trudno rozpuszczalny. Jego rozpuszczalność nie powinna być większa niż 10^{-5} mol · dm^{-3}. Rozpuszczalność trudno rozpuszczalnych związków można obniżyć, stosując odpowiedni nadmiar odczynnika wytrącającego. Osad musi mieć stały, ściśle określony skład chemiczny, o znanej procentowej zawartości oznaczanego składnika. Zmiany, jakim ulega on w trakcie suszenia lub prażenia, powinny przebiegać ilościowo. Osad zarówno krystaliczny, jak i bezpostaciowy powinien mieć postać umożliwiającą szybkie i łatwe sączenie oraz przemycie.

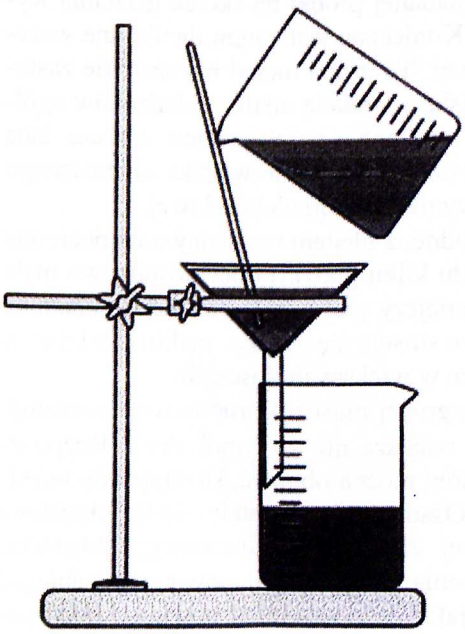
2.1.2. Sączenie

Sączenie polega na przelewaniu niejednorodnej mieszaniny (cieczy i ciała stałego) przez sączek umiejscowiony na lejku. W tego typu analizach najczęściej stosuje się lejek stożkowy z sączkiem umieszczonym wewnątrz tak, by przylegał do ścianek lejka. W przypadku konieczności przyspieszenia czynności sączenia w lejku można sporządzić sączek fałdowany (rys. 1.). Najczęściej wykorzystywane są sączki bibułowe o różnej porowatości, co wpływa na szybkość sączenia oraz selektywność metody względem osadów o różnej średnicy cząstek. Wyróżnia się sączki twarde (gęste), średnie i miękkie (rzadkie).



Rys. 1. Sposób wykonania sączka fałdowanego

Mieszaninę sączoną należy dozować powoli, lejąc ją po bagietce szklanej na ściankę lejka (rys. 2.). W trakcie sączenia ciało stałe pozostaje na sączku, a klarowna ciecz (przesącz) grawitacyjnie spływa do zlewki znajdującej się pod



Rys. 2. Prawidłowy przebieg sączenia

lejkiem. Sączek powinien szczelnie przylegać do ścianek lejka i nie wystawać poza jego krawędzie. Nóżka lejka powinna lekko dotykać ścianki dolnej zlewki, jednak tak, by nie dotykać przesączu.

W niektórych przypadkach, kiedy sączony osad jest bardzo drobny lub stosowana metoda analityczna tego wymaga, stosuje się sączki wykonane z materiałów mineralnych – włókno szklane. Wówczas proces sączenia musi zostać wymuszony ciśnieniowo przez podciśnienie w odbieralniku. Wykorzystywane są wówczas lejki płaskodenne, sączek zaś przycięty do średnicy lejka jest kładziony na jego dnie. Po wyczerpaniu sączonej mieszaniny opróżnione naczynie należy przepłukać niewielką ilością wody o odpowiedniej czystości, tak aby całość analizowanej mieszaniny przenieść na sączek. Dodatkowo osad zebrany na sączku należy przemyć wodą destylowaną z tryskawki.

2.1.3. Obróbka termiczna

Po odsączeniu i przemyciu sączek należy delikatnie umieścić w odpowiednim naczyniu – w przypadku metod analitycznych wymagających prażenia w uprzednio wyprażonym do stałej masy tyglu porcelanowym lub platynowym, natomiast w przypadku metod wymagających suszenia na wysuszonej do stałej masy szalce Petriego, szkiełku zegarkowym lub w krystalizatorze. Proces prażenia próbki polega na umieszczeniu tygielka z zawartością w piecu muflowym rozgrzanym do odpowiedniej temperatury lub poddaniu go działaniu płomienia palnika gazowego lub spirytusowego. W tych warunkach następuje całkowite spalenie sączka bibułowego. Prażenie jest prowadzone do momentu uzyskania stałej masy tygielka z zawartością. Po uzyskaniu stałej masy tygielek umieszcza się w eksykatorze celem wystudzenia do temperatury pokojowej.

Próbki wymagające po sączeniu jedynie suszenia umieszcza się w suszarkach rozgrzanych do temperatury nieznacznie powyżej 100°C i suszy do stałej masy. W przypadku suszenia próbek, w których oznacza się związki organiczne, aby uniknąć rozłożenia się tej materii w temperaturze wrzenia wody, proces suszenia prowadzi się nieco dłużej w temperaturze 50-60°C. Po uzyskaniu stałej masy naczynie z próbką należy umieścić w eksykatorze celem wystudzenia do temperatury pokojowej.

2.1.4. Ważenie

Ważenie powinno się odbywać na wagach analitycznych, które są odpowiednio skalibrowane. Czułość wag analitycznych to najczęściej 0,1 mg. Należy pamiętać, że w momencie rozpoczęcia ważenia licznik wagi powinien wskazywać dokładnie 0,0000 g (fot. 29.). W przeciwnym przypadku należy wagę wytarować.



Fot. 29. Waga analityczna

ĆWICZENIE 1.
Oznaczenie siarczanów(VI) metodą wagową

Siarczany(VI) są solami i estrami kwasu siarkowego(VI). Stanowią składnik materiałów powszechnie stosowanych w przemyśle chemicznym, papierniczym, farbiarskim. Są także składnikami nawozów sztucznych. Większość siarczanów(VI) rozpuszcza się w wodzie, z tego też powodu występują w środowisku wodnym w szerokim zakresie stężeń od kilku do kilku tysięcy $mg \cdot dm^{-3}$. Przechodzą one do wód powierzchniowych z gleby, pokładów geologicznych, są także odprowadzane ze ściekami przemysłowymi, np. z fabryk kwasu siarkowego, sztucznego włókna wiskozowego, farbiarni. Duże zawartości siarczanów(VI) mogą się znajdować w wodach kopalnianych, wskutek zachodzących tam procesów rozkładu pirytów (FeS_2). Piryty w obecności wody, tlenu lub azotanów(V) ulegają rozkładowi do siarczanu(VI), żelaza(II) i kwasu siarkowego(VI). Powstały kwas siarkowy(VI) działa rozpuszczająco na złoża naturalne, dając odpowiednie siarczany(VI). W wodach mogą one być także produktem utlenienia siarczków powstałych z rozkładu białek i aminokwasów zawierających siarkę.

Do oznaczania siarczanów(VI) w wodach i ściekach stosuje się cztery metody:

- wagową,
- miareczkową,
- nefelometryczną,
- chromatografii jonowej.

Poza ostatnią z wymienionych, wszystkie wykorzystują słabą rozpuszczalność siarczanów(VI) w postaci soli baru(II). Metodę wagową stosuje się dla stężeń SO_4^{2-} wyższych niż 10 mg · dm^{-3}, miareczkową powyżej 2 mg · dm^{-3}, nefelometryczną zaś poniżej 10 mg · dm^{-3}.

Metoda wagowa oznaczania siarczanów(VI) polega na strąceniu ich na gorąco roztworem $BaCl_2$. Powstały osad $BaSO_4$ należy osuszyć i wyprażyć. W oznaczeniu przeszkadzają obecne w roztworze krzemiany, azotany(V), siarczany(IV) i siarczki oraz zawiesina, którą można usunąć przez odsączenie próbki. Opisana metoda jest oparta na normie PN-ISO 9280:2002.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

zlewka o poj. 200 cm^3
pipeta o poj. 10 cm^3
łaźnia wodna
kuchenka elektryczna
piec muflowy
bagietka szklana
tygiel porcelanowy
statyw do sączenia
waga analityczna
eksykator

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

$BaCl_2$ – roztwór 10%
oranż metylowy
HCl – roztwór 2 M
woda destylowana
sączek ilościowy (twardy)
lejek ilościowy

1. Do wysokiej zlewki odmierzyć 100 cm^3 badanej wody, dodać 2-3 krople oranżu metylowego i używając pipety, zakwasić 2 M roztworem HCl do pojawienia się czerwonego zabarwienia. Próbkę ogrzać do wrzenia na łaźni wodnej.
2. Za pomocą pipety dodawać powoli, ciągle mieszając bagietką, 10 cm^3 10% roztworu chlorku baru $BaCl_2$.
3. Roztwór z wytrąconym osadem $BaSO_4$ umieścić na gorącej łaźni wodnej do czasu całkowitego opadnięcia osadu. Następnie osad przenieść ilościowo na twardy sączek i przemyć na sączku około 50 cm^3 gorącej wody destylowanej.
4. Tygiel porcelanowy wyprażyć w piecu muflowym w temperaturze 800°C do stałej masy (około 30 min) i po ostudzeniu w eksykatorze zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do ±0,001 g.
5. Sączek z osadem złożyć i umieścić w zważonym porcelanowym tyglu. Następnie, umieszczając tygiel na kuchence elektrycznej pod dygestorium, spalić ostrożnie sączek.
6. Tygiel z zawartością wyprażyć do stałej masy (około 30 min) w piecu muflowym w temperaturze 800°C.
7. Ostudzony w eksykatorze tygiel zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do ±0,001 g.

Obliczanie wyników

Zawartość siarczanów(VI) obliczyć na podstawie wzorów:

$$m = m_2 - m_1,$$

$$X_{SO_4^{2-}} = \frac{(m \cdot 0{,}4116) \cdot 1000}{V},$$

gdzie: $X_{SO_4^{2-}}$ – stężenie siarczanów(VI) [mg · dm^{-3}],

m – masa siarczanu(VI) baru [g],

m_1 – masa wyprażonego pustego tygla [g],

m_2 – masa wyprażonego tygla z próbką [g],

0,4116 – mnożnik analityczny (stosunek mas molowych jonu siarczanowego(VI) i siarczanu(VI) baru),

V – objętość badanej próbki [cm^{-3}],

1000 – przelicznik cm^{-3} na dm^{-3}.

Wyniki zamieścić w tab. 4.

Tabela 4. Wyniki oznaczania siarczanów(VI)

m_1 [g]	m_2 [g]	m [g]	$X_{SO_4^{2-}}$ [mg · dm^{-3}]

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 2.
Oznaczanie zawiesin metodą wagową

Zawiesiny to cząstki nierozpuszczone unoszące się w wodzie. Przyczyną występowania zawiesin w wodach naturalnych są spływy materii glebowej (głównie piasku oraz cząstek organicznych) ze zlewni, jak również procesy zachodzące wewnątrz ekosystemów. Są nimi resuspensja, wytrącanie związków żelaza lub manganu, obecność różnych organizmów wodnych. Zawiesiny w wodach naturalnych mogą pochodzić także ze ścieków i odpadów. Systematyka zawiesin jest różna. Ze względu na właściwości fizyczne zawiesiny dzieli się na łatwo i trudno opadające, a ze względu na ich postać chemiczną – na

mineralne (nieorganiczne) i lotne (organiczne). W hydrobiologii zawiesina stałych cząstek unoszących się w wodzie, powodująca zmniejszenie przezroczystości wody jest nazywana sestonem. Seston żywy, czyli różne formy planktonu, to bioseston, natomiast pozostała część, czyli substancje mineralne i martwa materia organiczna, to abioseston (inaczej detrytus).

Oznaczanie zawiesiny ogólnej powyżej 2 $mg \cdot dm^{-3}$ polega na odsączeniu roztworu, osuszeniu i zważeniu. Zawiesiny lotne stanowią tę ilość zatrzymanych na sączku zawiesin, która uległa spaleniu w temperaturze 550°C. Pozostałość stanowi zawiesina mineralna. Metoda ta jest oparta na PN-EN 872:2007.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

cylinder miarowy o poj. 100 cm^3
zestaw do sączenia próżniowego z pompką podciśnieniową
suszarka laboratoryjna
tygiel porcelanowy
piec muflowy
eksykator
tryskawka

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

sączek z włókna szklanego (0,45 µm)
podkładka teflonowa
woda destylowana

1. Sączek umieścić na płytce teflonowej i suszyć przez 1 h w suszarce rozgrzanej do temperatury 105°C. Po ostudzeniu w eksykatorze zważyć z dokładnością do ±0,001 g.
2. Sączek umieścić w zestawie do sączenia ciśnieniowego, przemyć wodą destylowaną z tryskawki i włączyć pompę próżniową.
3. Na sączek wlać 100 cm^3 badanego roztworu z zawiesiną, po jej przesączeniu osad na sączku przemyć obficie wodą destylowaną z tryskawki. Przesącz pozostawić do ewentualnego oznaczenia substancji rozpuszczonych.
4. Wyłączyć pompę. Sączek wyjąć z zestawu, przenieść na płytkę teflonową i umieścić w suszarce laboratoryjnej (warunki z pkt 1.).
5. Suchy i ostudzony w eksykatorze sączek z zawiesiną zważyć z dokładnością do ±0,001 g.

Dalej można oznaczyć zawiesiny mineralne i organiczne (lotne).

6. Tygiel porcelanowy wyprażyć do stałej masy w piecu muflowym w temperaturze 550°C i zważyć z dokładnością do ±0,001 g.
7. Sączek umieścić w tyglu i prażyć do stałej masy w piecu muflowym w temperaturze 550°C.
8. Po upływie tego czasu tygiel ostudzić w eksykatorze i zważyć z dokładnością do ±0,001 g.

Obliczanie wyników

Zawartość zawiesin obliczyć na podstawie wzorów:

$$Z_{og} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

$$Z_{lot} = \frac{[(m_2 + m_t) - m_3] \cdot 1000}{V},$$

$$Z_{min} = Z_{og} - Z_{lot},$$

gdzie: Z_{og} – stężenie zawiesiny ogólnej [mg · dm^{-3}],
Z_{lot} – stężenie zawiesiny lotnej [mg · dm^{-3}],
Z_{min} – stężenie zawiesiny mineralnej [mg · dm^{-3}],
m_1 – masa osuszonego sączka przed sączeniem [g],
m_2 – masa osuszonego sączka z zawiesiną [g],
m_t – masa wyprażonego tygla [g],
m_3 – masa tygla z sączkiem po prażeniu [g],
V – objętość badanej próbki [cm^{-3}],
1000 – przelicznik cm^3 na dm^3.

Wyniki zamieścić w tab. 5.

Tabela 5. Wyniki oznaczania zawiesin

Nr ozn.	m_1 [g]	m_2 [g]	m_t [g]	m_3 [g]	Z_{og} [mg · dm^{-3}]	Z_{org} [mg · dm^{-3}]	Z_{min} [mg · dm^{-3}]

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 3.
Oznaczanie suchej pozostałości ogólnej

Sucha pozostałość jest to masa osadu pozostałego po odparowaniu wody i wysuszonego w temperaturze 105°C w przeliczeniu na 1 dm^3 wody. Oznaczane są wówczas substancje będące w zawiesinie, jak i te rozpuszczone. Nie stanowi ona całkowitej ilości substancji zawartych w wodzie, ponieważ w trakcie

suszenia część lotnych związków organicznych oraz węglanów rozkłada się i ulatnia w postaci CO_2. Sucha pozostałość przybliża ogólne zasolenie wód, głównie ich twardość. Metoda jest oparta na uchylonej normie PN-78/C-04541.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

suszarka laboratoryjna
waga analityczna
łaźnia wodna
eksykator
parownica ceramiczna, kwarcowa
lub platynowa
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3

1. Parownicę suszyć w suszarce laboratoryjnej przez 1 h w temperaturze 105°C, ostudzić w eksykatorze i zważyć z dokładnością do ±0,001 g.
2. Badaną próbkę ciekłą o objętości 100 cm^3 powoli dodawać do parownicy umieszczonej na rozgrzanej łaźni wodnej.
3. Po odparowaniu parownicę umieścić w suszarce rozgrzanej do temperatury 105°C i suszyć przez 1 h. Po ostudzeniu w eksykatorze parownicę należy ponownie zważyć.

Obliczanie wyników

Zawartość suchej pozostałości obliczyć na podstawie wzoru:

$$SP = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

gdzie: SP – sucha pozostałość [$mg \cdot dm^{-3}$],
m_1 – masa parownicy bez osadu [g],
m_2 – masa parownicy z osadem [g],
V – objętość badanej próbki [cm^3],
1000 – przelicznik cm^3 na dm^3.

Wyniki zamieścić w tab. 6.

Tabela 6. Wyniki oznaczania suchej pozostałości

Nr ozn.	m_1 [g]	m_2 [g]	SP [$mg \cdot dm^{-3}$]

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 4.
Oznaczanie pozostałości po prażeniu i straty po prażeniu

Pozostałość po prażeniu stanowi ta ilość suchej pozostałości, która pozostała po jej wyprażeniu w temperaturze 550°C. Strata po prażeniu to różnica pomiędzy suchą pozostałością a pozostałością po prażeniu. Pozostałość po prażeniu stanowią formy mineralne, z kolei strata po prażeniu obrazuje zawartość w wodach związków organicznych. W związku z tym, że w temperaturze prażenia rozkładowi mogą także ulegać niektóre związki nieorganiczne, wskaźnik ten nie jest dokładny i dlatego bywa dosyć rzadko stosowany w analizie wód i ścieków. Metoda jest oparta na uchylonej normie PN-78/C-04541.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO
waga analityczna
piec muflowy
eksykator
parownice ceramiczna, kwarcowa
lub platynowa
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3

1. Oznaczyć suchą pozostałość ogólną jak w ćwiczeniu nr 3.
2. Parownicę z suchą pozostałością wstawić do pieca muflowego rozgrzanego do temperatury 550°C na 20 min.
3. Po wyprażeniu próbki parownicę ostudzić w eksykatorze i ponownie zważyć z dokładnością do ±0,001 g.

Obliczanie wyników

Pozostałość po prażeniu obliczyć na podstawie wzoru:

$$PP = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}.$$

Stratę przy prażeniu obliczyć, korzystając z zależności:

$$SPP = SP - PP,$$

gdzie: PP – pozostałość po prażeniu [$mg \cdot dm^{-3}$],
SPP – strata przy prażeniu [$mg \cdot dm^{-3}$],
SP – sucha pozostałość [$mg \cdot dm^{-3}$],
m_1 – masa parownicy bez osadu przed oznaczeniem SP [g],
m_2 – masa parownicy po prażeniu [g],
V – objętość badanej próbki [cm^3],
1000 – przelicznik cm^3 na dm^3.

Wyniki zamieścić w tab. 7.

Tabela 7. Wyniki oznaczania straty po prażeniu

Nr ozn.	m_1 [g]	m_2 [g]	*SPP* [mg · dm^{-3}]	*PP* [mg · dm^{-3}]	*SP* [mg · dm^{-3}]

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 5.
Oznaczanie substancji rozpuszczonych

Substancje rozpuszczone to ilość materii uzyskanej po odparowaniu do sucha przesączu pozostałego po oznaczeniu zawiesiny ogólnej. Wskaźnik ten przybliża stężenie w wodzie rozpuszczalnych substancji organicznych i nieorganicznych. Wyprażenie uzyskanego osadu w temperaturze 550°C pozwala na oszacowanie ilości rozpuszczalnych lotnych związków organicznych oraz rozpuszczalnych substancji mineralnych. Metoda jest oparta na uchylonej PN-78/C-04541.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

suszarka laboratoryjna
waga analityczna
łaźnia wodna
eksykator
parownica ceramiczna, kwarcowa lub platynowa
piec muflowy

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

przesącz po oznaczaniu suchej pozostałości

1. Przesącz uzyskany podczas oznaczania suchej pozostałości przenieść ilościowo do parownicy wysuszonej w suszarce laboratoryjnej przez 1 h w 105°C i zważonej z dokładnością do ±0,001 g.
2. Parownicę umieścić na rozgrzanej łaźni wodnej i odparować całkowicie przesącz.
3. Po odparowaniu parownicę umieścić w suszarce rozgrzanej do temperatury 105°C i suszyć przez 1 h. Po ostudzeniu w eksykatorze parownicę należy ponownie zważyć.

Dalej można także oznaczyć substancje rozpuszczone lotne i nielotne.

4. Parownicę po oznaczeniu substancji rozpuszczonych prażyć przez 20 min w piecu muflowym rozgrzanym do temperatury 550°C.
5. Po upływie tego czasu parownicę ostudzić w eksykatorze i zważyć z dokładnością jak poprzednio.

Obliczanie wyników

Zawartość substancji rozpuszczonych obliczyć na podstawie wzorów:

$$SR = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

$$SRL = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 1000}{V},$$

$$SRN = SR - SRL,$$

gdzie: SR – sucha pozostałość [mg · dm^{-3}],
SRL – substancje rozpuszczone lotne [mg · dm^{-3}],
SRN – substancje rozpuszczone nielotne, mineralne [mg · dm^{-3}],
m_1 – masa parownicy bez osadu [g],
m_2 – masa parownicy z osadem po osuszeniu [g],
m_3 – masa parownicy po prażeniu [g],
V – objętość badanej próbki użyta do oznaczania SP [cm^3],
1000 – przelicznik cm^3 na dm^3.

Wyniki zamieścić w tab. 8.

Tabela 8. Wyniki oznaczania substancji rozpuszczonych

Nr ozn.	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	SR [mg · dm^{-3}]	SRL [mg · dm^{-3}]	SRN [mg · dm^{-3}]

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

2.2. Analiza objętościowa

2.2.1. Wstęp

Analiza objętościowa (wolumetria, analiza miareczkowa) polega na oznaczaniu składnika w roztworze badanym za pomocą roztworu o dokładnie znanym stężeniu, odmierzanego niewielkimi porcjami, tzw. „miareczkami". Roz-

twór o dokładnie znanym stężeniu to **roztwór mianowany**, a roztwór przeznaczony do miareczkowania to **titrant**. Tak więc titrant musi być roztworem mianowanym. **Miano roztworu** jest wyrażone liczbą gramów substancji rozpuszczonej znajdującej się w 1 cm^3 tego roztworu. Stężenie takiego roztworu powinno być określane do minimum 4 cyfr znaczących. Zapis analityczny miana roztworu stosowany w praktyce oprócz zwyczajowego podania stężenia, np. 0,015 g $Fe \cdot cm^{-3}$, uwzględnia także dane: 1 cm^3 = 0,015 g Fe. Często jednak podawane jest dokładne stężenie normalne (lub molowe) dla roztworów mianowanych stosowanych do miareczkowania, ze względu na znaczne uproszczenie obliczeń. Na podstawie ilości dodanego roztworu (titranta), która jest równoważna chemicznie ilości oznaczanego składnika, oblicza się zawartość oznaczanej substancji. Pozwala na to reakcja zachodząca pomiędzy oznaczanym składnikiem a substancją w roztworze miareczkującym. Moment, w którym ilość dodanego titranta jest równoważna chemicznie ilości oznaczanego składnika, nazywa się **punktem równoważnikowym (PR)**. Inaczej można zdefiniować PR miareczkowania jako moment, kiedy w roztworze badanym znajdują się tylko produkty reakcji. W celu rozpoznania tego momentu wprowadza się do roztworu miareczkowanego odpowiedni wskaźnik (indykator). Jest to najczęściej substancja zmieniająca barwę w chwili zakończenia reakcji między substancją w roztworze mianowanym a substancją oznaczaną. Moment, w którym wskaźnik zmienia barwę, nazywa się **punktem końcowym (PK)**. Zasadniczo punkt ten powinien się pokrywać z punktem równoważnikowym miareczkowania. W praktyce jednak występuje różnica pomiędzy PK a PR i nazywa się ona błędem miareczkowania. Należy zawsze dążyć do tego, aby ten błąd był jak najmniejszy – dobiera się najwłaściwszy w danym oznaczaniu wskaźnik lub stosuje się odpowiednią poprawkę. Wskaźniki zmieniają barwę odpowiednio do zmian zachodzących w roztworze w trakcie miareczkowania (zmiany odczynu pH, potencjału redoks) lub w wyniku reakcji, w których sam wskaźnik bierze udział. Indykatory mogą też reagować z nadmiarem titranta lub sam titrant pełni rolę wskaźnika.

Reakcja, która zachodzi w trakcie miareczkowania, musi spełniać pewne warunki:

- przebiegać szybko, stechiometrycznie (zgodnie z równaniem),
- wprowadzany odczynnik nie może wchodzić w reakcje z innymi substancjami obecnymi w badanym roztworze,
- PR musi być dokładnie wyznaczony, a PK wyraźnie widoczny.

2.2.2. Klasyfikacja metod miareczkowych

Metody objętościowe można podzielić według trzech kryteriów: typu reakcji chemicznej, sposobu indykacji (wyznaczania PR) oraz sposobu przeprowadzania miareczkowania.

Biorąc pod uwagę rodzaj reakcji, jaka zachodzi pomiędzy substancją oznaczaną a titrantem, wyróżnia się 4 typy analiz miareczkowych:

- alkacymetria opierająca się na reakcjach zobojętniania,
- precypitometria, w której zachodzą reakcje strąceniowe,
- kompleksometria, do której należą metody wykorzystujące reakcje tworzenia związków kompleksowych,
- redoksymetria (redoksometria) skupiająca metody oparte na reakcjach utleniania i redukcji.

Niezależnie od typu reakcji wykorzystywanej przy miareczkowaniu, sposób określania punktu równoważnikowego decyduje o podziale na dwie grupy metod:

- z indykacją wzrokową,
- z indykacją instrumentalną.

Różny sposób przeprowadzenia miareczkowania może występować we wszystkich grupach metod objętościowych, niezależnie od typu reakcji czy sposobu indykacji PR. Wyróżnia się bezpośredni sposób miareczkowania oraz sposób pośredni, który dzieli się z kolei na miareczkowanie odwrotne (nadmiaru) oraz miareczkowanie przez podstawienie (substytucyjne).

Metody wykorzystujące cztery podstawowe typy reakcji zostaną omówione osobno. Miareczkowanie, w którym punkt końcowy określa się wizualnie, wykorzystuje wskaźniki zmieniające barwę w momencie zakończenia reakcji. Są to wskaźniki dwubarwne lub jednobarwne. Te ostatnie w punkcie równoważnikowym miareczkowania zabarwiają roztwór lub następuje zanik barwy pierwotnej. Zmiana zabarwienia zachodzi na skutek zmian zachodzących w roztworze miareczkowanym, np. zmiany odczynu. Wskaźniki mogą reagować z nadmiarem titranta lub z oznaczanym jonem metalu, tworząc barwny kompleks. Czasami rolę wskaźnika może spełniać sam roztwór miareczkujący (np. roztwór $KMnO_4$). Metody wykorzystujące indykację instrumentalną to m.in. miareczkowanie potencjometryczne, gdzie punkt równoważnikowy jest wyznaczany na podstawie zmian potencjału elektrody wskaźnikowej oraz konduktometryczne – na podstawie zmian przewodnictwa roztworu miareczkowanego. Rzadziej w praktyce laboratoryjnej są stosowane amperometryczne lub spektrofotometryczne metody miareczkowe, wykorzystujące zmiany w natężeniu prądu płynącego w roztworze badanym lub zmiany w absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej długości fali.

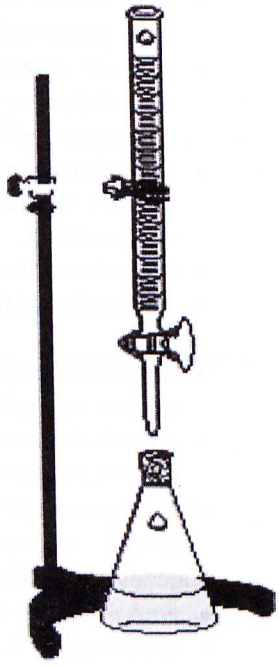
Bezpośredni sposób miareczkowania to najprostsza metoda, polegająca na zastosowaniu jednego roztworu mianowanego, który wchodzi bezpośrednio w reakcję z oznaczanym składnikiem.

Miareczkowanie pośrednie polega na tym, że oznaczany składnik nie reaguje bezpośrednio z titrantem, lecz w sposób pośredni (przez reakcję stechiometryczną) z inną substancją, którą się miareczkuje. Jedną z metod jest miareczkowanie odwrotne. Jest ono już bardziej złożone, ponieważ najpierw dodaje się w nadmiarze jeden roztwór mianowany i niezużytą jego część odmiareczkowuje

się drugim roztworem mianowanym (potrzebne są zatem dwa titranty). Stąd metoda ta nosi nazwę odmiareczkowania. Stosowana jest w reakcjach przebiegających wolniej (np. redoks) lub gdy trudno dobrać wskaźnik, który byłby odpowiedni dla miareczkowania bezpośredniego. Drugą metodą jest miareczkowanie podstawieniowe (substytucyjne), które polega na tym, że miareczkowaniu poddaje się nie substancję oznaczaną, lecz jej podstawnik, czyli substancję, która jest produktem reakcji substancji oznaczanej z innym odczynnikiem. Do tej grupy metod zalicza się m.in. oznaczenia jodometryczne, gdzie miareczkowaniu podlega jod wydzielony w reakcji z oznaczaną substancją. Jod pełni więc rolę podstawnika, skąd wzięła nazwę technika miareczkowania.

2.2.3. Technika wykonania miareczkowania

Podstawowym przyrządem w analizie miareczkowej jest biureta. Jest to wąska, skalibrowana rurka szklana, zakończona kranikiem (szklanym lub teflonowym), która umożliwia precyzyjne odmierzanie roztworu niewielkimi porcjami (kroplami) oraz pomiar objętości zużytego titranta (rys. 3.).



Rys. 3. Zestaw do miareczkowania

Stosowanie biurety:

- powinna być umocowana pionowo,
- kran biurety powinien być szczelny,
- przed nalaniem titranta biuretę należy 2-3-krotnie przepłukać małymi porcjami titranta,

- biuretę napełnia się nieco powyżej kreski zerowej (jeśli wlewa się przez lejek, należy go po napełnieniu biurety wyjąć),
- całkowicie usuwa się powietrze z końcówki biurety,
- doprowadza się poziom titranta w biurecie dokładnie do kreski zerowej, spuszczając nadmiar (kreska zerowa powinna się pokrywać z meniskiem dolnym),
- ewentualną kroplę titranta na końcówce biurety usunąć przez dotknięcie do ścianki podstawionego naczynia szklanego.



Dokładność tego pomiaru jest niezwykle istotna dla prawidłowego oznaczenia stężenia badanej substancji, dlatego ważne jest przestrzeganie następujących zasad miareczkowania:

- analizowaną próbkę w kolbie stożkowej umieszcza się pod wylotem biurety. Wtedy gdy jest to konieczne, dodaje się wskaźnik,
- każde miareczkowanie zaczyna się od zera,
- palcami lewej ręki delikatnie otworzyć kurek biurety, a prawą ręką cały czas mieszać ciecz w kolbie stożkowej ruchem wirowym (osoby praworęczne),
- aby zmiana barwy była lepiej zauważalna, można podłożyć pod kolbę biały papier (ekran),
- roztwór mianowany spuszczać z biurety początkowo dosyć szybko, a zbliżając się do PK miareczkowania coraz wolniej, po kropli, cały czas mieszając roztwór w kolbie,
- w trakcie miareczkowania obserwować roztwór w kolbie, a nie biuretę – poziom titranta w biurecie odczytuje się zawsze po zakończeniu miareczkowania,
- całe miareczkowanie prowadzić przy jednorazowym napełnianiu biurety,
- miareczkowanie powinno się wykonywać w miejscu dobrze oświetlonym,
- oznaczenia wykonuje się zwykle trzykrotnie, przy czym różnica między miareczkowaniami nie powinna być większa niż 0,15 cm^3,
- po zakończeniu oznaczenia należy opróżnić biuretę. Roztworu z biurety nie wolno ponownie wlewać do butelki z roztworem mianowanym,
- nieużywana biureta powinna być zawsze napełniona wodą destylowaną, aby jej powierzchnia wewnętrzna nie uległa zanieczyszczeniu.

Najczęstsze błędy w analizie miareczkowej są następujące:

- niedokładne wymieszanie titranta po przygotowaniu,
- niedokładne wymieszanie roztworów do analizy,
- niedokładne sprawdzenie pojemności naczyń,
- błędne oznaczenie miana titranta,
- zbyt szybkie miareczkowanie (titrant pozostaje na ściankach biurety),
- niedokładne odczytanie objętości po miareczkowaniu,
- zbyt mała ilość zużytego titranta w stosunku do pojemności biurety,

- nietrwałość niektórych roztworów mianowanych,
- brudne naczynia (niedokładnie umyte),
- trudność w zauważeniu zmiany barwy.

2.2.4. Alkacymetria

Alkacymetria jest działem analizy objętościowej obejmującym alkalimetrię i acydymetrię. **Alkalimetria** to oznaczanie w roztworze stężenia substancji za pomocą mianowanych roztworów zasad, **acydymetria** zaś to oznaczanie stężenia substancji za pomocą mianowanych roztworów kwasów. Metody alkacymetryczne (alkalimetryczne i acydymetryczne) są także nazywane metodami zobojętniania, ponieważ opierają się one na reakcji zobojętnienia, czyli reakcji kwasu z zasadą, w wyniku której powstaje sól i woda. Pojęcia zobojętniania nie należy rozumieć dosłownie, ponieważ tylko kwasy i zasady o zbliżonej mocy mogą utworzyć rzeczywiście obojętny roztwór oraz reagenty muszą występować w ilościach stechiometrycznych. Rozpatrując roztwory kwasów i zasad jako elektrolity, można wymienić cztery rodzaje reakcji:

1) mocny kwas – mocna zasada,
2) słaby kwas – mocna zasada,
3) mocny kwas – słaba zasada,
4) słaby kwas – słaba zasada.

Ad 1. Przykładem może być reakcja 1 mola kwasu solnego z 1 molem wodorotlenku sodu:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O,$$

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-.$$

Ponieważ Na^+ i Cl^- występują po obu stronach równania, można je opuścić, otrzymując:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O.$$

W rzeczywistości w roztworze wodnym nie istnieją wolne jony wodorowe, czyli protony, lecz jony hydroniowe H_3O^+ (inne nazwy to jon hydronowy, oksoniowy lub oksonowy). Proton jest aktywnym akceptorem pary elektronowej i łatwo przyłącza się do pary elektronowej donorów, tworząc silne wiązanie koordynacyjne:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+.$$

Celem uproszczenia pomija się powstawanie jonów hydroniowych H_3O^+, dlatego w dalszych rozważaniach będzie używany jon H^+.

Po zmieszaniu stechiometrycznych ilości mocnego kwasu i mocnej zasady otrzymuje się formalnie roztwór soli oraz wodę. Sól, która powstała w reakcji mocnego kwasu i mocnej zasady, nie ulega hydrolizie. Odczyn roztworu jest obojętny (pH = 7).

Ad 2. Całkiem inny efekt reakcji zobojętnienia otrzymuje się dla reakcji 1 mola słabego kwasu octowego z 1 molem mocnego wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór nie jest obojętny, lecz słabo zasadowy:

$$CH_3COOH + NaOH \leftrightarrow CH_3COONa + H_2O.$$

W tym przypadku nie uzyskuje się zobojętnienia, ponieważ w reakcji powstaje sól, która ulega hydrolizie. W wyniku tej reakcji odczyn roztworu jest zasadowy. Jest to spowodowane powstaniem dodatkowych ilości OH^- w reakcjach:

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- \leftrightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O.$$

Ponieważ jony sodowe nie uczestniczą realnie w reakcji, zatem powyższe równanie można zapisać w postaci:

$$CH_3COOH + OH^- \leftrightarrow CH_3COO^- + H_2O.$$

Po zmieszaniu roztworów zawierających stechiometryczne ilości kwasu octowego i zasady sodowej po pewnym czasie ustali się stan równowagi, w którym stężenie jonów wodorotlenowych będzie większe niż stężenie jonów wodorowych (pochodzących wyłącznie z dysocjacji cząsteczek wody), stąd odczyn otrzymanego roztworu będzie zasadowy (pH > 7).

Ad 3. Ogólne równanie reakcji chemicznej dla tego przypadku jest opisane wyrażeniem:

$$H^+ + MeOH \rightarrow Me^+ + 2H_2O,$$

gdzie MeOH oznacza słabą zasadę, np. NH_4OH. Równanie zobojętnienia dla tego typu zasady jest następujące:

$$H^+ + NH_4OH \rightarrow NH_4^+ + H_2O.$$

Przykład może stanowić reakcja z kwasem solnym:

$$HCl + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + H_2O.$$

Podobnie jak w reakcji słabego kwasu z mocną zasadą, również i tutaj ustala się równowaga kwasowo-zasadowa z udziałem jonu amonowego i wody:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow H^+ + NH_4OH.$$

W tej reakcji część kationów soli ulega przekształceniu w niezdysocjowane cząsteczki słabej zasady i powstaje dodatkowa liczba jonów wodorowych, dlatego odczyn roztworu jest lekko kwaśny (pH < 7).

Ad 4. Równanie ogólne dla reakcji słabego kwasu i słabej zasady ma postać:

$$HA + MeOH \rightarrow Me^+ + A^- + H_2O,$$

a przykładem może być reakcja:

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O.$$

Na podstawie tego równania nie można bezpośrednio określić odczynu otrzymanego roztworu przez zmieszanie roztworów zawierających stechiometryczne ilości słabego kwasu i słabej zasady. Jeżeli moc słabego kwasu i moc słabej zasady są porównywalne, to pH otrzymanego roztworu jest bliskie 7. W przypadku gdy jeden substrat jest mocniejszy, będzie on decydował o odczynie roztworu. Może być lekko kwasowy lub lekko zasadowy.

Ponieważ zarówno kwasy, jak i zasady wykazują różną moc jako elektrolity, wyróżnia się trzy typy miareczkowania alkacymetrycznego:

- miareczkowanie mocnych kwasów i mocnych zasad,
- miareczkowanie kwasów (zasad) o różnej mocy,
- miareczkowanie słabych kwasów i słabych zasad.

W praktyce laboratoryjnej nie używa się słabych elektrolitów jako roztworów do miareczkowania. Podczas miareczkowania mianowane roztwory kwasu lub zasady wprowadza się do analizowanej próbki w takiej ilości, aby osiągnąć moment, w którym liczba gramorównoważników (vali) dodanego odczynnika jest równa liczbie gramorównoważników (vali) oznaczanego składnika w analizowanym roztworze. Oznacza to, że wprowadzając mianowany roztwór do analizowanej próbki, dochodzi się do momentu, kiedy reagenty występują w ilościach równoważnych stechiometrycznie. Jest to wcześniej opisany punkt równoważnikowy. Jeżeli objętość zużytego odczynnika miareczkującego, jego stężenie równoważnikowe, zwane stężeniem normalnym (lub molowe, ale wtedy trzeba mieć napisane zbilansowane równanie reakcji chemicznej) są znane, da się wykonać obliczenia, których celem może być oznaczenie stężenia badanego roztworu (molowe, normalne) lub zawartości masy kwasu lub zasady w analizowanej próbce ($mg \cdot dm^{-3}$). Podstawowym równaniem analitycznym wykorzystywanym w analizie miareczkowej jest zależność objętości i stężenia normalnego (**nie molowego!**) titranta i analizowanej próbki:

$$C_{n1}V_1 = C_{n2}V_2,$$

gdzie: V_1 – objętość roztworu o normalności C_{n1},
V_2 – objętość roztworu o normalności C_{n2}.

Obecnie po wprowadzeniu układu SI pojęcie równoważnika chemicznego jest zalecaną wielkością. Gramorównoważniki i stężenia normalne są jednak dalszym ciągu stosowane w wielu dziedzinach chemii. Posługiwanie się gra równoważnikami oraz stężeniami normalnymi niezmiernie upraszcza obli enia w analizie objętościowej. Jeśli zużyto np. 20 ml 0,1 N roztworu miarecz ącego (zbędna jest informacja, jaki to roztwór), oznacza to, że zużyto 0,00 tej substancji, a to odpowiada 0,002 gR substancji miareczkowanej (i to nie eżnie od współczynników w równaniach odpowiednich reakcji). Osobnym blemem jest poprawnie obliczony gramorównoważnik miareczkowanej sub ncji. Gramorównoważniki oblicza się tylko dla konkretnej reakcji (w danych runkach). Nie można ich obliczać, opierając się tylko na wzorze substancji, ieważ ta sama substancja może mieć różny gramorównoważnik w różnych kcjach.

Jak wspomniano w pkt 2.2.2 do wyznaczania punktu końcowego miarecz vania stosuje się m.in. wskaźniki wizualne. W alkacymetrii wykorzystywane pewne barwniki organiczne zmieniające barwę zależnie od pH roztworu, którym się znajdują. Na ogół są to związki o charakterze słabych kwasów lub ych zasad, które w formie niezdysocjowanej mają inną barwę niż ich aniony kationy, a mechanizm zmiany barwy wiąże się z oddaniem lub przyłącze n protonu (jonu wodorowego). Zmiana barwy wskaźnika wraz ze zmianą pH woru nie jest ostra, lecz następuje w zakresie kilku jednostek pH. Wynika istnienia równowagi chemicznej między dwiema różnie zabarwionymi po iami wskaźnika. W roztworach kwaśnych, w których stężenie jonów wodo ych jest duże, równowaga przesuwa się w lewo, wskaźnik przybiera postać sową (zabarwienie „kwasowe"), natomiast w roztworach zasadowych, ałym stężeniu jonu H^+, równowaga jest przesunięta w prawo, a wskaźnik chodzi niemal całkowicie w postać zasadową (zabarwienie wskaźnika „za we"). Inny mechanizm działania wskaźników polega na zmianach konfor yjnych (zmianach układu przestrzennego cząsteczki wskaźnika) wywoła zmianą pH, czego skutkiem jest powstanie innego izomeru konformacyj tej samej substancji chemicznej, który ma jednak inną barwę. Trzeci me izm działania wskaźników wynika z ich zdolności do wchodzenia w reakcje

a 9. Najczęściej stosowane wskaźniki alkacymetryczne

Wskaźnik	Barwa w zależności od odczynu roztworu		Zakres pH zmiany barwy
	kwaśny	zasadowy	
nus	czerwony	niebieski	4,5-8,3
ż metylowy	pomarańczowy	żółty	3,1-4,4
loftaleina	bezbarwny	malinowo-czerwony	8,3-10,0
wień metylowa	czerwony	żółty	4,2-6,3
t bromotymolowy	żółty	niebieski	6,2-7,6

chemiczne wraz ze zmianą pH, czego skutkiem jest powstanie micznych o różnych barwach.

Wskaźniki pH przygotowuje się w postaci roztworów wod rozpuszczalników organicznych lub w postaci papierków wskaź kłady najczęściej stosowanych wskaźników alkacymetryczny zmian ich barwy zawiera tab. 9.

ĆWICZENIE 6.
Sporządzanie roztworu HCl, nastawianie mi roztworu na boraks

Zawartość składnika w roztworze można określić jego ilości objętości całego układu. Takie wyrażenie jest nazywane stężen nia stężeń odczynników stosowanych w analizach używa się s wych, molowych i normalnych. Określając stężenia substanc w wodach, ściekach czy innych ciekłych próbkach środowiskow najczęściej stężenie masowo-objętościowe. Jest to iloraz mas do objętości układu (roztworu) zawierającego tę masę, oznac Jednostką stężenia masowego jest $mg \cdot dm^{-3}$ $[g \cdot dm^{-3}]$. Symbol sowego zgodnie z zaleceniami IUPAC jest ρ (ro). W praktyce c symbol C, który zgodnie z tymi zaleceniami oznacza stężenie m

Jednostką stężenia stosowaną w alkacymetrii jest norma określa liczbę równoważników kwasu lub zasady w 1 dm^3 ro 1 N zawiera 1 gramorównoważnik kwasu lub zasady w 1 litrze ro

Boraks jest substancją bardzo często stosowaną w celu u molowego HCl. Ze względu na dużą masę molową (381,37 $g \cdot m$ otrzymywania łatwo jest uzyskać roztwór o wysokiej czystośc stancji jest stosunkowo słaba rozpuszczalność w wodzie. Do kwasu solnego oznacza się przez miareczkowanie oznaczanyn roztworów powstałych z odpowiednich naważek boraksu, nigdy czas tego miareczkowania zachodzi reakcja:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

biureta o poj. 25-50 cm^3
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3
pipety o poj. 5,25 cm^3
kolba miarowa o poj. 500 cm^3

ODCZYNNIKI I MATERIAŁ

boraks – roztwór okoł
kwas solny stężony
oranż metylowy – wsk
woda destylowana

0

1. Roztwór kwasu solnego o zadanym stężeniu uzyskuje się w wyniku rozcieńczenia kwasu stężonego. Mając do dyspozycji stężony HCl o $d = 1{,}17\ g \cdot cm^{-3}$ i $C_p = 33{,}46\%$ (stężenie procentowe odpowiadające tej gęstości), należy obliczyć, ile cm^3 tego kwasu trzeba odmierzyć, aby sporządzić 500 cm^3 roztworu HCl o stężeniu normalnym 0,1.
2. Do kolby miarowej (o poj. 500 cm^3) wlać ok. 300 cm^3 wody destylowanej. Następnie pod włączonym wyciągiem za pomocą pipety odmierzyć obliczoną według pkt 1. objętość stężonego HCl i dodać do kolby. Roztwór w kolbie wymieszać i dopełnić wodą destylowaną do „kreski", tzn. do objętości 500 cm^3.

Następnie ustala się miano sporządzonego roztworu HCl.

3. Biuretę napełnić wcześniej przygotowanym roztworem kwasu solnego i przygotować do miareczkowania.
4. Pobrać za pomocą pipety 20 cm^3 roztworu boraksu i przenieść do kolby stożkowej, dodać 4 krople roztworu oranżu metylowego.
5. Miareczkować do zmiany barwy roztworu z żółtej na pomarańczową.
6. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie lub do momentu, gdy różnica w ilości zużytego odczynnika miareczkującego nie jest większa niż 0,1 cm^3.

Obliczanie wyników

Normalność kwasu obliczyć według wzoru:

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2},$$

dzie: N_1 – normalność roztworu boraksu,
V_1 – objętość próbki boraksu [cm^3],
N_2 – normalność roztworu HCl,
V_2 – objętość roztworu HCl zużyta do miareczkowania próbki [cm^3].

Przeliczyć średnią normalność na miano (liczba gramów HCl w 1 cm^3 roztworu), przyjmując $M_{HCl} = 36{,}5$ g.

Wyniki zamieścić w tab. 10.

Tabela 10. Wyniki oznaczania miana roztworu kwasu solnego

Nr ozn.	V_1 [cm^3]	V_2 [cm^3]	N_1 [mval · dm^{-3}]	N_2 [mval · dm^{-3}]
1				
2				
3				
$V_{2śr}$ =				
1 cm^3 =	g HCl			

ĆWICZENIE 7.
Oznaczanie zasadowości i kwasowości wody

Kwasowość wody jest to zdolność do zobojętniania dodawanyc
silnych zasad nieorganicznych lub węglanów wobec umownych ws
Kwasowość wód naturalnych może wynikać z obecności w nich woln
puszczonego ditlenku węgla, słabych kwasów organicznych (humus
produktów hydrolizy naturalnie występujących soli żelaza, glinu bądź
dzanych do wody podczas procesu koagulacji. Kwasowość wody spow
mocnymi kwasami nieorganicznymi określa się w analityce jako k
mineralną, gdy zaś obok kwasów nieorganicznych w roztworze wyste
i słabe kwasy organiczne, mówi się o kwasowości ogólnej.

Kwasowość mineralna występuje, gdy pH < 4,6 i oznacza się
oranżu metylowego (za pomocą mianowanego roztworu NaOH). K
ogólna występuje przy pH wody poniżej 8,3 i oznacza się ją wobec f
iny. Jeśli wartość pH jest większa od 8,3, kwasowość wody nie wyst
akcje zobojętniania za pomocą zasad można przedstawić następująco

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O,$$

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-.$$

Przy występowaniu kwasowości mineralnej woda często ma char
korozyjny w stosunku do betonu, żelaza i innych metali. W związku
sowość mineralna nie jest dopuszczalna w wodach użytkowych, gdy
czone metale są z kolei szkodliwe dla zdrowia. Kwasowość wywoła
ścią CO_2 nie ma natomiast większego znaczenia ze względów higieni

Zasadowość wody jest to zdolność wody naturalnej do zobojęt
nych kwasów nieorganicznych (tj. przyjmowania protonów) wobec
wskaźników. Jest ona spowodowana obecnością wodorowęglanów
(głównie metali alkalicznych), rzadziej wodorotlenków, boranów,
i fosforanów. Przy pH < 8,3 występują przeważnie wodorowęglany
$Mg(HCO_3)_2$, $Fe(HCO_3)_2$, rzadziej $NaHCO_3$. W wodach zanieczyszcz
kami przemysłowymi (gdy pH > 8,3) mogą występować obok anion
kwasów, np. HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, również mocne
NaOH, KOH i $Ca(OH)_2$, które dysocjują z wytworzeniem jonów OH^-.

Podczas miareczkowania mianowanym roztworem kwasu zach
pujące reakcje:

wobec oranżu metylowego

$$\begin{bmatrix} OH^- + H^+ \rightarrow H_2O \\ CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- \\ HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O \end{bmatrix}$$

wo
fenoloftal

W oznaczeniu przeszkadzają: mętność i barwa.

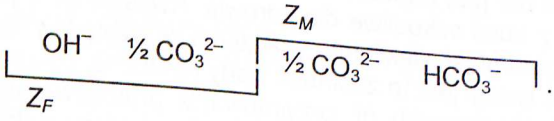
Zasadowość ogólna Z_M jest oznaczana wobec oranżu metylowego do
= 4,6, a zasadowość mineralna Z_F – wobec fenoloftaleiny przy pH > 8,3.
wodach naturalnych, w zakresie pH 4,6-8,3 występują aniony wodorowęgla-
we HCO_3^-, przy pH > 8,3 występują ponadto jony CO_3^{2-} i OH^-. Zasadowość
chodząca równocześnie od trzech jonów nie występuje, ponieważ zachodzi
akcja:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O.$$

wodzie mogą zatem występować tylko dwa jony: $[HCO_3^- + CO_3^{2-}]$ lub
$H^- + CO_3^{2-}]$, bądź tylko CO_3^{2-}.

Zasadowość wody ma duże znaczenie w ocenie wody do celów gospodar-
ych i technicznych. Jednak z punktu widzenia sanitarnego wskaźnik ten jest
zej drugorzędny. Woda o zasadowości ogólnej odpowiadającej twardości
glanowej właściwie nie nadaje się do zasilania kotłów parowych. Powodem
t powstawanie kamienia kotłowego. Również zasadowość alkaliczna jest
wodzie niepożądana, ponieważ wywołuje silne pienienie się wody w kotle,
nieczyszczając tym sposobem parę. W niektórych gałęziach przemysłu wywo-
e ona szkody w produkcji wyrobów (np. w garbarstwie), powodując straty
rbników. Zasadowość alkaliczna stanowi różnicę pomiędzy zasadowością
wardością ogólną, będącą sumą twardości węglanowej i niewęglanowej. Ten
zaj zasadowości powodują zawarte w wodzie wodorowęglany oraz węglany
asowe i sodowe.

Zależność między rodzajem zasadowości a stężeniami wodorotlenków,
glanów i wodorowęglanów wygląda następująco:



Na podstawie wartości zasadowości wobec fenoloftaleiny Z_F i zasadowości
ólnej Z_M można obliczyć zawartość jonów, które powodują zasadowość wody,
d warunkiem że nie zawiera ona innych związków zasadowych.

Jeśli badana woda zawiera węglany i wodorowęglany (wolne jony wodo-
lenowe OH^- nie mogą istnieć, ponieważ zachodzi reakcja: $HCO_3^- + OH^- \rightarrow$
$CO_3^{2-} + H_2O$), wartości odpowiednich form zasadowości wynoszą:

$$Z_F = \frac{1}{2} [CO_3^{2-}],$$

$$Z_M = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}].$$

Jeśli badana woda zawiera tylko węglany, wówczas:

$$Z_M = 2Z_F = [CO_3^{2-}].$$

Jeśli badana woda zawiera tylko wodorowęglany, wtedy:

$$Z_M = [HCO_3^-].$$

W przypadku gdy w wodzie istnieją wodorotlenki i węglany (nie m
rowęglanów):

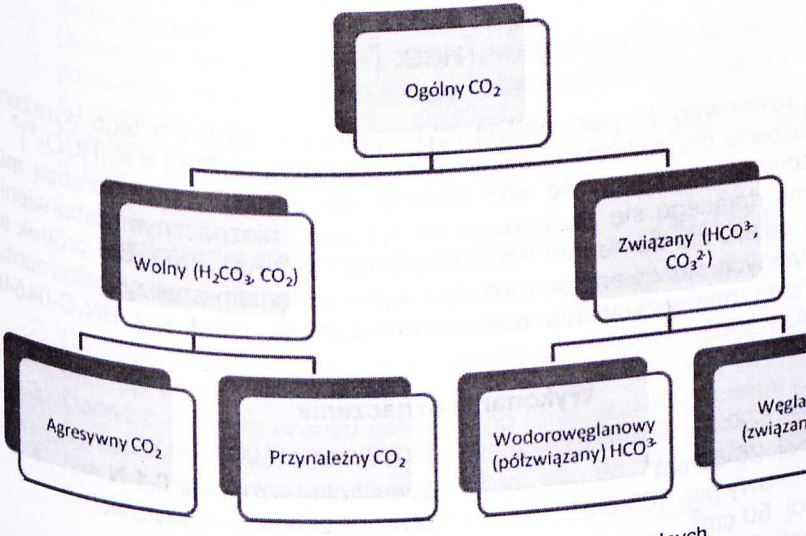
$$Z_F = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}],$$

$$Z_M = [OH^-] + [CO_3^{2-}].$$

W możliwym teoretycznie układzie, gdzie w wodzie występują jed
dorotlenki:

$$Z_F = Z_M = [OH^-].$$

Dwutlenek węgla występuje prawie we wszystkich wodach nat
Pochodzi on przede wszystkim z atmosfery lub z procesów mineraliz
stancji organicznych, a w wodach głębinowych z procesów geochen
Ilość CO_2 w wodzie, która może pochodzić z różnych procesów che
i biologicznych, zależy od zawartości w niej ciał organicznych oraz inte
ści i kierunku tych procesów. Dwutlenek węgla może występować c
w postaci gazowej (gdy pH wody wynosi poniżej 4,5), w postaci jonu w
glanowego HCO_3^- (4,5 < pH < 12) lub węglanowego CO_3^{2-} (pH > 8,3).
układu ditlenku węgla, który może istnieć w wodach naturalnych, prz
rys. 4.



Rys. 4. Formy dwutlenku węgla w wodach naturalnych

Zgodnie z rys. 4. ogólny dwutlenek węgla dzieli się na wolny i związany. wutlenek węgla związany znajduje się w wodzie pod postacią wodorowęgla- ów HCO_3^- i węglanów CO_3^{2-}. Dwutlenek węgla związany odpowiada zawarto- i dwutlenku węgla węglanowego i wodorowęglanowego. Część wolnego CO_2 st niezbędna do utrzymania w wodzie rozpuszczonego $Ca(HCO_3)_2$, w myśl wnania:

$$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O + \mathbf{CO_2}.$$

est to tak zwana równowaga węglanowa, czyli stan, w którym woda zawiera okładnie tę ilość wolnego dwutlenku węgla, która jest potrzebna do utrzymania nów wodorowęglanowych w roztworze. Inaczej jest to równowaga hydro- eochemiczna zachodząca powszechnie w wodach podziemnych, obejmująca spółdziałanie wody z dwutlenkiem węgla oraz węglanami nierozpuszczonymi rozpuszczonymi w wodzie, głównie w formie wodorowęglanów. Dla reakcji od- wracalnej, jaką jest reakcja równowagi węglanowej, istnieje stała równowagi:

$$K = \frac{[CaCO_3][H_2O][CO_2]}{\left[Ca^{2+}\right]\left[HCO_3^-\right]^2}.$$

Ponieważ stężenia $[CaCO_3]$ i $[H_2O]$ są stałe, zatem:

$$[Ca^{2+}] = 0{,}5[HCO_3^-]^2 = [HCO_3^-].$$

Stała równowagi przyjmuje więc postać:

$$K_1 = \frac{[CO_2]}{\left[HCO_3^-\right]^3}.$$

Stała równowagi K_1 jest zależna od temperatury. Można z tego wyrażenia obliczyć stężenie przynależnego dwutlenku węgla $CO_{2p} = [CO_2] = K_1[HCO_3^-]^3$.

Kwasowość i zasadowość wód oznacza się najczęściej za pomocą mia- reczkowania dającego się zastosować do próbek o nieznacznym zabarwieniu. Metoda ta opiera się na normie PN-C-04540-03:1990/Az1:2003. Dla próbek sil- nie zabarwionych stosowane są metody z wykorzystaniem analizy instrumental- -02:1990/Az1:2003.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

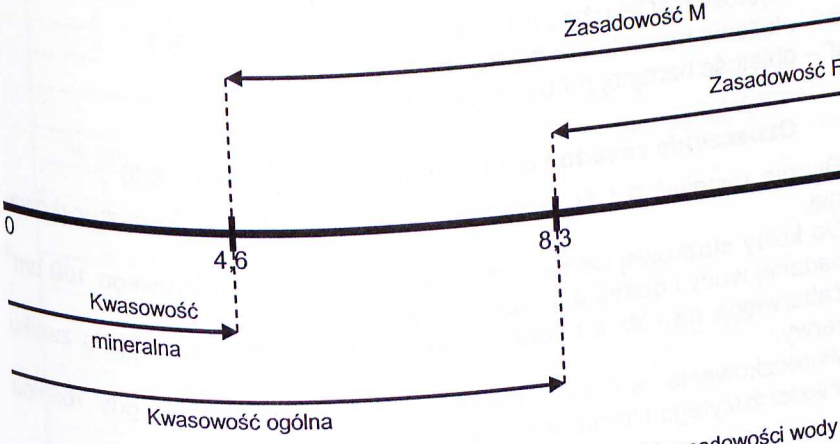
biureta o poj. 25-50 cm^3
cylinder miarowy poj. 100 cm^3
zlewki o poj. 50 cm^3
papierki wskaźnikowe

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

kwas solny – roztwór 0,1 N
oranż metylowy – wskaźnik
fenoloftaleina – wskaźnik
woda destylowana

Oznaczanie wartości pH wody

1. Zmierzyć wartość pH wody przy użyciu papierków wskaźnikowy
   pehametru.
2. W zależności od pH wody oznaczyć właściwe wskaźniki (rys. 5.).



Rys. 5. Występowanie poszczególnych form kwasowości i zasadowości wody
w zależności od jej odczynu

Oznaczenie kwasowości ogólnej K_{og} (gdy pH < 8,3)

1. Biuretę napełnić 0,1 N roztworem NaOH i przygotować do m
   wania.
2. Do kolby stożkowej odmierzyć za pomocą cylindra miarowego
   badanej wody.
3. Dodać 3-4 krople fenoloftaleiny i miareczkować roztworem
   pojawienia się bladego różowego zabarwienia, utrzymującego
   co najmniej 3 min.
4. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie lub do momentu, g
   w ilości zużytego titranta nie przekracza 0,1 cm^3.

Oznaczenie kwasowości mineralnej K_m (gdy pH < 4,6)

1. Biuretę napełnić 0,1 N roztworem NaOH i przygotować do
   wania.
2. Do kolby stożkowej odmierzyć za pomocą cylindra miarowe
   badanej wody.
3. Dodać 3-4 krople oranżu metylowego i miareczkować roztwo
   do zmiany barwy z czerwonej na żółtopomarańczową.
4. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie lub do momentu,
   w ilości zużytego titranta nie przekracza 0,1 cm^3.

Obie formy kwasowości oblicza się według wzoru:

$$X = \frac{c \cdot a \cdot 1000}{V} \text{ [mval} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]},$$

gdzie: a – objętość NaOH użyta do zmiareczkowania próby [cm^3],
c – stężenie normalne roztworu NaOH [val · dm^{-3}],
V – objętość badanej próbki wody [cm^3].

Oznaczenie zasadowości mineralnej Z_F (gdy pH > 8,3)

1. Biuretę napełnić 0,1 N roztworem HCl i przygotować do miareczkowania.
2. Do kolby stożkowej odmierzyć za pomocą cylindra miarowego 100 cm^3 badanej wody i dodać 3-4 krople fenoloftaleiny.
3. Zabarwioną na różowo wodę miareczkować roztworem HCl do zaniku barwy.
4. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie lub do momentu, gdy różnica w ilości zużytego titranta nie przekracza 0,1 cm^3.

Oznaczenie zasadowości ogólnej Z_M (gdy pH > 4,6)

1. Biuretę napełnić 0,1 N roztworem HCl i przygotować do miareczkowania.
2. Do kolby stożkowej odmierzyć za pomocą cylindra miarowego 100 cm^3 badanej wody i dodać 3-4 krople oranżu metylowego.
3. Miareczkować roztworem HCl do zmiany barwy z żółtej na żółtoróżową (łososiową).
4. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie lub do momentu, gdy różnica w ilości zużytego titranta nie przekracza 0,1 cm^3.

Obie formy zasadowości oblicza się według wzoru:

$$X = \frac{c \cdot b \cdot 1000}{V} \text{ [mval} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]},$$

gdzie: b – objętość HCl użyta do zmiareczkowania próby [cm^3],
c – stężenie normalne roztworu HCl [val · dm^{-3}],
V – objętość badanej próbki wody [cm^3].

Wyniki zamieścić w tab. 11.

Tabela 11. Wyniki oznaczeń kwasowości i zasadowości wody

Oznaczanie zasadowości mineralnej *F*

Nr ozn.	V_1 HCl [cm^3]	F [$mval \cdot dm^{-3}$]
1		
2		
3		

F = ... [$mval \cdot dm^{-3}$]

Oznaczanie zasadowości ogólnej *M*

Nr ozn.	V_2 HCl [cm^3]	M [$mval \cdot dm^{-3}$]
1		
2		
3		

M = ... [$mval \cdot dm^{-3}$]

Oznaczanie kwasowości ogólnej K_{Og}

Nr ozn.	V_1 NaOH [cm^3]	K_{Og} [$mval \cdot dm^{-3}$]
1		
2		
3		

K_{Og} = ... [$mval \cdot dm^{-3}$]

Oznaczanie kwasowości mineralnej K_m

Nr ozn.	V_2 NaOH [cm^3]	K_m [$mval \cdot dm^{-3}$]
1		
2		
3		

K_m = ... [$mval \cdot dm^{-3}$]

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich roz
dotyczących jakości wód.

2.2.5. Precypitometria

Miareczkowa analiza strąceniowa (wytrąceniowa) polega na
oznaczanej substancji w postaci trudno rozpuszczalnego osadu przy
nowanego roztworu odpowiedniej substancji. Te reakcje wyko
w analizie chemicznej do oznaczania jonów. Ilość (a co za tym id
oznaczanego składnika oblicza się na podstawie objętości dodane
mianowanego. W celu określenia końca miareczkowania stosuje się
wskaźnik, właściwy dla danego oznaczenia.

Podstawą oznaczeń strąceniowych jest tworzenie się związków
puszczalnych (właściwie nierozpuszczalnych) w środowisku wodny

Jeżeli kation M^+ reaguje z anionem A^- z utworzeniem trudno rozpuszczalnego związku MA, to równowagę reakcji odwracalnej:

$$M^+ + A^- \rightleftarrows MA\,(\downarrow)$$

można opisać stałymi równowagi:

$$K_{str} = \frac{[MA]}{[M^+][A^-]},$$

$$K_{rozp} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}.$$

W przypadku osadów trudno rozpuszczalnych szczególnie duże znaczenie praktyczne ma stała reakcji rozpuszczania tych osadów. We wzorze na stałą rozpuszczania stężenie wytrąconego związku [MA] jest wielkością stałą (faza stała), zatem wzór ten można uprościć, przyjmując $K_{rozp} \cdot [MA] = K_{so}$:

$$K_{so} = [M^+][A^-],$$

lub używając wykładników logarytmicznych:

$$pK_{so} = pM + pA.$$

Wielkość K_{so} jest nazywana **iloczynem rozpuszczalności** trudno rozpuszczalnej substancji MA, określanej jako iloczyn stężeń jonów tej substancji w roztworze pozostającym w równowadze z osadem. Iloczyny rozpuszczalności są wielkościami stałymi dla danego rozpuszczalnika w danej temperaturze.

Dla reakcji ogólnej typu

$$mM^{n+} + nA^{m-} \rightleftarrows M_mA_n\,(\downarrow)$$

iloczyn rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego związku M_mA_n wyraża się wzorem:

$$K_{so} = [M^{n+}]^m[A^{m-}]^n.$$

Rozpuszczalność tworzącego się osadu odgrywa decydującą rolę w analizie wagowej i w oznaczeniach precypitometrycznych. Jednak gdy w analizie wagowej można zmniejszyć ilość oznaczanej substancji pozostającej w roztworze (zmniejszyć rozpuszczalność osadu) przez dodanie nadmiaru odczynnika wytrącającego, w miareczkowej analizie strąceniowej ilość dodanego odczynnika musi być ściśle równoważna ilości składnika oznaczanego. Dlatego w oznacze-

niach strąceniowych można stosować tylko takie reakcje, w których tworzą się osady właściwie nierozpuszczalne.

Źródłem błędów w miareczkowej analizie strąceniowej może być również adsorpcja jonów na powierzchni osadu, z których osad został utworzony. Tym sposobem część oznaczonej substancji może zostać uwięziona wewnątrz cząstek osadu, powodując zmniejszenie wyników miareczkowania. Aby zmniejszyć błędy spowodowane adsorpcją, należy przeprowadzać miareczkowanie powoli, energicznie mieszając. Innym źródłem błędów jest tworzenie się roztworów koloidowych. Taki osad odznacza się większą reaktywnością, wobec czego łatwiej przebiegają reakcje uboczne, wpływając niekorzystnie na wyniki oznaczenia.

W miarę dodawania odczynnika strącającego stężenie oznaczanego składnika początkowo maleje bardzo powoli, później zmniejszanie stężenia jest coraz szybsze i wreszcie w pobliżu punktu równoważnikowego stężenie zmniejsza się skokowo. Zgodnie z równaniem iloczynu rozpuszczalności stężenie oznaczanego jonu nigdy nie może się zmniejszyć do zera, może natomiast przyjąć wartości tak małe, że dla celów praktycznych nie mają one znaczenia.

Najczęściej stosowaną metodą miareczkowania strąceniowego jest **argentometria**, w której roztworem mianowanym jest azotan(V) srebra. Ze względu na fakt, że związek ten rozkłada się powoli pod wpływem światła, roztwory azotanu srebra przechowuje się w butelkach z ciemnego szkła.

W miareczkowych metodach strąceniowych nie ma wskaźników uniwersalnych. Prawie dla każdej metody istnieje specjalny, właściwy dla niej sposób określania punktu końcowego miareczkowania. W analizie strąceniowej stosuje się dwie grupy wskaźników:

- specyficzne, tworzące z nadmiarem odczynnika strącającego barwne osady lub barwne związki kompleksowe,
- wskaźniki adsorpcyjne Fajansa,
- wskaźniki zewnętrzne.

Najczęściej używanym wskaźnikiem specyficznym jest chromian(VI) potasu, stosowany do oznaczania chlorków, bromków i jodków. W punkcie równoważnikowym pierwsza kropla nadmiaru jonów Ag^+ reaguje z jonami chromianowymi(VI), tworząc brunatnoczerwony osad Ag_2CrO_4. Metoda ta jest wykorzystywana do oznaczania chlorków metodą Mohra w środowisku obojętnym i słabo alkalicznym (PN-ISO 9297:1994). Do oznaczania chlorków i innych jonów halogenowych w środowisku kwaśnym można zastosować metodę Volharda, gdzie w charakterze wskaźnika używa się soli Fe(III). Po całkowitym strąceniu Ag^+ w postaci AgSCN, pierwsza kropla nadmiaru jonów SCN^- reaguje z Fe^{3+}, tworząc czerwony kompleks $[Fe(SCN)]^{2+}$. Obecnie jednak praktykuje się korekcję pH do zakresu właściwego dla metody Mohra.

Wskaźniki adsorpcyjne Fajansa to barwne związki organiczne – słabe kwasy (np. eozyna lub fluoresceina) o ogólnym wzorze ROH lub słabe zasady (np. pochodne rodaminy) o ogólnym wzorze RH. Istotę ich działania można wytłu-

tym, że wskaźniki zaadsorbowane na powierzchni osadu tworzą z nim o innej barwie niż wolna forma wskaźnika w roztworze.
miareczkowaniu strąceniowym stosuje się czasem barwniki zewnętrzne. pomiędzy takim wskaźnikiem i roztworem miareczkowanym przeproę na zewnątrz roztworu, np. na bibule nasyconej wskaźnikiem lub sporoplowym na płytce porcelanowej.

ĆWICZENIE 8.
Argentometryczne oznaczanie chlorków metodą Mohra

r wolny w przyrodzie w stanie wolnym pojawia się dość rzadko (m.in. wulkanicznych). Zazwyczaj występuje w postaci związków rozpuszw wodzie morskiej bądź jako składnik złóż osadowych pochodzenia o. Jego zwartość w skorupie ziemskiej wynosi 0,19%. Głównymi mizawierającymi chlor jest halit – sól kamienna (NaCl), karnalit $l_2 \cdot 6H_2O$), sylwinit [(K,Na)Cl]. W wodach morskich znajduje się około nów chlorkowych (w postaci NaCl, $MgCl_2$). Sole kwasu chlorowodorozeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Chlorki są w większości łatwo zają się w wodzie, stąd ich obecność we wszystkich wodach naturalątek stanowią: chlorek srebrowy (AgCl), chlorek rtęci (Hg_2Cl_2) i chlorek uCl). Zawartość chlorków w wodach naturalnych może wynosić od siątych grama do kilkuset gramów m^{-3}.
ki pochodzące z gleby lub z pokładów soli znajdujących się na danym stępują w ilościach stosunkowo stałych i przyjęło się nazywać je norch obecność nie świadczy o zanieczyszczeniu, natomiast wzrost ich może świadczyć o zanieczyszczeniu lub dopływie zasolonych wód warstw wodonośnych. Chlorki pochodzące z przemian metabolicznych mach żywych i ze ścieków przemysłowych są ważnym wskaźnikiem zczenia wody. Obserwuje się wtedy także wzrost związków azotonialności i zwiększoną liczbę bakterii. Dlatego, oceniając chlorki należy zwrócić uwagę na ich pochodzenie. Chlorki nie stanowią zala organizmu, są nawet niezbędne dla jego prawidłowej egzystencji, y dużym stężeniu nadają wodzie nieprzyjemny smak. W dużych ilogą działać toksycznie, a ich działanie zależy od rodzaju kationu. Dostężenie Cl^- w wodzie do picia wynosi 250 $mg \cdot dm^{-3}$. Chlorki w duach powodują korozję metali, dając sole rozpuszczalne w wodzie. iają w ten sposób tworzenie powłoki ochronnej. Duże zasolenie wody we dla roślin.
aczania zawartości chlorków są stosowane następujące metody:
oda Mohra (argentometryczna) do oznaczeń w środowisku obojętlub słabo alkalicznym,

- metoda Volharda (argentometryczna) do oznaczeń w śro
śnym,
- miareczkowanie merkurymetryczne ($HgNO_3$),
- metoda potencjometryczna z zastosowaniem elektrody jono

Metoda Mohra (PN-ISO 9297:1994) polega na miareczkowa azotanem(V) srebra ($AgNO_3$) wobec chromianu(VI) potasu (K wskaźnika. W roztworze obojętnym lub słabo alkalicznym (pH = 6, cja chlorków z jonami srebra prowadzi do powstania nierozpuszcza srebra (AgCl), wytrącającego się ilościowo:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow.$$

Po całkowitym strąceniu Cl^- nadmiar jonów Ag^+ reaguje z K_2C jąc zmianę barwy roztworu na żółtobrunatną:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow,$$

co świadczy o zmiareczkowaniu jonów chlorkowych. Metodę Mohr przy zawartości chlorków > 5 $mg \cdot dm^{-3}$. W oznaczeniu przeszka > 30 mg $Pt \cdot dm^{-3}$, mętność > 30 NTU, Fe > 10 $mg \cdot dm^{-3}$, > 25 $mgPO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$, bromki, jodki, cyjanki, siarczki, siarczany(IV) ($S_2O_3^{2-}$).

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

biureta o poj. 25-50 cm^3
zlewka o poj. 50 cm^3
kolby stożkowe o poj. 250-300 cm^3
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

$AgNO_3$ – roztwór 0,1 N
K_2CrO_4 – roztwór 10%
woda destylowana

1. Biuretę napełnić 0,1 N roztworem $AgNO_3$ i przygotować d wania.
2. Do kolby stożkowej odmierzyć cylindrem miarowym 100 wody (w przypadku wyższego stężenia badaną próbkę na czyć wodą destylowaną).
3. Dodać 1 ml roztworu chromianu potasowego (K_2CrO_4) i m roztworem azotanu srebrowego do zmiany zabarwienia natne.
4. Miareczkować w podobny sposób próbę kontrolną z wodą przy użyciu tej samej ilości wody i chromianu potasowego.
5. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie lub do momentu, w ilości zużytego titranta nie przekracza 0,1 cm^3.

Obliczanie wyników

Zawartość chlorków w badanej wodzie obliczyć, uwzględniając próbę kontrolną według wzoru:

$$[Cl^-] = \frac{c \cdot (a-b) \cdot M_{Cl} \cdot 1000}{V} \quad [mg \cdot dm^{-3}],$$

gdzie: c – miano (molowość) roztworu $AgNO_3$,
a – objętość $AgNO_3$ zużyta na miareczkowanie badanej próbki wody [cm^3],
b – objętość $AgNO_3$ zużyta na miareczkowanie próby kontrolnej [cm^3],
V – objętość próbki wody użytej do oznaczenia [cm^3],
M_{Cl} – masa molowa chloru 35,5 g · mol^{-1} Cl.

Uzyskane wyniki zestawić w tab. 12.

Tabela 12. Wyniki oznaczenia chlorków w wodzie metodą Mohra

Oznaczanie chlorków metodą Mohra		
Nr ozn.	V_1 $AgNO_3$ [cm^3]	$[Cl^-]$ [mg · dm^{-3}]
1		
2		
3		
$[Cl^-]_{śr}$ = ... [mg · dm^{-3}]		

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

2.2.6. Kompleksometria

Metody chemiczne analizy ilościowej oparte na tworzeniu się rozpuszczalnych związków kompleksowych (kompleksów) są nazywane **metodami kompleksometrycznymi** lub **kompleksometrią**.

W zależności od rodzaju tworzącego się kompleksu miareczkowanie kompleksometryczne można podzielić na miareczkowanie, w którym tworzą się kompleksy proste oraz chelatowe. **Związek kompleksowy** składa się z atomu centralnego i ligandów. **Atom centralny** (kation metalu) jest akceptorem, a **ligand** jest donorem elektronów. Najprostszą reakcję kompleksowania można przedstawić równaniem, w którym dla uproszczenia pominięto ładunki:

$$M + nL \leftrightarrow ML_n,$$

gdzie: M – atom centralny,
L – ligand.

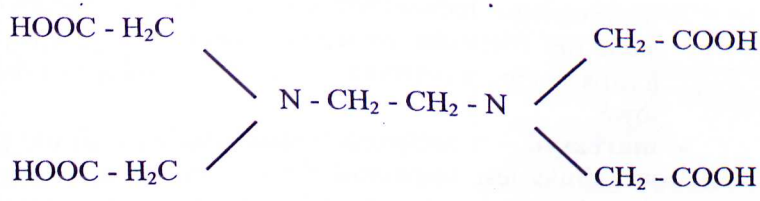
W związkach kompleksowych występuje wiązanie koordynacyjne, w którym para elektronowa pochodzi od atomu ligandowego. Atom centralny koordynuje na swoich orbitalach elektrony pochodzące od ligandu. **Liczba koordynacyjna** jest liczbą wiązań koordynacyjnych utworzonych przez atom centralny. Najczęściej liczby koordynacyjne przyjmują wartość 4 oraz 6 i wiążą się z przestrzenną strukturą kompleksów. Kompleks, w którym liczba wiązań koordynacyjnych jest równa maksymalnej liczbie koordynacyjnej atomu centralnego, nazywa się kompleksem koordynacyjnie nasyconym. Ligand w zależności od swoich właściwości może zajmować jedno albo kilka miejsc koordynacyjnych atomu centralnego. Ligandy mające jedną wolną parę elektronową nazywa się **ligandami jednopozycyjnymi**, tworzą one kompleksy proste. Ligandy, które zajmują dwa miejsca koordynacyjne lub więcej, nazywa się **ligandami wielopozycyjnymi** lub **chelatowymi**. Jedno miejsce koordynacyjne zajmują takie ligandy, jak: H_2O, NH_3, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^- i in. W tym przypadku liczba ligandów odpowiada liczbie koordynacji. Kompleks zawierający jeden jon centralny i więcej niż jeden rodzaj ligandów nazywa się **kompleksem mieszanym** (heteroligandowym).

W zależności od liczby atomów centralnych w cząsteczce kompleksy można podzielić na jednordzeniowe – zawierające jeden atom centralny (ML_n) i wielordzeniowe – zawierające dwa atomy centralne lub więcej (M_mL_n), których ligandy tworzą sferę koordynacji, łącząc się za pomocą grup mostkowych.

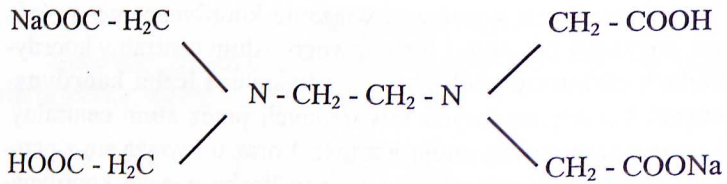
Kompleksy chelatowe tworzą ligandy wielopozycyjne, zawierające w cząsteczce więcej niż jeden atom ligandowy. Ligandy wielopozycyjne łączą się z metalami w kompleksy, tworząc pierścienie. Kompleksy, w których metal wchodzi w skład pierścienia, nazywają się kompleksami chelatowymi. Odczynniki chelatujące, czyli ligandy wielopozycyjne, tworzą kompleksy trwalsze niż ligandy proste. Najtrwalsze są kompleksy chelatowe zawierające pierścienie 5-członowe, nieco mniej trwałe są kompleksy zawierające pierścienie 6-członowe.

Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA, komplekson II, kwas wersenowy – rys. 6.) tworzy z kationami metali bardzo trwałe kompleksy.

Ponieważ komplekson II właściwie nie rozpuszcza się w wodzie, to w praktyce analitycznej do oznaczeń kompleksometrycznych stosuje się jego disodową sól (EDTA, komplekson III, wersenian disodowy – rys. 7.).



Rys. 6. Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA)



Rys. 7. Sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego

Komplekson II i III reaguje z jonami metali w stosunku molowym 1:1, niezależnie od wartościowości metalu. Sześć atomów ligandowych jednej cząsteczki kwasu etylenodiaminotetraoctowego (2 atomy azotu i 4 atomy tlenu) wysyca koordynacyjnie atom metalu. Kompleksy EDTA z metalami są bezbarwne lub barwne.

Dzięki wynalezieniu wielu barwnych wskaźników, umożliwiających dokładną obserwację końca reakcji kompleksowania jonów podczas miareczkowania mianowanymi roztworami EDTA, kompleksometria znalazła zastosowanie do oznaczania wielu metali i niemetali. Wskaźnikami kompleksometrycznymi są barwne substancje organiczne, które w określonych warunkach miareczkowania tworzą z oznaczanym jonem metalu kompleks znacznie różniący się swym kolorem od zabarwienia wolnego wskaźnika. Wprowadzany podczas miareczkowania roztwór EDTA wypiera kationy metalu z mniej trwałego kompleksu metal–wskaźnik, tworząc trwalszy kompleks metal–EDTA. W punkcie końcowym miareczkowania roztwór przyjmuje zabarwienie wolnego wskaźnika.

Najczęściej stosowane wskaźniki stosowane w kompleksometrii są następujące:

- **czerń eriochromowa *T*** – zachowuje się jak wskaźnik alkacymetryczny. Zależnie od pH występuje w trzech zabarwionych postaciach. W roztworach kwaśnych istnieje postać czerwona, w zakresie pH 7-11 – niebieska, a w roztworach silnie alkalicznych – pomarańczowa. W środowisku zbuforowanym (pH 9-10) niebieska postać wskaźnika tworzy różowofioletowe kompleksy chelatowe z wieloma jonami metali (np. magnezem, wapniem, cynkiem, niklem),
- **fiolet pirokatechinowy** – tworzy intensywnie zabarwione kompleksy z jonami wielu metali. Wykazuje także właściwości wskaźnika alkacymetrycznego. Jednoelektroujemny anion ma zabarwienie żółte. Ze wzrostem pH roztworu następuje stopniowa dysocjacja grup fenolowych, a zabarwienie wskaźnika przechodzi w fiołkowe i dalej w czerwonofioletowe,
- **mureksyd** – w roztworach słabo alkalicznych (do pH = 9) zabarwienie wskaźnika jest czerwonofioletowe. Przy wzroście wartości pH, wskutek dysocjacji atomów wodoru zabarwienie roztworu wskaźnika staje się fioletowe,

- **wskaźniki redoks** – przed punktem końcowym miareczkowania zabarwiają roztwór na kolor właściwy dla jego utlenionej postaci.

W kompleksometrii z użyciem EDTA stosuje się głównie miareczkowanie proste (bezpośrednie). Po wprowadzeniu do badanego roztworu odpowiednich środków maskujących i ustaleniu wartości pH na właściwym poziomie dodaje się wskaźnik i miareczkuje roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu.

Miareczkowanie odwrotne stosuje się w przypadku oznaczania metali, których kompleksy z EDTA tworzą się powoli, gdy nie można dobrać odpowiedniego wskaźnika do miareczkowania bezpośredniego, a także gdy oznaczany metal mógłby hydrolizować przy pH wymaganym podczas miareczkowania bezpośredniego. Miareczkowanie odwrotne polega na tym, że do badanego roztworu wprowadza się nadmiar roztworu EDTA, po czym niezwiązaną część odczynnika miareczkuje się mianowanym roztworem odpowiedniego metalu (najczęściej cynku lub magnezu).

Pośrednim sposobem miareczkowania roztworem EDTA jest miareczkowanie przez podstawienie. Jeśli nie uzyskuje się z określonym metalem wyraźnego punktu końcowego miareczkowania przy użyciu danego wskaźnika, to do roztworu metalu dodaje się roztwór kompleksu EDTA z magnezem. Ponieważ trwałość kompleksu EDTA z magnezem jest mniejsza niż trwałość kompleksów EDTA z większością innych metali, to wszystkie te metale mogą wypierać jon magnezu. Uwolniony w równoważnej ilości magnez miareczkuje się mianowanym roztworem EDTA.

ĆWICZENIE 9.
Oznaczanie twardości wody metodą wersenianową

Twardość wody jest pojęciem umownym, określającym zawartość w wodzie kationów dwuwartościowych, głównie wapnia Ca^{2+} i magnezu Mg^{2+}. Mogą to być także kationy, takie jak: żelazo Fe^{2+}, mangan Mn^{2+}, bar Ba^{2+}, stront Sr^{2+} i in.

Twardość wody była pierwotnie definiowana jako właściwość polegająca na zużywaniu pewnych ilości mydła bez wytworzenia piany, podczas wstrząsania próbki wody z mydłem. Obecne w wodzie kationy tworzą bowiem z dodawanym do wody mydłem nierozpuszczalne mydła wapienne, magnezowe i in. Piana zaczyna się wytwarzać dopiero wtedy, gdy nastąpi ich całkowite strącenie.

Dalej wymieniono różne rodzaje twardości wody.

Twardość ogólna wody surowej (niegotowanej) – odpowiada całkowitej zawartości jonów wapnia i magnezu oraz innych jonów metali powodujących twardość wody. Na twardość ogólną składają się:

- **twardość przemijająca** – wywołana przez wodorowęglany wapnia i magnezu. Może być usunięta w trakcie gotowania. Zachodzi wówczas termiczny rozkład wodorowęglanów wapnia i magnezu według równań:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow,$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow.$$

Podczas ogrzewania wody rozpuszczalność dwutlenku węgla obniża się i wydziela się on do atmosfery. Prowadzi to do naruszenia równowagi węglanowo-wapniowej i z wody wytrącają się: trudno rozpuszczalny węglan wapnia i wodorotlenek magnezu, tworząc tzw. kamień kotłowy,

- **twardość stała** – twardość wody pozostająca po przegotowaniu.

Inny podział twardości wody jest następujący:

- **twardość węglanowa** – twardość wody wywołana przez wodorowęglany HCO_3^-, węglany CO_3^{2-} i wodorotlenki OH^- wapnia i magnezu. Twardość węglanową często utożsamia się z twardością przemijającą, co nie jest słuszne, ponieważ po przegotowaniu zostają w wodzie węglany i wodorotlenki. Tak więc twardość węglanowa jest wyższa od twardości przemijającej,
- **twardość niewęglanowa** – stanowi różnicę między twardością ogólną a twardością węglanową. Określa zawartość chlorków, siarczanów, azotanów i innych rozpuszczalnych soli, głównie wapnia i magnezu.

W wodach o małej zawartości węglanów i wodorowęglanów sodu i potasu można przyjąć, że twardość węglanowa odpowiada w przybliżeniu zasadowości ogólnej. Gdy twardość ogólna jest większa od zasadowości ogólnej, wtedy twardość węglanowa odpowiada zasadowości, a pozostała część twardości ogólnej jest twardością niewęglanową. Gdy twardość ogólna jest równa lub mniejsza od zasadowości ogólnej, wtedy twardość ogólna jest równoważna twardości węglanowej.

Twardość wody można obliczyć, znając stężenia kationów dwuwartościowych:

$$\text{twardość } [\text{mg } CaCO_3 \cdot dm^{-3}] = \text{stężenie } Ca^{2+}\ [\text{mg} \cdot dm^{-3}] \cdot 2{,}497 +$$
$$+ \text{stężenie } Mg^{2+}\ [\text{mg} \cdot dm^{-3}] \cdot 4{,}116.$$

Twardość wody jest wyrażana w specjalnych jednostkach twardości – w stopniach (niemieckich, francuskich i angielskich), w miligramach, w milimolach, w ppm (parts per milion), w miligramorównoważnikach (czyli milivalach jonów wapnia i magnezu w 1 dm^3 wody). Jeden stopień twardości (niemiecki) odpowiada zawartości 10 mg CaO lub równoważnej ilości, tj. 7,19 mg MgO w dm^3 wody, 1 mval CaO wynosi 28,04 mg, 1 mval MgO to 20,16 mg.

Twardość podaną w określonych jednostkach można przeliczyć na inne. W tabeli 13. podano zależności między różnymi jednostkami twardości.

Tabela 13. Współczynniki przeliczeniowe jednostek twardości wody

Jednostki	mval·dm^{-3}	°tw. niemiecki	°tw. francuski	°tw. angielski	ppm	mmol·dm^{-3}
	28 mg CaO lub 50 mg $CaCO_3 \cdot dm^{-3}$	10 mg $CaO \cdot dm^{-3}$	10 mg $CaCO_3 \cdot dm^{-3}$	14,3 mg $CaCO_3 \cdot dm^{-3}$	1 mg $CaCO_3 \cdot dm^{-3}$	100 mg $CaCO_3 \cdot dm^{-3}$
mval·dm^{-3}	1	2,8	5	3,5	50	0,5
°tw. niemiecki	0,357	1	1,78	1,25	17,8	0,18
°tw. francuski	0,2	0,56	1	0,7	10	0,1
°tw. angielski	0,286	0,8	1,43	1	14,3	0,14
ppm	0,02	0,056	0,1	0,07	1	0,01
mmol·dm^{-3}	2	5,6	10	7,02	100	1

Wody naturalne mogą się znacznie różnić twardością. Wody opadowe są bardzo miękkie, ich twardość jest bliska zeru. W wodach słodkich przeważa twardość wapniowa. Wody powierzchniowe, zwłaszcza potoków górskich, są na ogół miękkie. Większą twardość wykazują wody podziemne. Bardzo miękkie wody mają posmak mdły, niewyraźny albo są bez smaku. Wody twarde o dużej zawartości wodorowęglanu wapnia są smaczne, natomiast wody o dużej zawartości soli magnezu bywają gorzkie. Skalę twardości wody podano w tab. 14.

Tabela 14. Skala twardości wody

Niemiecki stopień twardości	Skala twardości
0-5	bardzo miękka
5-10	miękka
10-15	średnio twarda
15-20	znacznie twarda
20-30	twarda
powyżej 30	bardzo twarda

Wody twardej nie powinno się używać w gospodarstwach domowych i przemyśle, ponieważ powoduje ona: wzrost zużycia mydła i środków piorących, przy częstym myciu podrażnienie skóry, powstanie kamienia kotłowego, który utrudnia wymianę ciepła i wywołuje korozję w wymiennikach ciepła (głównie chlorek magnezu).

Oznaczenie twardości ogólnej polega na zmiareczkowaniu próbki wody roztworem wersenianu disodu wobec czerni eriochromowej *T* jako wskaźnika. Jony wapnia i magnezu w roztworze wodnym przy pH około 10 zmieniają niebieskie zabarwienie czerni eriochromowej *T*, tworząc z nią związek kompleksowy o intensywnym fioletowym zabarwieniu. Wersenianowe kompleksy wapnia i magnezu są trwalsze od kompleksów tych jonów ze wskaźnikiem. Podczas

miareczkowania, po związaniu wszystkich jonów wapnia i magnez
senian, w punkcie końcowym miareczkowania następuje zmiana
roztworu z fioletowego na niebieskie, spowodowana wydzielaniem
wskaźnika. Metoda jest oparta na PN-ISO 6059:1999.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

kolby stożkowe o poj. 300 cm^3
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3
zlewka
biureta o poj. 25 cm^3
pipeta

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

bufor amoniakalny pH = 1
wersenian disodu (EDTA
0,02 M
czerń eriochromowa T – w

1. Biuretę napełnić roztworem wersenianu sodu i przygotowa
kowania.
2. Do kolby stożkowej odmierzyć cylindrem miarowym 100
wody.
3. Dodać 2 cm^3 buforu amoniakalnego i szczyptę czerni eriochr
4. Próbkę natychmiast miareczkować roztworem EDTA do
roztworu z fioletowej na niebieską.
5. Barwa nie powinna ulec zmianie w ciągu 2-3 min.
6. Za wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną z co n
oznaczeń.

Obliczanie wyników

Twardość ogólną badanej próbki obliczyć według wzorów:

$$T_{og} = \frac{a \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{V \cdot 2{,}8} \quad [\text{mval} \cdot \text{dm}^{-3}],$$

$$T_{og} = \frac{a \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{V} \quad [°\text{n}],$$

gdzie: 0,1 – współczynnik przeliczeniowy (1 cm^3 wersenianu s
da 0,1°n),
a – ilość roztworu wersenianu disodu zużytego do m
[cm^3],
V – objętość próbki użytej do oznaczenia [cm^3].

Uzyskane wyniki zestawić w tab. 15.

Tabela 15. Wyniki oznaczenia twardości ogólnej

Nr ozn.	V_{EDTA} [cm^3]	T_{og} [$mval \cdot dm^{-3}$]	T_{og} [°tw. niemiecki]
1			
2			
3			

T_{og} = ...[$mval \cdot dm^{-3}$], T_{og} = ...[°tw. niemiecki]

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

2.2.7. Redoksometria

Metodami redoksometrycznymi nazywa się łącznie metody oksydymetryczne i metody reduktometryczne. W **metodach oksydometrycznych** miareczkuje się odczynnikiem o właściwościach utleniających. Metody te służą do bezpośredniego oznaczania substancji o charakterze redukującym. **Metody reduktometryczne**, w których miareczkuje się odczynnikiem redukującym, służą do oznaczania substancji o właściwościach utleniających.

Zwykle przed miareczkowaniem redoks trzeba przeprowadzić oznaczaną substancję w postać zredukowaną (jeśli miareczkuje się roztworem utleniacza) lub w postać utlenioną (jeśli miareczkuje się roztworem reduktora). Najczęściej stosuje się takie reduktory lub utleniacze, które można następnie łatwo usunąć z roztworu. Jako reduktorów wygodnie jest użyć: dwutlenku siarki, chlorku cyny(II) i amalgamatów metali. Często jako substancje utleniające stosuje się nadtlenek wodoru lub brom, których nadmiar łatwo się usuwa z badanego roztworu.

Do najważniejszych metod oksydymetrycznych należą: manganometria, cerometria, chromianometria i bromianometria. Najczęściej stosowaną metodą reduktometryczną jest jodometria.

Manganometria

Manganian(VII) potasu $KMnO_4$ (powszechnie stosowana nazwa to nadmanganian potasu) należy do najsilniejszych utleniaczy spośród stosowanych w metodach oksydometrycznych.

W środowisku kwaśnym w reakcji bierze udział pięć elektronów, przy czym manganian(VII) redukuje się do kationu manganu(II):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O.$$

W środowisku od słabo kwaśnego do słabo alkalicznego manganian(VII) ulega redukcji do tlenku manganu(IV):

$$MnO_4^-$$

W roztworze silnie alkalicznym fioletowy jon manganianu(VII) redukuje się do zielonego jonu manganianu(VI):

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-}.$$

W analizie chemicznej najczęściej wykorzystuje się utlenianie manganianem(VII) w środowisku kwaśnym. W manganometrii nie korzysta się ze wskaźników redoks, lecz wykorzystuje się intensywne zabarwienie jonów MnO_4^-.

Najodpowiedniejszym kwasem, w którego środowisku przeprowadza się miareczkowanie, jest kwas siarkowy. Kwasu solnego nie stosuje się, ponieważ manganian(VII) może utlenić jony chlorkowe do wolnego chloru. Manganometrycznie oznacza się wiele substancji nieorganicznych o charakterze redukującym, jak żelazo(II), arsen (III), antymon(III), mangan(II), wanad(IV), nadtlenek wodoru, siarczan(IV), azotan(III), żelazocyjanki i in. Z substancji organicznych oznacza się szczawiany, mrówczany, salicylany, metanol, cukry.

Roztwory managnianu(VII) potasu nie są bardzo trwałe, stosunkowo najtrwalsze są roztwory obojętne. Roztwory $KMnO_4$ należy zabezpieczać przed kurzem i zanieczyszczeniami organicznymi, należy chronić przed światłem (przechowywać w ciemnych butelkach).

Jodometria

Podstawą wszystkich oznaczeń jodometrycznych jest odwracalna reakcja:

$$I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-.$$

Potencjał utleniający układu $I_2/2I^-$ wynosi 0,535 V. Metoda jodometryczna może być więc stosowana zarówno w oznaczaniu substancji utleniających, jak i w przypadku substancji redukujących, gdyż kierunek powyższej reakcji zależy od wartości potencjału utleniającego oznaczanej substancji.

Substancje, których potencjały utleniające są znacznie niższe (<0,535 V) od potencjału utleniającego $I_2/2I^-$, można miareczkować bezpośrednio roztworem jodu. Takim bezpośrednim sposobem oznacza się wiele substancji redukujących, np. siarczki, siarczany(IV), tiosiarczany, arsen(III), cynę(II). Dział jodometrii, w którym bezpośrednio miareczkuje się roztworem jodu, nazywa się **jodymetrią**.

Substancje o znacznie wyższym (>0,535 V) potencjale utleniającym niż potencjał utleniający układu $I_2/2I^-$ utleniają jony jodkowe do jodu. Wydzielony w równoważnej ilości jod odmiareczkowuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-.$$

Jodometrycznie oznacza się bromiany(V), jodany(V), dichromiany(VI), manganiany(VII), tlen, chlor, nadtlenek wodoru, miedź(II), żelazo(III). Jodome-

trię stosuje się też do oznaczania związków organicznych, takich jak aldehyd mrówkowy, aceton czy hydrochinon.

Potencjał utleniający układu $I_2/2I^-$ nie zależy od odczynu środowiska do pH około 8. W roztworach alkalicznych jod reaguje z jonami hydroksylowymi, tworząc nietrwałe jony jodanowe(I), przechodzące w jodany(V) i jodki. Wskaźnikiem w jodometrii może być sam jod lub skrobia. W reakcji jodu ze skrobią powstaje mocno niebiesko zabarwiony związek.

Jodometria jest obarczona pewnymi błędami, ze względu na lotność jodu. Z tego powodu miareczkowanie jodometryczne prowadzi się wobec dużego nadmiaru jodku potasu, co przesuwa równowagę reakcji w kierunku nielotnego trójjodku potasu:

$$KI + I_2 \rightarrow KI_3.$$

Roztwór jodu w jodku potasu należy przechowywać w ciemnej butelce.

ĆWICZENIE 10.
Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą Winklera

Tlen rozpuszczony w wodzie pochodzi głównie z powietrza oraz w pewnych przypadkach z procesów fotosyntezy roślin wodnych. Tlen występuje prawie zawsze w wodach stykających się bezpośrednio z atmosferą, a więc wodach powierzchniowych i płytkich wodach podziemnych.

Tlen rozpuszczony jest niezbędny do życia wodnych organizmów żywych. Ma podstawowe znaczenie dla wszelkich procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w wodach naturalnych. Procesy zachodzące z udziałem tlenu są nazywane **procesami aerobowymi**. Procesy aerobowe prowadzą do zmniejszenia zanieczyszczeń w wodach naturalnych. W wodach powierzchniowych zanieczyszczonych substancjami organicznymi rozpuszczony tlen jest zużywany w procesach biochemicznego rozkładu tych związków.

Zawartość tlenu w wodzie ulega zmianom. W wodach powierzchniowych stężenie tlenu jest zwykle niższe latem niż zimą. W wyższej temperaturze zmniejsza się rozpuszczalność tlenu i zwiększa szybkość procesów biochemicznych zużywających tlen. Zużywany w procesach biochemicznych tlen jest uzupełniany tlenem z atmosfery i tlenem z procesu fotosyntezy.

Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest jednym z najważniejszych wskaźników jakości wody. W przypadku obecnego w wodzie agresywnego dwutlenku węgla duża zawartość tlenu przyspiesza proces korozji. Dlatego wody zawierające rozpuszczony tlen i agresywny dwutlenek węgla, przeznaczone do zasilania kotłów parowych, poddaje się odgazowaniu.

Zawartość rozpuszczonego w wodzie tlenu podaje się w $\mathbf{mg \cdot dm^{-3}}$ lub w **procentach nasycenia** wody tlenem. **Stopień nasycenia wody tlenem [%]**

jest to stosunek zawartości tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie do maksymalnej zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie destylowanej w danej temperaturze, przy ciśnieniu 760 mm Hg. W określonych warunkach temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym może się rozpuścić w wodzie określona liczba miligramów tlenu w litrze wody. Ilość ta daje **nasycenie pełne**, czyli 100%. Zawartość tlenu x w procentach nasycenia oblicza się według wzoru:

$$x = \frac{a \cdot 760 \cdot 100}{b \cdot B} \ [\%],$$

gdzie: a – zawartość tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie [$mg \cdot dm^{-3}$],
b – maksymalna ilość tlenu [mg] zawarta w 1 dm^3 wody destylowanej o temperaturze wody badanej, potrzebna do nasycenia wody tlenem podczas zetknięcia się z wolnym powietrzem przy ciśnieniu 760 mg Hg (wartość odczytana z tab. 16.),
B – ciśnienie w czasie pobrania próbki [mm Hg].

Procent nasycenia wody tlenem jest ważnym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód. W czystych wodach powierzchniowych nasycenie wody tlenem wynosi około 100%, a w wodach o wyraźnym zanieczyszczeniu spada nawet do 40%. Duży deficyt tlenowy jest szkodliwy dla środowiska wodnego. Gdy zawartość tlenu spada poniżej 30% nasycenia (2-3 $mg \cdot dm^{-3}$), powoduje to zaburzenie rozwoju wielu organizmów (głównie ryb), a gdy ma wartość poniżej 20% życie biologiczne prawie zanika. Przy całkowitym braku tlenu (**warunki anaerobowe**) w wyniku zachodzących procesów gnilnych wody nabierają nieprzyjemnego zapachu. W płytkich stojących wodach powierzchniowych przy silnym nasłonecznieniu zachodzi często zjawisko przesycenia wody tlenem (zawartość tlenu rozpuszczonego może znacznie przekraczać 100% nasycenia), na skutek intensywnej fotosyntezy roślin wodnych.

Tabela 16. Ilość tlenu potrzebna do całkowitego nasycenia 1 dm^3 wody destylowanej (o temperaturze t), stykającej się z powietrzem o zawartości 20,9% tlenu pod ciśnieniem 1 atm.

Temperatura [°C]	Rozpuszczalność tlenu [$mg \cdot dm^{-3}$]	Temperatura [°C]	Rozpuszczalność tlenu [$mg \cdot dm^{-3}$]	Temperatura [°C]	Rozpuszczalność tlenu [$mg \cdot dm^{-3}$]
0	14,62	11	11,08	22	8,83
1	14,23	12	10,83	23	8,68
2	13,84	13	10,60	24	8,53
3	13,48	14	10,37	25	8,38
4	13,13	15	10,15	26	8,22
5	12,80	16	9,95	27	8,07
6	12,48	17	9,75	28	7,92
7	12,17	18	9,54	29	7,77
8	11,87	19	9,35	30	7,63
9	11,59	20	9,17	-	-
10	11,33	21	8,99	-	-

W wodach powierzchniowych stojących zawartość tlenu jest uwarunkowana nie tylko czystością wody, ale także jej naturalnym uwarstwieniem. W jeziorach w okresie stagnacji letniej rozróżnia się trzy wyraźne warstwy:

- warstwa I (zwana **epilimnionem**) sięga najczęściej do głębokości około 2-12 m. Znajduje się w stanie stałej cyrkulacji, a zawartość w niej tlenu jest uwarunkowana przede wszystkim czystością wody. Jest to warstwa dobrze natleniona,
- warstwa II (zwana **metalimnionem**) znajduje się pod epilimnionem. Jest nazywana także **termokliną**, ze względu na spadek temperatury większy niż 1°C na 1 m głębokości. Miąższość tej warstwy wynosi zazwyczaj od jednego do kilku metrów. Warstwa ta jest uboga w tlen nawet w wodach bardzo czystych,
- warstwa III (zwana **hipolimnionem**) jest warstwą przydenną, nieruchomą. W większości głębokich i zeutrofizowanych jezior jest uboga w tlen lub nie zawiera go wcale.

W okresie wiosennym i jesiennym w jeziorze następuje cyrkulacja na skutek zmian temperatury. Woda w całym zbiorniku ulega wymieszaniu, przez co ogólna zawartość tlenu spada poniżej stopnia nasycenia odpowiadającego danej wodzie w warstwie powierzchniowej. Okoliczności te należy uwzględnić przy badaniu wód powierzchniowych.

W wodach podziemnych obecność tlenu ma zupełnie inne znaczenie w ocenie higienicznej. W wodach płytkich, w których tlen znajduje się zawsze w pewnych ilościach, jego obecność nie ma znaczenia sanitarno-higienicznego. W wodach głębokich, gdzie tlen może występować tylko w nieznacznych ilościach, większa jego zawartość nasuwa podejrzenie dopływu wód płytkich. Tlen rozpuszczony oznacza się w wodach powierzchniowych, w których jego obecność jest nieodzownym warunkiem istnienia większości organizmów wodnych biorących udział w procesie samooczyszczania się wód powierzchniowych.

Znaczenie tlenu w wodzie pod względem technicznym zależy od obecności w niej agresywnego dwutlenku węgla. W przypadku gdy woda zawiera agresywny dwutlenek węgla, obecny w niej tlen sprzyja korozji, a nawet ją warunkuje, natomiast gdy w wodzie nie ma agresywnego CO_2, obecny w niej tlen nie posiada znaczenia korodującego.

Oznaczenie tlenu rozpuszczonego w wodzie i w ściekach przebiega w dwóch etapach.

Etap I. Obejmuje proces utrwalania. Mangan wprowadzony do próbki badanej w formie siarczanu(VI) manganu(II) równolegle z alkalicznym roztworem jodku potasu (KI + KOH) wytrąca się w postaci białego, kłaczkowatego osadu wodorotlenku manganu(II):

$$MnSO_4 + 2KOH \rightarrow Mn(OH)_2 + K_2SO_4.$$

Zawarty w badanej próbce tlen rozpuszczony utlenia mangan $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ zgodnie z reakcją:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2,$$

po czym osad zmienia barwę na jasnobrązową.

Etap II. Po zakwaszeniu roztworu kwasem siarkowym(VI) następuje rozpuszczenie osadu, redukcja $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$ oraz wydzielanie się wolnego jodu w ilości równoważnej zawartości tlenu rozpuszczonego, zgodnie z reakcjami:

$$MnO(OH)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Mn(SO_4)_2 + 3H_2O,$$

$$Mn(SO_4)_2 + 2KI \rightarrow I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4.$$

Wydzielony wolny jod oznacza się metodą miareczkową za pomocą miano-wanego roztworu tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Przedstawione reakcje zachodzą stechiometrycznie i są kolejno zależne od siebie:

$$2Na_2S_2O_3 = I_2 = Mn(SO_4)_2 = MnO(OH)_2 = \tfrac{1}{2}O_2.$$

Z ilości zużytego tiosiarczanu sodu oblicza się zawartość tlenu rozpuszczonego w badanej próbce. Pojawienie się białego osadu w pierwszej fazie oznaczania świadczy o braku tlenu w próbce. Dla ułatwienia roztwory wodorotlenku potasu i jodku są wykonane jako jeden odczynnik – alkaliczny roztwór jodku potasu.

Dodawana pod koniec miareczkowania skrobia (a właściwie jeden z jej składników – amyloza) jest wskaźnikiem umożliwiającym bardzo precyzyjne określenie punktu końcowego miareczkowania jodometrycznego, dzięki tworzeniu intensywnie zabarwionego, ciemnoniebieskiego kompleksu z jodem. Tiosiarczan redukuje jod do jodków, co powoduje likwidację kompleksu i odbarwienie roztworu. Metoda jest oparta na PN-EN 25813:1997.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

butelki z doszlifowanym korkiem o poj. 100 cm^3
kolby stożkowe o poj. 300 cm^3
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3
zlewka
biureta
pipety

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

siarczan(VI) manganu(II) – roztwór 40%
alkaliczny jodek potasu – roztwór 15%
kwas siarkowy(VI) stężony, cz.d.a.
skrobia – roztwór 0,5%
tiosiarczan sodu – roztwór 0,025 N

1. Trzy butelki ze szlifem (o poj. ok. 100 cm^3) napełnić przez lewarowanie wodą badaną do połowy szyjki.
2. Wprowadzając koniec pipet pod powierzchnię cieczy, dodać 1 cm^3 siarczanu manganawego i 1 cm^3 alkalicznego roztworu jodku potasu.
3. Zatkać butelki korkami, wypychając nadmiar cieczy (tak aby przy korku nie powstał pęcherzyk powietrza).

4. Zawartość każdej butelki wymieszać przez odwracanie i pozostawić w ciemności do opadnięcia osadu na dno (ok. 10 min).
5. Pod włączonym dygestorium, w okularach ochronnych, dodać 1 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI), wprowadzając pipetę pod powierzchnię cieczy.
6. Próbkę wymieszać dokładnie przez odwracanie do całkowitego rozpuszczenia osadu.
7. Odmierzyć z poszczególnych butelek po 100 cm^3 roztworu do kolbek stożkowych i miareczkować roztworem tiosiarczanu sodowego.
8. W momencie pojawienia się jasnosłomkowego zabarwienia dodać 1 cm^3 skrobi i dalej miareczkować tę samą próbkę, aż do zupełnego jej odbarwienia.
9. Odczytać z biurety całkowitą ilość tiosiarczanu sodowego, jaka została zużyta przed i po dodaniu skrobi.
10. Miareczkowanie wykonać trzykrotnie lub do momentu, gdy różnica w ilości zużytego titranta nie przekracza 0,1 cm^3.

Obliczanie wyników

Zawartość tlenu rozpuszczonego X obliczyć według wzoru:

$$X = \frac{0{,}2 \cdot a \cdot 1000}{100} \ [mgO_2 \cdot dm^{-3}],$$

gdzie: a – całkowita ilość 0,025 N roztworu tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania jednej próbki przed i po dodaniu skrobi [cm^3],
0,2 – ilość tlenu odpowiadająca 1 cm^3, ściśle 0,025 N, tiosiarczanu sodu [mg].

Uzyskane wyniki zestawić w tab. 17.

Tabela 17. Wyniki oznaczania tlenu rozpuszczonego

Nr ozn.	$V_{Na_2S_2O_2}$ [cm^3]	X [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$]
1		
2		
3		
$X_{śr}$ = ... [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$]		

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 11.
Oznaczanie indeksu nadmanganianowego

Stopień zanieczyszczenia wód związkami organicznymi można określić m.in. przez oznaczenie ilości tlenu potrzebnego do ich utlenienia metodą chemiczną.

Indeks nadmanganianowy (I_{Mn}) jest pojęciem umownym i oznacza ilość tlenu [$mg \cdot dm^{-3}$] pobranego (w warunkach umownych) z utleniacza na utlenienie obecnych w wodzie/ściekach związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych (np. soli żelaza(II), siarkowodoru, siarczków, azotanów(III)). Według EN ISO 8467:2001 I_{Mn} to stężenie masowe tlenu równoważne ilości jonu nadmanganianowego zużywanego podczas reakcji próbki wody z tym utleniaczem, w określonych warunkach. Wskaźnik ten zwany był wcześniej utlenialnością lub chemicznym zapotrzebowaniem tlenu metodą nadmanganianową ($ChZT_{Mn}$).

Indeks nadmanganianowy ma duże znaczenie, m.in. w szybkiej kontroli pracy stacji uzdatniania wody, analizie wody do picia i na potrzeby gospodarcze, analizie wód mineralnych, naturalnych wód powierzchniowych oraz podziemnych, jak również wód basenowych.

Ze względu na nietrwałość związków organicznych w środowisku wodnym oznaczenie indeksu nadmanganianowego należy wykonać jak najszybciej. Gdy jest to niemożliwe, próbkę należy utrwalić, dodając 1 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI) na 1 dm^3 wody lub ścieków. Indeks nadmanganianowy można oznaczać w wodach zawierających mniej niż 500 $mg \cdot dm^{-3}$ jonów chlorkowych.

Miarą indeksu nadmanganianowego wody jest liczba miligramów tlenu zużytego przez próbkę badanej wody ogrzewanej we wrzącej łaźni wodnej z roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym, w określonej ilości kwasu. Wyniki oznaczania zamiast w mg $KMnO_4/dm^3$ podaje się w $\mathbf{mgO_2 \cdot dm^{-3}}$ (3,95 mg $KMnO_4$ odpowiada 1 mg tlenu).

Reakcja manganianu(VII) zachodzi na skutek utleniania się zawartych w wodzie związków organicznych i niektórych łatwo utleniających się związków nieorganicznych (np. soli Fe^{2+}, NO_2^-, S^{2-}, H_2S, Cl^-). Substancje organiczne występujące w wodach naturalnych są utleniane za pomocą manganianu(VII) średnio w 60%. Wartość I_{Mn} daje więc tylko przybliżone pojęcie o związkach organicznych zawartych w wodzie. Oznaczenie to ma jednak duże znaczenie przy charakterystyce stopnia zanieczyszczenia wód naturalnych związkami organicznymi pochodzenia zarówno zwierzęcego, jak i roślinnego. Dokładniejsze wyniki można uzyskać przez zastosowanie jako utleniacza $K_2Cr_2O_7$. Metoda dichromianowa (*ChZT*) daje bardzo wysoki stopień utlenienia związków organicznych, dochodzący nawet do 100%.

Przy wysokim indeksie nadmanganianowym wywołanym obecnością związków organicznych pochodzenia zwierzęcego woda wykazuje najczęściej znaczne ilości związków azotowych oraz chlorków. W takich przypadkach obok

wysokiego indeksu nadmanganianowego często występuje słaba opalizacja wody przy nie zawsze mocniejszej barwie. Gdy indeks nadmanganianowy jest wywołany przez związki organiczne pochodzenia roślinnego, obok zwiększonej wartości wskaźnika woda wykazuje również mocniejszą barwę. Zjawisko to występuje w wodach pochodzących z terenów torfowych, błotnistych, leśnych, zazwyczaj bogatych w składniki humusowe.

Z higienicznego punktu widzenia indeks nadmanganianowy wody ma istotne znaczenie wtedy, gdy jest wywołany związkami organicznymi pochodzenia zwierzęcego (w takiej wodzie mogą się znajdować również bakterie, w tym bakterie chorobotwórcze). W przypadku związków organicznych pochodzenia roślinnego może być on brany pod uwagę, jeżeli równocześnie występują inne cechy wody wyraźnie odbiegające od norm sanitarnych (barwa, zapach itp.).

Najniższy wskaźnik nadmanganianowy wykazują wody artezyjskie (ok. 2 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$) i czyste wody powierzchniowe (ok. 4 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$). W przypadku wód pochodzenia bagiennego wskaźnik ten może dochodzić do 400 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$. Jego podwyższona wartość wskazuje na zanieczyszczenia w wodzie i może być spowodowana zarówno przez substancje organiczne zawarte w wodzie, jak i przez dopływ ścieków.

Zasada oznaczenia indeksu nadmanganianowego polega na ogrzewaniu zakwaszonej kwasem siarkowym(VI) próbki wody lub ścieków z dodanym w nadmiarze mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu w temperaturze wrzenia w łaźni wodnej. Manganian(VII) potasu reaguje w tych warunkach ze związkami organicznymi, głównie bezazotowymi, utleniając je do związków prostych, przykładowo według reakcji:

$$5C_6H_{12}O_6 + 24MnO_4^- + 72H^+ \rightarrow 24Mn^{2+} + 30CO_2 + 66H_2O.$$

Nadmiar manganianu(VII) potasu redukuje się dodanym w równoważnej ilości kwasem szczawiowym, którego nadmiar miareczkuje się manganianem(VII) potasu według reakcji:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

W środowisku kwaśnym jony chlorkowe Cl^- reagują z $KMnO_4$ zgodnie z równaniem:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Z uwagi na to, metoda oznaczania znajduje zastosowanie tylko w odniesieniu do wód naturalnych, w których zawartość jonów chlorkowych nie przekracza 300 mg $Cl^- \cdot dm^{-3}$.

W przypadku zawartości w badanej próbce łatwo utleniających się związków nieorganicznych (np. Fe^{2+}, H_2S, NO_2^-, S^{2-}) należy wprowadzić odpowiednią poprawkę do wyników po uprzednim oznaczeniu ich zawartości, stosując następujące przeliczenia:

1 mg H_2S odpowiada 0,47 mg O_2,

1 mg NO_2^- odpowiada 0,35 mg O_2,
1 mg Fe^{2+} odpowiada 0,14 mg O_2.

Za pomocą oznaczenia indeksu nadmanganianowego można określić za-
ość związków organicznych, natomiast ich charakter i pochodzenie pozosta-
eznane.

Wykonanie oznaczenia

RATURA I SZKŁO
y stożkowe o poj. 300 cm^3
der miarowy o poj. 100 cm^3
ta
ka
y
a wodna

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY
kwas siarkowy(VI) – roztwór (1 + 3)
manganian(VII) potasu – roztwór 0,0125 N
szczawian sodu – roztwór 0,0125 N
woda destylowana

1. Do kolby stożkowej o pojemności 300 cm^3 odmierzyć 100 cm^3 badanej wody. Równocześnie przygotować ślepą próbę (100 cm^3 wody destylowanej) oraz co najmniej dwa rozcieńczenia (tzn. odmierzyć do kolb stożkowych przykładowo 50 i 20 cm^3 badanej wody i dopełnić do 100 cm^3 wodą destylowaną).
2. Do każdej kolby dodać 10 cm^3 roztworu H_2SO_4 (1 + 3), a następnie z biurety odmierzyć po 10 cm^3 roztworu $KMnO_4$.
3. Po wymieszaniu zawartości kolby natychmiast zanurzyć we wrzącej łaźni wodnej, tak aby powierzchnia wody w łaźni była nieco powyżej powierzchni roztworu w kolbie i ogrzewać przez 30 min, utrzymując łaźnię w temperaturze wrzenia.
4. Po wyjęciu kolb z łaźni natychmiast odmierzyć do nich po 10 cm^3 roztworu $Na_2C_2O_4$, zawartość wymieszać i po odbarwieniu próbki miareczkować na gorąco roztworem $KMnO_4$, aż do uzyskania słabo różowego zabarwienia, utrzymującego się przez 2-3 min. Jeżeli roztwór w kolbie odbarwi się podczas ogrzewania, należy taką próbkę odrzucić.
5. Gdy na zmiareczkowanie próbki zużywa się więcej niż 6 cm^3 roztworu $KMnO_4$, to badanie należy powtórzyć, biorąc do oznaczenia mniejszą objętość badanej wody lub ścieków.

Obliczanie wyników

ndeks nadmanganianowy badanej próbki wody lub ścieków obliczyć we-
wzoru:

$$I_{Mn} = \frac{0{,}1 \cdot (a-b) \cdot 1000}{V}, \quad b = \frac{c \cdot V_1}{100},$$

I_{Mn} – wartość indeksu nadmanganianowego [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$],
a – ilość roztworu $KMnO_4$ zużyta na miareczkowanie badanej wody (próbki) [cm^3],

b – ilość roztworu $KMnO_4$ zużyta na miareczkowanie wody des
nej użytej do rozcieńczenia [cm^3],
c – ilość roztworu $KMnO_4$ zużyta na miareczkowanie ślepej próby
V – objętość badanej próbki wody [cm^3],
V_1 – objętość wody destylowanej użytej do rozcieńczenia [cm^3].

Uzyskane wyniki zestawić w tab. 18.

Tabela 18. Wyniki oznaczenia indeksu nadmanganianowego*

Nr ozn.	V_{KMnO_4} [cm^3]	I_{Mn} [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$]
0		-
1		
2		
3		
I_{Mn} = ... [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$]		

* UWAGA: Jako wynik podać wartość uzyskaną z najmniejszego rozcieńczenia.

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozpor
dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 12.
Oznaczanie *ChZT*

ChZT jest również pojęciem umownym i oznacza chemiczne zapo
wanie tlenu pobranego z utleniacza, jakim jest dwuchromian, zużyteg
organiczne, niektóre nieorganiczne substancje rozpuszczone i zawiesi
próbka wody jest poddawana działaniu utleniacza w określonych warunka

W opisywanych warunkach utlenieniu ulega większość związków or
nych. Odporne są głównie niektóre związki aromatyczne, przeważnie he
kliczne, np. pirydyna. Dodatkowo utleniają się jony jodkowe, bromkowe
nowe(III), związki siarki i niektórych metali na niskich stopniach utl
Głównym czynnikiem przeszkadzającym są chlorki, reagujące z dwuc
nem zgodnie z reakcją:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O.$$

Przy stężeniu jonu Cl^- wynoszącym ponad 1 $g \cdot dm^{-3}$ wpływ ten moż
dukować stechiometrycznym dodatkiem siarczanu(VI) rtęci(II), wiążąc
w kompleks chlororteci(II).

W omawianej metodzie badaną próbkę wody ogrzewa się do wrze
chłodnicą zwrotną razem ze stężonym kwasem siarkowym(VI) i znaną (n
rową) ilością dwuchromianu(VI) potasu. Katalizatorem tej reakcji je
czan(VI) srebra. Pozostały po utlenieniu dwuchromian miareczkuje się

rem soli Mohra (siarczan amonu i żelaza(II)). Podczas analizy zachodzą następujące reakcje chemiczne:

$$C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \xrightarrow{<T} 4Cr^{3+} + 2CO_2 + 11H_2O,$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

ChZT jest wskaźnikiem, który znacząco przybliża rzeczywistą zawartość związków organicznych w wodach i ściekach. Najczęściej jest wykorzystywany do oceny jakości ścieków surowych i oczyszczonych, a tym samym do oceny prawidłowości funkcjonowania oczyszczalni ścieków. Porównanie wartości *ChZT* z biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT_n – ćwiczenie 20.) w przypadku ścieków surowych jest ważną informacją, mówiącą o jakości ścieków, a tym samym o możliwości ich oczyszczenia. Jeżeli relacja $ChZT{:}BZT_n$ jest mniejsza od 2, ścieki są idealnie biodegradowalne. Im ten stosunek jest większy, tym trudniejsze będzie biologiczne oczyszczanie. Zazwyczaj iloraz ten w przypadku ścieków surowych mieści się w przedziale 2-5 i w miarę oczyszczania biologicznego rośnie, osiągając dla ścieków oczyszczonych wartość około 8. Metoda jest oparta na PN-ISO 6060:2006.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

mineralizator blokowy (np. Velp DK 8)
kolby reakcyjne do mineralizatora ze szlifem i chłodniczkami zwrotnymi
biureta
pipeta o poj. 10 cm^3
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3
waga analityczna

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

katalizatory – $HgSO_4$, Ag_2SO_4
ferroina – wskaźnik
sól Mohra $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ – roztwór 0,12 M
chromian(VI) potasu – roztwór 0,04 M
woda destylowana

1. Przygotować mieszaninę katalizatora. W tym celu do 35 cm^3 wody destylowanej dodać 10 g Ag_2SO_4. Następnie dodawać porcjami 965 cm^3 stężonego H_2SO_4. Mieszać do rozpuszczenia lub pozostawić na kilka dni, od czasu do czasu mieszając.
2. W kolbie reakcyjnej umieścić 10 cm^3 badanej próbki. Jeżeli zachodzi taka potrzeba, w kolejnych kolbach przygotować taką samą objętość próbek rozcieńczonych. Dodatkowo w innej kolbie równocześnie przygotować ślepą próbę z 10 cm^3 wody destylowanej.
3. W kolbach umieścić kilka porowatych kulek szklanych lub pręcików wrzennych, dodać 0,4$HgSO_4$, 5 cm^3 chromianu(VI) potasu, a następnie powoli dodawać 15 cm^3 roztworu siarczanu srebra w H_2SO_4. Natychmiast po dodaniu odczynników założyć chłodniczki zwrotne. Zawartość kolb dokładnie wymieszać ruchem kolistym.

4. Kolby umieścić w bloku mineralizatora, którego temperaturę nastawić na 148°C. Od momentu zaobserwowania wrzenia roztwór ogrzewać przez 110 min.
5. Po schłodzeniu do około 60°C wewnętrzną część chłodniczek zwrotnych przepłukać wodą destylowaną z tryskawki, następnie chłodniczki zdjąć i dodać do kolb około 30 cm^3 wody destylowanej.
6. Badane próbki, schłodzone do temperatury pokojowej miareczkować 0,12 M roztworem soli Mohra do zmiany barwy z zielonożółtej na brunatnoczerwoną wobec 2-3 kropli ferroiny.
7. Dla próbki kontrolnej sporządzonej z wody destylowanej oznaczyć normalność soli Mohra. W tym celu po wykonaniu miareczkowania próbki kontrolnej trzeba wprowadzić do niej 10 cm^3 0,04 M roztworu chromianu(VI) potasu i ponownie miareczkować solą Mohra do zmiany barwy jak w pkt 6.

Obliczanie wyników

Miano soli Mohra obliczyć ze wzoru:

$$n_1 = \frac{n \cdot V_1 \cdot 6}{V},$$

gdzie: n_1 – badane stężenie (miano) soli Mohra [$mol \cdot dm^{-3}$],
n – stężenie roztworu chromianu(VI) (0,04 N),
V_1 – objętość roztworu soli Mohra zużyta na miareczkowanie ślepej próby podczas oznaczania miana [cm^3] ,
V – objętość dodanego roztworu chromianu(VI) [cm^3].

ChZT obliczyć ze wzoru:

$$ChZT = \frac{(b-a) \cdot n_1 \cdot 8000}{V_p},$$

gdzie: *ChZT* – chemiczne zapotrzebowanie tlenu [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$],
a – ilość soli Mohra zużyta na miareczkowanie badanej próby [cm^3],
b – ilość soli Mohra zużyta na miareczkowanie ślepej próby [cm^3],
n_1 – badane stężenie (miano) soli Mohra [$mol \cdot dm^{-3}$],
8000 – przelicznik na masę molową $1/2O_2$ [$mg \cdot dm^{-3}$],
V_P – objętość próbki pobranej do analizy [cm^3].

Uzyskane wyniki zestawić w tab. 19.

Tabela 19. Wyniki oznaczenia *ChZT**

Nr ozn.	$V_{chromianu(VI)}$ [cm^3]	$V_{soli\ Mohra}$ [cm^3]	*ChZT* [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$]
0			
1			
2			
3			
Miano			
ChZT = ... [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$]			

* UWAGA: Jako wynik podać wartość *ChZT* z najmniejszego rozcieńczenia.

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

3. PODSTAWOWA ANALIZA INSTRUMENTALNA

3.1. Potencjometria

3.1.1. Stała i stopień dysocjacji

Substancje chemiczne można podzielić na elektrolity i nieelektrolity. Elektrolity to substancje, które po rozpuszczeniu lub roztopieniu ulegają **dysocjacji elektrolitycznej** (rozpadowi na jony). Elektrolitami są kwasy, zasady i sole, natomiast do nieelektrolitów należy większość substancji organicznych (alkohole, etery, ketony). Cechą charakterystyczną roztworów elektrolitów (w przeciwieństwie do nieelektrolitów) jest przewodzenie prądu elektrycznego.

Zjawisko rozpadu elektrolitów na jony zachodzące w wodnych roztworach zaobserwował po raz pierwszy Svante Arrhenius, wprowadzając tzw. teorię dysocjacji elektrolitycznej, czyli rozpadu elektrolitów na jony. Dysocjacja elektrolityczna jest procesem odwracalnym, przebiegającym całkowicie dopiero w dużym rozcieńczeniu.

Stopień dysocjacji (oznaczany literą α) jest to stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych (n) do ogólnej liczby cząsteczek rozpuszczonych danej substancji, jaka była przed dysocjacją (n_0):

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad \text{(lub w procentach } \alpha = \frac{n}{n_0} \cdot 100\%\text{)}.$$

Stopień dysocjacji jest liczbą ułamkową ($\alpha < 1$), która określa, jaka część ogólnej liczby rozpuszczonych cząsteczek elektrolitu uległa rozpadowi na jony. Im silniejsza dysocjacja, tym wartość stopnia dysocjacji jest bliższa jedności. Stopień dysocjacji elektrolitu zależy od:

- natury substancji rozpuszczonej,
- stężenia substancji rozpuszczonej,
- natury rozpuszczalnika,
- temperatury.

Cząsteczki elektrolitu słabego (np. słabego kwasu) ulegają w roztworze wodnym częściowej dysocjacji na jony, według równania:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-.$$

Reakcja dysocjacji jest odwracalna – obok dysocjacji zachodzi proces odwrotny, zwany asocjacją, rekombinacją lub molaryzacją. W określonej temperaturze między cząsteczkami a odpowiadającymi im jonami ustala się natychmiast stan równowagi, tzn. liczba cząsteczek rozpadających się w jednostce czasu jest równa liczbie cząsteczek powstających w wyniku łączenia się jonów.

Zgodnie z prawem działania mas, stała równowagi tej reakcji, zwana stałą dysocjacji słabego kwasu, wyraża się wzorem:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają stężenie molowe poszczególnych rodzajów cząsteczek (lub jonów).

Stała dysocjacji (inaczej stała jonizacji) jest więc stosunkiem iloczynu stężeń jonów, na które rozpadł się elektrolit, do stężenia cząstek niezdysocjowanych. Wielkość ta określa moc kwasu lub zasady. Ponieważ stała dysocjacji nie zależy od stężenia, lecz wyłącznie od temperatury i rodzaju rozpuszczalnika, charakteryzuje elektrolit znacznie lepiej niż stopień dysocjacji.

W przypadku elektrolitów mocnych zamiast rzeczywistych stężeń normalnych poszczególnych jonów należy używać tzw. aktywności (inaczej stężeń pozornych, aktywnych stężeń) jonów, które stanowią wypadkową różnych wpływów, jakim ulegają jony w roztworze (przyciąganie się jonów różnoimiennych, wpływ niepełnej dysocjacji cząsteczek, wpływ hydratacji i in.).

Zależność między stężeniem a aktywnością wyraża wzór:

$$a = f \cdot C,$$

gdzie: a – aktywność,
C – stężenie molowe,
f – współczynnik aktywności określający, jaka część stężenia molowego stanowi stężenie aktywne.

Zatem dla elektrolitów mocnych (w których nie można pominąć oddziaływań między jonami) wzór na stałą dysocjacji (1) przyjmuje postać:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}},$$

a wartość K_a jest nazywana termodynamiczną stałą dysocjacji.

Aktywność powinna być stosowana we wszystkich dokładnych obliczeniach we wzorach opartych na prawie działania mas. Jednak w odniesieniu do elektrolitów słabych i roztworów silnie rozcieńczonych można z powodzeniem stosować wzory oparte na stężeniach.

3.1.2. Iloczyn jonowy wody. Pojęcie pH

Proces dysocjacji wody (autodysocjacji) polega na tym, że dipolowa cząsteczka wody, oddziałując swym ujemnym, tlenowym biegunem na jeden wodór innej cząsteczki wody może spowodować jej rozpad. Woda jest bardzo słabym elektrolitem, który tylko w nieznacznym stopniu ulega rozpadowi na jony:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-.$$

Celem uproszczenia tutaj również pomija się powstawanie rzeczywistych jonów hydroniowych H_3O^+, używając symbolu H^+. Stałą dysocjacji wody zgodnie z prawem działania mas, jak dla każdej reakcji odwracalnej, można wyrazić wzorem:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Wielkość ta w temperaturze 22°C wynosi $1{,}8 \cdot 10^{-16}$. Ze względu na znikomo mały stopień dysocjacji cząsteczek wody, stężenie wody $[H_2O]$ może być uważane za wielkość stałą. Mnożąc obie strony równania przez $[H_2O]$, otrzymuje się:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-].$$

Wielkość K_w, czyli iloczyn stężeń jonów H^+ i OH^-, nosi nazwę **iloczynu jonowego wody** i w danej temperaturze jest wielkością stałą. Określa zależność pomiędzy stężeniami tych jonów niezależnie od pochodzenia (z samej wody, czy też z kwasu lub zasady do niej dodanej). Ponieważ K_w jest wielkością stałą, to przy zwiększaniu stężenia jonów H^+ tyle samo razy musi zmaleć stężenie jonów OH^-.

Ponieważ stężenie molowe wody wynosi 55,5 mol/l (1000 g/M_w = = 1000 g/18 g/mol), zatem:

$$K_w = K[H_2O] = [H^+][OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}5 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Wzrost temperatury zwiększa wartość K_w, ponieważ wraz z temperaturą zwiększa się stopień dysocjacji wody. W czystej wodzie stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych są sobie równe:

$$[H^+] = [OH^-], \text{ czyli } [H^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych w czystej wodzie w temperaturze pokojowej wynosi więc:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

Taki roztwór, w którym $[H^+] = [OH^-]$, ma odczyn obojętny.

Odczyn środowiska oznacza się zwykle w sposób wprowadzony przez Sörensena. Stężenie jonów zastępuje się wykładnikiem stężenia jonów wodorowych – **pH**, czyli ujemnym logarytmem dziesiętnym stężenia jonów wodorowych:

$$pH = -\log[H^+].$$

Obok pojęcia pH można się posługiwać pojęciem wykładnika wodorotlenowego (pOH), który jest zdefiniowany analogicznie do pH:

$$pOH = -\log[OH^-].$$

Jeśli zlogarytmuje się iloczyn jonowy wody i pomnoży przez (–1), otrzyma się wyrażenie na sumę wykładników pH i pOH:

$$pH + pOH = pK_w = 14.$$

W temperaturze 22°C pH odczynu obojętnego wynosi 7, roztwory kwasowe mają $0 < pH < 7$, a roztwory alkaliczne $7 < pH < 14$. Możliwe jest uzyskanie roztworów stężonych kwasów, których $pH < 0$, jak i roztworów alkalicznych o $pH > 14$, jednak biorąc pod uwagę cele analityczne, nie mają one praktycznego znaczenia.

3.1.3. Wskaźniki pH

Są to substancje, które wykazują właściwość zmiany barwy w zależności od pH roztworu. Można ich używać do określenia odczynu roztworu, a także w alkacymetrii do uchwycenia punktu końcowego miareczkowania. Wskaźniki pH to grupa związków organicznych o charakterze słabych kwasów lub słabych zasad, których jony są inaczej zabarwione niż cząsteczki niezdysocjowane. Barwa roztworu zależy od stosunku stężeń obu form wskaźnika. Każdy wskaźnik ma charakterystyczną wartość pH, przy której następuje zmiana jego zabarwienia. Jest to wykładnik wskaźnika (pK_{InH}). W praktyce zmiana barwy zachodzi w granicach około 2 jednostek pH (ten zakres zmiany barwy jest nazywany zakresem wskaźnikowym danego wskaźnika).

Rozróżnia się wskaźniki jedno-, dwu- i wielobarwne, w zależności od ilości form wykazujących zabarwienie. Wskaźniki jedno- i dwubarwne stosuje się same bądź w mieszaninach z barwnikiem obojętnym, na którego tle zmiana zabarwienia właściwego barwnika jest wyraźniejsza. Duże znaczenie praktyczne mają wskaźniki uniwersalne – mieszaniny różnych wskaźników pH, których barwa zmienia się w szerokim zakresie pH, przechodząc kolejno przez różne zabarwienia.

Wskaźniki mogą występować w postaci roztworów wodnych bądź alkoholowych dodawanych do roztworu badanego lub w postaci tzw. papierków

wskaźnikowych (pasków bibuły nasączonych roztworem wskaźnika i wysuszonych), które zanurza się na kilka sekund w badanym roztworze i obserwuje zmianę barwy papierka.

Wybrane wskaźniki pH i zakresy zmian ich barwy

1. Zieleń bromokrezolowa
   - pH < 3,8 – barwa żółta
   - 3,8 < pH < 5,4 – barwa zielona
   - pH > 5,4 – barwa niebieska

2. Oranż metylowy
   - pH < 3,1 – barwa czerwona
   - 3,1 < pH < 4,4 – barwa pomarańczowa
   - pH > 4,4 – barwa żółta

3. Fenoloftaleina
   - pH < 8,2 – bezbarwna
   - 8,2 < pH < 10,0 – barwa różowa
   - pH > 10,0 – barwa malinowa (purpurowo-czerwona)

4. Czerwień metylowa
   - pH < 4,2 – barwa czerwona
   - 4,2 < pH < 6,2 – barwa pomarańczowa
   - pH > 6,2 – barwa żółta

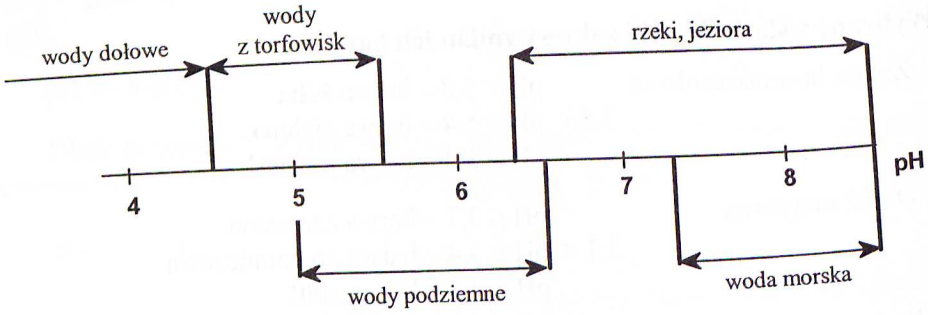
5. Błękit tymolowy
   - pH < 1,2 – barwa czerwona
   - 1,2 < pH < 2,8 – barwa pomarańczowa
   - 2,8 < pH < 8,0 – barwa żółta
   - 8,0 < pH < 9,6 – barwa zielona
   - pH > 9,6 – barwa niebieska

3.1.4. Odczyn

Woda chemicznie czysta ma odczyn obojętny (pH = 7) tylko w 295 K (22°C). Przy wzroście temperatury jej pH się zmniejsza. Wartość pH większości wód naturalnych wynosi 6,5-8,5 i zależy od wielu czynników, m.in.:

- odprowadzanych zanieczyszczeń – ścieki, opady atmosferyczne,
- podłoża, z którego mogą być wymywane związki o charakterze kwaśnym lub zasadowym,
- zawartości węglanów i CO_2 (wody węglanowe są zasadowe, wody ubogie w węglany są kwaśne, wody powierzchniowe swój zasadowy odczyn mogą zawdzięczać wzmożonej fotosyntezie),
- rodzaju gleb w zlewni, którą odwadnia zbiornik wody (wody wypływające z bagien i lasów są zwykle kwaśne z powodu obecności kwasów huminowych i fulwowych),
- skał magmowych i osadowych, wód towarzyszących złożom ropy naftowej, wód morskich i gruntowych.

Na rysunku 8. przedstawiono wartości pH różnych wód występujących w przyrodzie.



Rys. 8. Wartości pH dla wód naturalnych

3.1.5. Potencjometryczny pomiar pH

Ze wszystkich stosowanych obecnie metod badania pH metody potencjometryczne są najdokładniejsze. Oznaczanie pH polega na pomiarze siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa złożonego z dwóch elektrod zanurzonych w badanym roztworze (PN-90/C-04540.01). Jedną z elektrod jest elektroda wskaźnikowa (robocza), drugą zaś elektroda odniesienia. Zmierzona SEM jest liniowa i proporcjonalna do stężenia jonów wodorowych, a zatem również do pH. Do wyznaczenia wartości pH wykorzystuje się wzór Nernsta na potencjał elektrody E:

$$E = E_o + 2{,}303\ RT/nF \log [H^+]$$

lub

$$E = E_o - 2{,}3\ RT/F\ \text{pH},$$

gdzie: E_o – potencjał normalny,
R – stała gazowa,
T – temperatura bezwzględna,
F – stała Faradaya,
n – ładunek jonu.

Ponieważ dla elektrody wodorowej przyjęto $E_o = 0$, to $E = -0{,}059$ pH, a więc:

$$\text{pH} = -E/0{,}059.$$

Absolutnej wartości potencjału jednej elektrody nie można zmierzyć ani teoretycznie obliczyć. Można jednak wyrazić liczbowo wartość potencjału elek-

trody wskaźnikowej w stosunku do potencjału elektrody porównawczej, mierząc siłę elektromotoryczną całego ogniwa. Ponieważ potencjał normalny elektrody wodorowej został umownie przyjęty za równy zeru, w stosunku do niej wyznaczono potencjały innych elektrod.

W urządzeniach zwanych pehametrami stosowana jest elektroda szklana (rurka szklana zakończona cienkościenną banieczką ze szkła elektrodowego). We wnętrzu rurki i banieczki znajduje się elektrolit o stałym stężeniu (najczęściej 0,1 mol · dm^{-3} HCl) oraz elektroda wyprowadzająca (najczęściej chlorosrebrowa Ag/AgCl), która zachowuje w środowisku o niezmiennym stężeniu jonów Cl^- stały potencjał.

Na granicy zetknięcia się membrany szklanej z roztworem zawierającym jony wodorowe następuje wymiana tych jonów z niektórymi jonami sieci szkła, jak też włączanie się tych jonów w puste miejsca w tej sieci. Po obu stronach membrany powstaje wtedy potencjał zależny od stężenia jonów H^+ w roztworze. Między roztworami z wnętrza elektrody i badanym tworzy się różnica potencjałów, która ze względu na stałość pH roztworu elektrodowego jest funkcją jedynie stężenia jonów wodorowych badanego roztworu. Pomiar pH polega więc na porównaniu potencjału elektrody szklanej w roztworze badanym z potencjałem tej elektrody we wzorcowym roztworze buforowym o znanej wartości pH.

Należy jeszcze zwrócić uwagę, że wartość pH mierzona potencjometrycznie odzwierciedla aktywność jonów wodorowych w roztworze, a nie ich stężenie (właściwie do oznaczenia pomiaru za pomocą pehametru powinno się używać symbolu p_aH zamiast pH).

Pomiar pH przeprowadza się metodą porównawczą, z wykorzystaniem roztworów wzorcowych (buforowych), za pomocą potencjometru wyskalowanego w jednostkach pH – czyli pehametru. Do pomiarów pH stosuje się elektrody kombinowane – w jednej obudowie znajdują się dwie elektrody – półogniwa. Pomiary z dwiema elektrodami (wskaźnikowa i porównawcza, czyli odniesienia) są stosowane dla innych jonów, do których używane są tzw. elektrody jonoselektywne.

3.1.6. Roztwory buforowe

Roztwory buforowe są to roztwory wykazujące dużą stałość wartości wykładnika wodorowego (pH) pomimo rozcieńczenia wodą, jak również pod wpływem wprowadzenia do nich niewielkich ilości mocnych kwasów lub zasad, a zatem utrzymują pH roztworu na określonym, stałym poziomie. Najprostsze roztwory buforowe są to mieszaniny roztworów słabego kwasu i jego soli utworzonej z mocnej zasady (np. bufor octanowy: CH_3COOH i CH_3COONa) lub odwrotnie – słabej zasady i jej soli utworzonej z mocnego kwasu (np. bufor amoniakalny: NH_4OH i NH_4Cl).

W buforze złożonym ze słabego kwasu i jego soli kwas jest dysocjowany w bardzo niewielkim stopniu, reakcja jest więc odwracalna:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

i jej stała wyraża się wzorem:

$$K_k = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Obecność dobrze zdysocjowanej soli tego kwasu powoduje zmniejszenie jego dysocjacji ze względu na zwiększenie stężenia anionu $[A^-]$. Ponieważ kwas jest zdysocjowany w bardzo małym stopniu, w przybliżeniu można przyjąć, że stężenie niezdysocjowanych cząsteczek kwasu [HA] będzie się właściwie równało całkowitemu stężeniu kwasu C_k, a stężenie jonów słabego kwasu $[A^-]$ stężeniu jego soli C_s:

$$[H^+] = K_k \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} = K_k \cdot \frac{C_k}{C_s}.$$

Po wyliczeniu wykładnika wodorowego ($pH = -\log[H^+]$) otrzymuje się wyrażenia:

$$pH = pK_k - \log\frac{C_k}{C_s},$$

$$pH = pK_k - \log C_k + \log C_s.$$

Jeżeli do omawianego roztworu dodany zostanie mocny kwas, to wprowadzone jony H^+ będą się łączyły z anionem A^- w niedysocjowane cząsteczki kwasu HA. Dlatego nieznacznie tylko zwiększy się stosunek stężeń $[HA] : [A^-]$ i początkowe pH roztworu właściwie się nie zmieni. W przypadku wprowadzania do roztworu mocnej zasady jony OH^- przereagują z niedysocjowanymi cząsteczkami kwasu.

Jeśli bufor jest mieszaniną słabej zasady BOH i jej soli z mocnym kwasem, to stężenie jonów wodorowych oblicza się podobnie. Zasada jest słabo zdysocjowana:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

i jej stała dysocjacji wyraża się wzorem:

$$K_z = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}.$$

Stężenie jonów $[OH^-]$ wynosi odpowiednio:

$$[OH^-] = K_z = \frac{[BOH]}{[B^+]}.$$

Wyliczając wykładnik wodorotlenowy ($pOH = -\log[OH^-]$) oraz przyjmując $[BOH] = C_z$, a także $[B^+] = C_s$, otrzymuje się wyrażenie:

$$pOH = pK_z - \log C_z + \log C_s.$$

Z kolei po uwzględnieniu zależności, że $pH + pOH = pK_w$ i wyliczeniu stężenia jonów wodorowych, uzyskuje się:

$$[H^+] = \frac{K_w \cdot [B^+]}{K_z \cdot [BOH]} = \frac{K_w}{K_z} \cdot \frac{C_s}{C_z}.$$

Po zlogarytmowaniu wyrażenia otrzymuje się ostateczne wzór na pH takiego buforu:

$$pH = pK_w - pK_z - \log C_s + \log C_z.$$

Według Brönsteda kwas to cząsteczka zdolna do odszczepienia protonu $[H^+]$, zasada zaś to cząsteczka zdolna do przyłączenia $[H^+]$. Tak więc słaby kwas, dysocjując, oddaje jon wodorowy i anion, czyli reszta kwasowa staje się zasadą, bo reakcja jest odwracalna:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-.$$

Zgodnie z teorią Brönsteda roztwór buforowy złożony ze słabego kwasu i jego soli można traktować jako roztwór zawierający kwas i sprzężoną z nim zasadę $[A^-]$, dla buforu złożonego ze słabej zasady i jej soli pH jest zaś funkcją stosunku stężeń tej zasady i sprzężonego z nią kwasu.

Podsumowując, do obliczania pH roztworów buforowych obydwu omówionych typów (zarówno kwaśnych, jak i zasadowych) wystarcza jeden wspólny wzór:

$$pH = pK_k + \lg C_z - \lg C_k,$$

ponieważ w obu przypadkach mamy do czynienia ze sprzężonymi układami kwasu i zasady. Problemem jest właściwe określenie funkcji kwasowej i zasadowej cząsteczek wchodzących w skład danego buforu zgodnie z teorią Brönsteda.

Roztwory buforowe odgrywają szczególnie ważną rolę w procesach technologicznych oraz w chemii analitycznej, gdzie często przeprowadzane procesy wymagają stałości pH środowiska. Używa się ich również jako wzorców do kalibrowania pehametrów.

Najczęściej używane bufory to:

- bufor fosforanowy (NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4),
- bufor amoniakalny (NH_4Cl i NH_4OH),
- bufor octanowy (CH_3COOH i CH_3COONa),
- bufor węglanowy (H_2CO_3 i $NaHCO_3$).

Praktyczna niezmienność pH roztworów buforowych zostanie wyjaśniona na przykładzie buforu octanowego, składającego się z 0,1 N roztworu kwasu octowego i 0,1 N roztworu octanu sodowego. Zgodnie z prawem działania mas można wyprowadzić wyrażenie na stałą dysocjacji kwasu octowego, która ma określoną wartość:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Octan sodowy jest całkowicie zdysocjowany, zatem $[CH_3COO^-] = C_{soli} = 0,1$. Kwas octowy jest kwasem słabym, minimalnie zdysocjowanym na jony, zatem stężenie kwasu $[CH_3COOH] = C_{kw} = 0,1$. Przekształcając wzór na stałą dysocjacji kwasu oraz podstawiając wartości stężeń, można wyliczyć stężenie jonów wodorowych:

$$C_{H^+} = \frac{K_{kw} c_{kw}}{c_{soli}} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,1} = 1,76 \cdot 10^{-5},$$

a następnie wykładnik wodorowy:

$$pH = -\log 1,76 \cdot 10^{-5} = 4,75.$$

Jeśli do 1 dm^3 tego buforu dodać 10 cm^3 1 N roztworu HCl, wtedy wprowadza się do buforu jony wodorowe w ilości 0,01 mol na 10 ml. Związą się one z jonami octanowymi według reakcji:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH,$$

co spowoduje zmniejszenie stężenia jonów CH_3COO^- i jednocześnie wzrost stężenia kwasu octowego:

$$[CH_3COO^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09,$$

$$[CH_3COOH] = 0,1 + 0,01 = 0,11.$$

Obliczając ponownie stężenie protonów:

$$C_{H^+} = 1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}11}{0{,}09} = 2{,}15 \cdot 10^{-5},$$

otrzymuje się wartość wykładnika wodorowego buforu po dodaniu HCl:

$$pH = 4{,}67.$$

Zatem różnica wartości pH wynosi 0,08. Gdy tę samą ilość kwasu solnego wprowadzi się do 1 dm^3 wody o pH = 7, wtedy stężenie jonów wodorowych wyniesie 10^{-2}, a zatem pH zmniejszy się do wartości 2.

Każdy bufor ma określoną zdolność buforowania. Jest to **pojemność buforowa** (oznaczana symbolem β), czyli liczba moli mocnej zasady lub kwasu, która musi być dodana do 1 litra roztworu, aby spowodować zmianę jego pH o jednostkę:

$$\beta = \frac{dC_z}{d(pH)} \quad \text{lub w uproszczeniu} \quad \beta = \frac{\Delta B}{\Delta pH},$$

gdzie: dC_z – nieskończenie mały przyrost stężenia zasady,
ΔB – dodana ilość mocnej zasady (w molach na litr),
d(pH) i ΔpH – odpowiednio nieskończenie mały lub skończony przyrost pH.

Największą pojemność buforową mają roztwory, w których stosunek stężeń soli i kwasu (ewentualnie zasady) jest równy jedności. Dla takich roztworów $pH = pK_k$ lub $pH = pK_z$.

Praktyczny zakres stosowania buforu jest ograniczony w przybliżeniu do wartości pH w granicach $pK \pm 1$. Pojemność buforowa zależy również od stężenia roztworów buforowych, ich rozcieńczanie powoduje zmniejszenie pojemności buforowej, choć nie zmienia ich pH. Dla danego stężenia C roztworu maksymalna wartość pojemności buforowej (przy $pH = pK_k$) wyraża się uproszczonym wzorem:

$$\beta = 0{,}58 \cdot C.$$

Jeśli chcemy buforować roztwór, którego pH znacznie odbiega od żądanej wartości, to należy go doprowadzić do przybliżonej wartości pH, dodając kwasu lub zasady i dopiero potem dodać buforu.

ĆWICZENIE 13.
Sporządzanie roztworów buforowych i potencjometryczne oznaczanie pH, sprawdzanie działania buforów

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

pehametr CP-315
waga laboratoryjna
zlewka o poj. 50 cm^3
kolby miarowe o poj. 100 cm^3
lejek
bibuła

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

KH_2PO_4 cz.d.a.
K_2HPO_4 cz.d.a.
$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ cz.d.a.
woda destylowana

Przygotowanie roztworów buforowych

A. Roztwór buforowy o pH = 6,98

1. Odważyć za pomocą wagi analitycznej 0,1361 g substancji KH_2PO_4 oraz 0,1420 g substancji K_2HPO_4.
2. Po odważeniu przesypać obie naważki za pomocą lejka do kolbki miarowej o poj. 100 cm^3.
3. Napełnić kolbkę częściowo wodą destylowaną, spłukując równocześnie pozostałość substancji z lejka.
4. Następnie kolbkę zatkać korkiem i dokładnie wytrząsać, aż do dokładnego rozpuszczenia się substancji stałej.
5. Dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

B. Roztwór buforowy o pH = 9,22
Odważyć za pomocą wagi analitycznej 0,3814 g substancji $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$. Następnie postępować jak wcześniej.

Oznaczanie pH

UWAGA: Ostrożne obchodzić się z elektrodą!

1. Przed każdym pomiarem przepłukać ogniwo wodą destylowaną i osuszyć bibułą (podczas osuszania bibułą nie wycierać elektrody, tylko delikatnie usunąć krople płynu z membrany).
2. Włączyć przyrząd przyciskiem ON/OFF.
3. Umieścić elektrodę w zlewce z badaną próbą.
4. Nacisnąć przycisk pH i po ustabilizowaniu się wartości odczytać na wyświetlaczu wartość mierzoną.
5. Po zakończonym pomiarze przepłukać ogniwo i pozostawić elektrodę w zlewce z wodą destylowaną.
6. Wyłączyć pehametr przyciskiem ON/OFF.

3.2. Konduktometria

Przewodność elektrolityczna roztworu wodnego (**przewodnictwo, konduktancja**) jest to zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. Prąd elektryczny jest przenoszony w roztworze w wyniku ruchu jonów – im większe stężenie jonów, tym wyższa jest przewodność roztworu. Chemicznie czysta woda jest złym przewodnikiem elektryczności, co wynika z bardzo małego stopnia dysocjacji. Przewodność właściwa jest odwrotnością oporu elektrycznego słupa cieczy, zawartego pomiędzy elektrodami o powierzchni 1 cm^2 i odległości między nimi 1 cm:

$$\kappa = \frac{1}{\rho},$$

gdzie: κ – przewodność elektryczna [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$],
ρ – oporność [$\Omega \cdot m$].

Jednostką miary przewodnictwa jest **simens [S]**, który jest odwrotnością oma [Ω]. W badaniach wody przewodność właściwą wyraża się podwielokrotnymi jednostkami [$mS \cdot cm^{-1}$, $\mu S \cdot cm^{-1}$]:

1000 μS = 1 mS = 0,001 S.

Pomiar polega na zanurzeniu w wodzie elektrod, przyłożeniu odpowiedniego napięcia i pomiarze oporności roztworu. Do pomiaru stosuje się konduktometry wyposażone w czujnik zanurzeniowy. Metoda jest oparta na normie PN-EN 27888:1999.

Przewodność właściwa świeżo destylowanej wody wynosi 0,5-2,0 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Woda dłużej przechowywana wykazuje większą przewodność na skutek pochłaniania ditlenku węgla i amoniaku z powietrza. W wodach naturalnych jony przewodzące prąd pochodzą głównie z dysocjacji związków nieorganicznych. Przewodność takiej wody waha się od 50 do ponad 1000 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Związki organiczne występujące w wodzie nie ulegają dysocjacji lub ulegają dysocjacji w bardzo małym stopniu. Oznacza to, że pomiar przewodności świadczy o mineralnym zanieczyszczeniu wody. Przewodność wynikająca z zawartości zanieczyszczeń organicznych jest zwykle nieznaczna.

Z wielkości przewodnictwa właściwego wody można w przybliżeniu określić: zasolenie, suchą pozostałość oraz zawartość substancji rozpuszczonych.

Zasolenie: $[mgNaCl \cdot dm^{-3}] = f \cdot \kappa$,

gdzie: κ – przewodność właściwa [$\mu S \cdot cm^{-1}$],
f – współczynnik przeliczeniowy;
$f_1 = 0,52$ dla stężeń 0-10 mg NaCl dm^{-3},
$f_2 = 0,55$ dla stężeń powyżej 10 mg NaCl dm^{-3}.

stałość: $[\mathrm{mg \cdot dm^{-3}}] = f \cdot \kappa$,

90 – współczynnik przeliczeniowy wyznaczany doświadczalnie dla danej wody.

rozpuszczone: $[\mathrm{mg \cdot dm^{-3}}] = f \cdot \kappa$,

75 – współczynnik przeliczeniowy wyznaczany doświadczalnie dla danej wody.

two zależy od temperatury i z każdą zmianą o 1°C zmienia się wykonuje się najczęściej w temperaturze 293 K (20°C), dla in- stosuje się wzór korekcyjny:

$$+ \alpha (T - 293)],$$

konduktywność w temperaturze $T - 293$ K,
temperatura w skali bezwzględnej,
współczynnik określany doświadczalnie.

zmiany konduktywności wody w pomiarach ciągłych świadczą ię do niej związków nieorganicznych (elektrolitów). Substancje czynne (np. tłuszcze) powodują zafałszowanie wyników wsku- enia elektrod aparatu pomiarowego.

ĆWICZENIE 14.
naczanie przewodności właściwej roztworów

Wykonanie oznaczenia

ŁO
C-101
jna
poj. 100 $\mathrm{cm^3}$
$\mathrm{cm^3}$

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY
NaCl cz.d.a.
woda destylowana w butli

dzić roztwory:
żyć na wadze laboratoryjnej 0,8767 g NaCl,
ając lejka, przenieść naważkę do kolby stożkowej, pozostałość jku spłukać wodą destylowaną z tryskawki,

c) dodać wody destylowanej do około połowy objętośc
sól,
d) dopełnić pojemność kolby wodą destylowaną do k
użyć tryskawki),
e) te same czynności powtórzyć dla naważek 1,4613 g
2. Oznaczyć przewodność właściwą sporządzonych rozt
destylowanej, używając konduktometru:
a) badany roztwór przenieść do zlewki,
b) włączyć konduktometr przyciskiem ON/OFF,
c) zdjąć nasadkę z końcówki konduktometru i za
w roztworze na głębokość nie mniej niż 2 cm i
mniejszej niż 0,5 cm od dna i ścinek,

**UWAGA: Wprowadzić do cieczy końcówkę kondu
loną pod kątem i po wyprostowaniu kilkukrotnie p
usunięcia pęcherzyków powietrza,**

d) odczekać do ustabilizowania wartości, odczytać i za
3. Oznaczyć przewodność właściwą dla innych wód
prowadzącego zajęcia.

Obliczanie wyników

1. Wypełnić tab. 20.

Tabela 20. Wyniki oznaczeń przewodnictwa właściwego κ i molow

Nr roztworu	0	1	2
Naważka [g]	0,00	0,8767	1,46
C_m [mol · dm^{-3}]			
κ [mS · cm^{-1}]			
Λ_m [mS · cm^2 · mol^{-1}]			

UWAGA: Do obliczenia Λ_m należy C_m przeliczyć z [mol·dm^{-3}] na [mol·cm^{-3}].

2. Sporządzić zależność $\kappa = f(C_m)$.
3. Zinterpretować narysowaną zależność.
4. Zinterpretować jakość wód dla próbek wskazanych pr

3.3. Spektrofotometria absorpcyjna – koloryn

3.3.1. Wstęp

Spektrofotometria absorpcyjna jest jedną z optycznych
ściowych. Jako optyczne analizy ilościowe uznaje się te
instrumentalne, które wykorzystują światło i inne rodzaje pr
tromagnetycznego oraz ich działanie na materię. Optyczn

absorpcyjna w zależności od długości fali promieniowania λ dzieli się na trzy główne grupy:

- w skrajnym, dalekim i bliskim nadfiolecie (UV: λ = 10-380 nm),
- w zakresie widzialnym (VIS: λ = 380-780 nm),
- w bliskiej, średniej, dalekiej podczerwieni (IR: λ = 780 nm-1 mm).

Spektrofotometria w zakresie światła widzialnego jest też nazywana kolorymetrią i fotokolorymetrią. W trakcie oznaczania wykorzystywana jest zdolność absorpcji promieniowania o charakterystycznej długości fali przez związek chemiczny, w którego postać oznaczany pierwiastek (jon) został przeprowadzony. W zakresie widzialnym zdolność ta przejawia się przez widoczną barwę tego związku. Klasyczne metody spektrofotometryczne polegają na porównaniu intensywności zabarwienia badanej próbki z próbkami wzorcowymi i sprowadzają się ściśle do kolorymetrii. Ponieważ obecnie najczęściej stosowane są urządzenia umożliwiające pracę w zakresie UV-VIS, aktualnie mierzona jest absorbancja roztworów. **Absorbancja** (zwana też **ekstynkcją** lub rzadziej gęstością optyczną) jest także funkcją barwy, ponieważ zabarwienie ciała oznacza absorpcję przez nie promieniowania o długości fali odpowiadającej ściśle barwie w zakresie światła widzialnego.

Każda analiza kolorymetryczna składa się z dwóch niezależnych etapów:

- transformacji badanej substancji w postać barwnego związku chemicznego,
- pomiaru absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez roztwór tego związku.

Zaletą metod spektrofotometrycznych, w tym kolorymetrycznych, jest szybkość i łatwość analizy. Dokładność wynosi zazwyczaj około 3%. Metody te są czułe i umożliwiają analizę mikroskładników.

3.3.2. Prawa absorpcji

Jeżeli na warstwę jednorodnego ciała pada wiązka światła jednobarwnego o natężeniu I_0, to pewna część tego światła zostanie odbita (I_r), część zaabsorbowana (I_a), część zaś zostanie przepuszczona (I_t). Bilans wyemitowanego promieniowania jest zatem następujący:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t.$$

W klarownych roztworach wodnych wskaźnik I_r przyjmuje wartości nieistotne, dodatkowo pomiary spekrofotometryczne prowadzi się zawsze względem odnośnika, który odbija taką samą ilość promieniowania jak próbka, zatem element ten może zostać pominięty.

Pierre Bouguer już w 1723 r. zauważył, że istnieje zależność pomiędzy I_t a grubością warstwy roztworu l. W 1760 roku Johann Heinrich Lambert nadał temu zjawisku postać prawa, nazywanego prawem Bouguera-Lamberta. Mówi

ono, że natężenie światła przechodzącego przez warstwę substancji maleje wykładniczo wraz ze wzrostem grubości tej warstwy:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kl},$$

gdzie: I_t, I_0, l – jak wcześniej,
k – współczynnik ekstynkcji.

Współczynnik ekstynkcji odpowiada grubości warstwy roztworu [cm], która powoduje 10-krotne zmniejszenie natężenia światła przechodzącego przez ten roztwór. W 1852 roku August Beer sformułował prawo mówiące, że współczynnik ekstynkcji k jest proporcjonalny do stężenia roztworu substancji absorbującej:

$$K = \varepsilon \cdot C_m,$$

gdzie: k – jak wcześniej,
C_m – stężenie molowe substancji rozpuszczonej,
ε – molowy współczynnik absorpcji, zależny od długości fali, natury substancji rozpuszczonej i temperatury.

Po połączeniu przytoczonych wcześniej praw sformułowane zostało ogólne prawo absorpcji, zwane prawem Bouguera-Lamberta i Beera, które mówi, że wielkość absorbancji (ekstynkcji) promieniowania elektromagnetycznego przez roztwór jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej oraz grubości warstwy absorbującej:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C_m},$$

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot C_m = A,$$

gdzie: C_m, ε, l, I_t, I_0 – jak wcześniej,
A – absorbancja.

Absorbancja A jest zatem logarytmem iloczynu natężenia promieniowania padającego (I_0) do natężenia promieniowania przepuszczonego I_t. Udział promieniowania przepuszczonego w stosunku do padającego (wyrażony w %) jest nazywany **transmitancją** T:

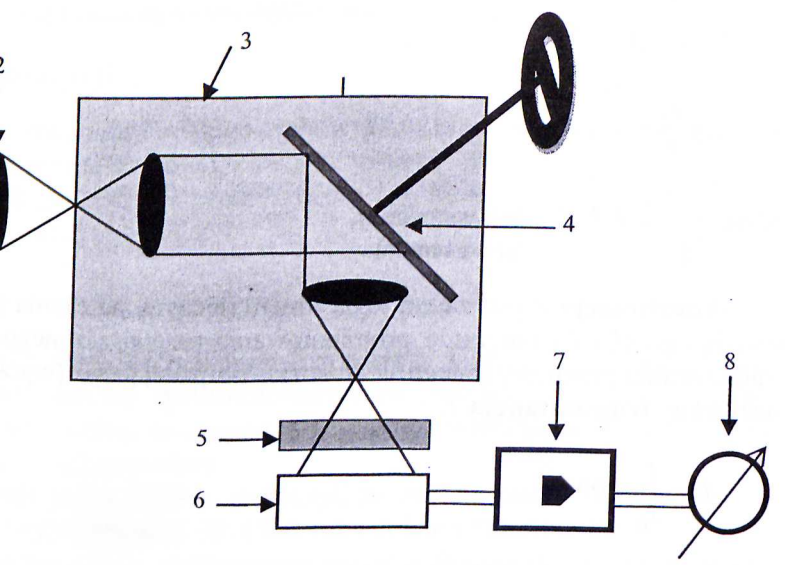
$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\%.$$

dzy absorbancją a transmitancją istnieje więc zależność, którą można
naniem:

$$\frac{1}{T} = -\log T.$$

wykorzystywane do pomiaru absorpcji promieniowania elektroma-
można podzielić na dwie podstawowe grupy:
roskopy – skanujące szeroki zakres długości fali, czego rezultatem
dma, czyli wykresy przedstawiające zależność absorpcji od długości

ometry – mierzące bezpośrednio promieniowanie przy zadanej dłu-
fali.
metry umożliwiają pomiar wielu rodzajów promieniowania, także
m UV-VIS-IR. **Spektrofotometry** są odmianą spektrometrów pra-
resie UV-VIS-IR. Z kolei **kolorymetry** to aparaty mierzące pro-
w zakresie VIS.
owe elementy i zasadę działania spektrofotometru przedstawiono
dło światła (1), jakim jest żarówka wodorowa w UV, wolframowa
va dla VIS, emituje promieniowanie polichromatyczne (tzn. o sze-
e długości fali), które jest następnie wzmacniane w kondensorze
ne przez szczelinę do monochromatora (3). Zadaniem monochro-
zszczepienie promieniowania polichromatycznego i wyodrębnienie
resu długości fali. Jest on zbudowany z układów przesłon służą-
kania równoległej wiązki promieniowania na wejściu i wyjściu



ektrofotometru (1-8 – objaśnienia w tekście)

oraz siatki dyfrakcyjnej rozszczepiającej światło (4). Siatkę dyf układ równych, równoległych i jednakowo rozmieszczonych kilka tysięcy na 1 cm). Siatkę można obracać, co umożliwia u wiedniej długości fali. Po przejściu przez monochromator promi na odpowiednio wąską szczelinę wyjściową monochromatora, pożądany zakres promieniowania. Następnie już monochroma niowanie przechodzi przez kuwetę szklaną (dla zakresu światła v kwarcową (dla zakresu UV) z badanym roztworem (5), gdzie absorbowane. Część niezabsorbowana przenika dalej i pada na d ry proporcjonalnie przetwarza energię padającego promieniow gnetycznego na energię elektryczną, tzw. fotoprąd. Funkcję det fotokomórka, fotopowielacz lub fotodioda. Wytworzony prąd j (7), a następnie mierzony przez mikroprocesor (8), który w odr sowanych pierwotnie galwanometrów umożliwia nie tylko rej ale także ich przetwarzanie.

ĆWICZENIE 15.
Oznaczanie żelaza w wodzie w reakcji z fenant

W wodach naturalnych żelazo występuje w związkach na utlenienia w formie rozpuszczonej, koloidalnej i zawiesin. Związ nowią najczęściej rozpuszczony wodorowęglan żelaza(II) lub si za(II). Obecność żelaza(II) w wodach świadczy o braku tlenu, runkach tlenowych jony te są niestabilne i utleniają się do żelaza

$$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8H^+.$$

Związki żelaza(III) łatwo wytrącają się w wodzie, powod zmętnienie i brunatnienie wód. W wodach zawierających dużo nicznych, a szczególnie związków humusowych, proces ten za wo, gdyż związki te mogą odgrywać rolę koloidów ochronnych z wytrącaniu się $Fe(OH)_3$.

Duża zawartość żelaza w wodzie powoduje wzrost mętno się barwy. Szczególnie niekorzystne jest pogorszenie się walo wody. Wody o dużej zawartości żelaza mają na ogół odczyn k syczne dla ryb i sprzyjają rozwojowi bakterii żelazistych (może zatykanie urządzeń wodociągowych) oraz wywołują zaburzenia Niedobór żelaza w organizmie człowieka powoduje problemy z (anemię), jego nadmierne spożycie skutkuje zaś obniżonym w nych mikroelementów.

Źródła związków żelaza w wodach naturalnych można podzielić na:

- pedogeniczne (gleba i skały, z których związki żelaza są wymywane),
- antropogeniczne (głównie ścieki przemysłowe z zakładów metalurgicznych, farbiarskich oraz z kopalni, ale także jako skutek korozji elementów żelaznych i stalowych, z którymi woda miała kontakt).

W analityce wód i ścieków wykorzystywane są głównie dwie metody kolorymetrycznego oznaczania zawartości żelaza ogólnego:

- z rodankiem (tiocyjanianem) – polegająca na reakcji barwnej jonów Fe^{3+} z jonami tiocyjanianowymi (SCN^-),
- z fenantroliną – polegająca na redukcji jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} za pomocą hydroksyloaminy i przeprowadzeniu reakcji barwnej z fenantroliną. Jony Fe^{2+} tworzą z tym związkiem pomarańczowy kompleks, który jest trwały w zakresie pH = 2-10. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia żelaza w próbce. Metoda jest oparta na PN-ISO 6332:2001.

Stosuje się także inne metody:

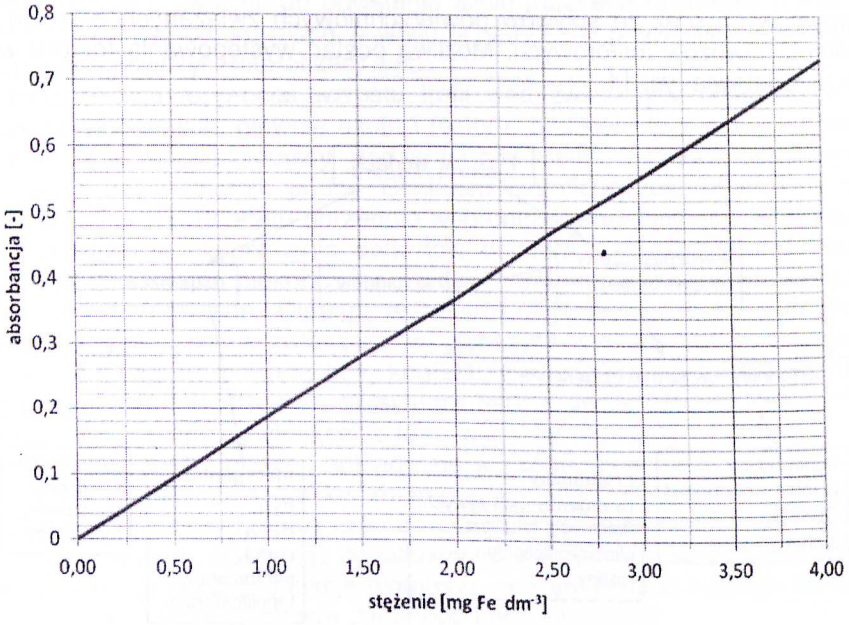
- wagową – po utlenianiu soli żelaza(II) do soli żelaza(III) są one w reakcji z amoniakiem strącane w postaci $Fe(OH)_3$. Związek ten w trakcie prażenia traci wodę konstytucyjną i przechodzi w tlenek żelaza(III) Fe_2O_3, z którego po zważeniu oblicza się zawartość żelaza,
- wersenianową – polegającą na kompleksometrycznym miareczkowaniu żelaza roztworem EDTA wobec kwasu sulfosalicylowego. W metodzie tej następuje zmiana barwy z czerwonej (od kompleksu żelaza z kwasem sulfosalicylowym) na jasnożółtą (od kompleksu z wersenianem),
- polarograficzną – pomiar wykonuje się w roztworze buforu amonowego z dodatkiem kwasu sulfosalicylowego,
- absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) – pomiaru absorbancji dokonuje się przy długości fali 248,3 nm.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO	ODCZYNNIKI I MATERIAŁY
cylinder Nesslera	woda destylowana
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3	kwas solny – roztwór 1 + 1
pipeta o poj. 10 cm^3	chlorowodorek hydroksyloaminy – roztwór 20%
bagietka szklana	bufor octanowy
spektrofotometr	1,10-fenantrolina – roztwór 0,5%

1. Do trzech cylindrów Nesslera odmierzyć po 100 cm^3 badanej wody. W czwartym cylindrze przygotować ślepą próbę, tzn. odmierzyć do cylindra Nesslera 100 cm^3 wody destylowanej i postępować dalej jak z próbką badaną.
2. Do wszystkich cylindrów dodać po 3 cm^3 roztworu kwasu solnego (1 + 1), 2,5 cm^3 roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy, 10 ml buforu octanowego oraz po 2 cm^3 roztworu 1,10-fenantroliny i całość dokładnie wymieszać za pomocą bagietki.

3. Po 10 min przelać roztwór do odpowiedniej kuwety i wyznaczyć absorbancję za pomocą spektrofotometru (według instrukcji producenta) dla roztworów badanych przy długości fali 510 nm, stosując jako odnośnik ślepą próbę.
4. Odczytać stężenie żelaza z krzywej wzorcowej (rys. 10.).



Rys. 10. Krzywa wzorcowa dla żelaza oznaczanego metodą z fenantroliną

Obliczanie wyników

Uwzględniając objętość próbki pobranej do oznaczenia, obliczyć zawartość żelaza według wzoru:

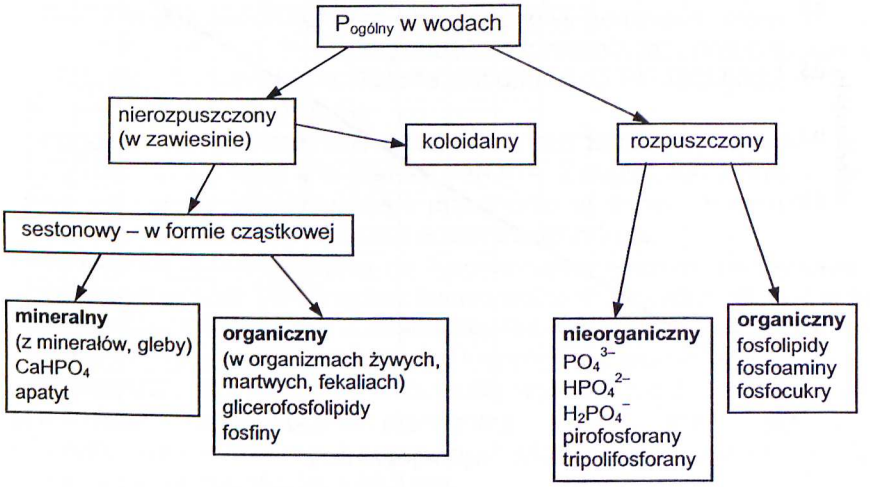
$$C_{Fe} = \frac{x \cdot 1000}{V},$$

gdzie: C_{Fe} – stężenie żelaza w badanej próbce,
x – stężenie żelaza odczytane z krzywej wzorcowej [mg · dm^{-3}],
V – objętość próbki użytej do oznaczeń [cm^3].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równolegle wykonanych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku najmniejszego. W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 16.
Kolorymetryczne oznaczanie fosforu fosforanowego

Fosfor zawarty w wodach naturalnych może pochodzić z rozkładu związków organicznych roślinnych lub zwierzęcych, ze ścieków komunalnych lub przemysłowych oraz ze spływów powierzchniowych związanych z erozją gleb i stratami nawozów fosforowych. Możliwą postać występowania fosforu w wodach przedstawia rys. 11.



Rys. 11. Formy występowania fosforu w wodach

Zawartość fosforu w wodach opisują dwie formy. Fosfor ogólny, w którym zawierają się wszystkie formy rozpuszczone i nierozpuszczone oraz fosfor fosforanowy, równoważny zawartości w wodzie rozpuszczonych ortofosforanów(V). Zazwyczaj stężenia fosforu ogólnego w wodach naturalnych nie przekraczają poziomu 0,3 $mgP \cdot dm^{-3}$. W ściekach komunalnych może to być jednak nawet powyżej 10 $mgP \cdot dm^{-3}$. W ściekach fosfor występuje w postaci rozpuszczonej i jedynie około 15% ładunku fosforu ma postać pozwalającą na usunięcie go w drodze sedymentacji. Z kolei w wodach czystych udział form nierozpuszczonych może przekraczać 60%.

Fosfor zawarty w wodzie w postaci ortofosforanów (PO_4^{3-}) jest pobierany przez rośliny i poddając się przemianom biochemicznym staje się składnikiem komórek roślinnych, a następnie zwierzęcych. Z tego względu w wodach powierzchniowych obserwuje się okresowość występowania fosforanów. Wyższe stężenia są notowane poza sezonem wegetacyjnym. Obumarłe cząstki zawierające fosfor mogą ulegać mineralizacji w toni wodnej, lecz większość sedymentuje do osadów dennych. Dodatkowo sedymentacji ulegają także jony fosforanowe(V) strącone w postaci soli żelaza(III) wapnia i glinu oraz zawiesiny mineralne

pochodzenia allochtonicznego (z powierzchni zlewni). Bilanse masowe fosforu wielu ekosystemów wodnych wskazują, że ponad 90% tego pierwiastka zawierają właśnie osady denne. Fosfor mineralny związany w osadach może się uwalniać do toni wodnej na drodze redukcji fosforanów(V) żelaza(III) do lepiej rozpuszczalnych fosforanów(V) żelaza(II) oraz osłabienia sił sorpcyjnych. W warunkach ekstremalnie anoksycznych rozkład fosforowych substancji organicznych może prowadzić do powstania silnie trującego fosforiaku (PH_3). Wewnętrzny ładunek fosforu może w wielu przypadkach przewyższać zewnętrzny i być główną przyczyną eutrofizacji wód.

Eutrofizacja to proces wzrostu trofii wód związany z dostawą do nich związków biogennych, głównie azotu i fosforu. Skutkiem tego zjawiska jest pojawienie się w wodzie biomasy. Będzie jej tym więcej, im więcej substancji pokarmowych zasili zbiornik wodny. Skutkiem eutrofizacji jest intensywny pobór tlenu związany z rozkładem uprzednio wyprodukowanej biomasy. W przypadku braku możliwości uzupełnienia deficytów tlenowych w ekosystemie wodnym zaczynają dominować niekorzystne procesy fermentacyjne, pojawia się siarkowodór, amoniak, metan. Dlatego też eutrofizacja jest obserwowana głównie w wodach stojących, a zwłaszcza w głębszych strefach jezior. Ekosystemy rzeczne, z uwagi na powierzchnię kontaktu z atmosferą czy głębokość, łatwiej mogą uzupełnić braki tlenowe. W sytuacji bardzo dużej dostawy związków biogennych ze zlewni i wynikającej z tego wysokiej produkcji materii organicznej duża jej część sedymentuje i odkłada się w osadach dennych, co może doprowadzić do wypłycenia i zaniku zbiornika wodnego. Dodatkowo, jak opisano wcześniej, zdeponowany tam wraz z materią organiczną fosfor może się uwalniać do toni wodnej, stanowiąc dodatkowy ładunek jeszcze bardziej przyspieszający eutrofizację (czyli produkcję biomasy), deficyty tlenowe i dalsze uwalnianie fosforu. Zjawisko to nosi nazwę „błędnego koła eutrofizacji".

Ortofosoforany(V) najczęściej oznacza się kolorymetrycznie w reakcji ze związkami molibdenu. W środowisku kwaśnym ortofosforany(V) tworzą z molibdenianem amonowym w obecności jonów antymonu związek kompleksowy, z którego po redukcji kwasem askorbinowym powstaje błękit fosforomolibdenowy. Intensywność niebieskiego zabarwienia utworzonego błękitu jest proporcjonalna do zawartości ortofosforanów(V). Metoda jest oparta na PN-EN ISO 6878:2006.

Wykonanie oznaczenia

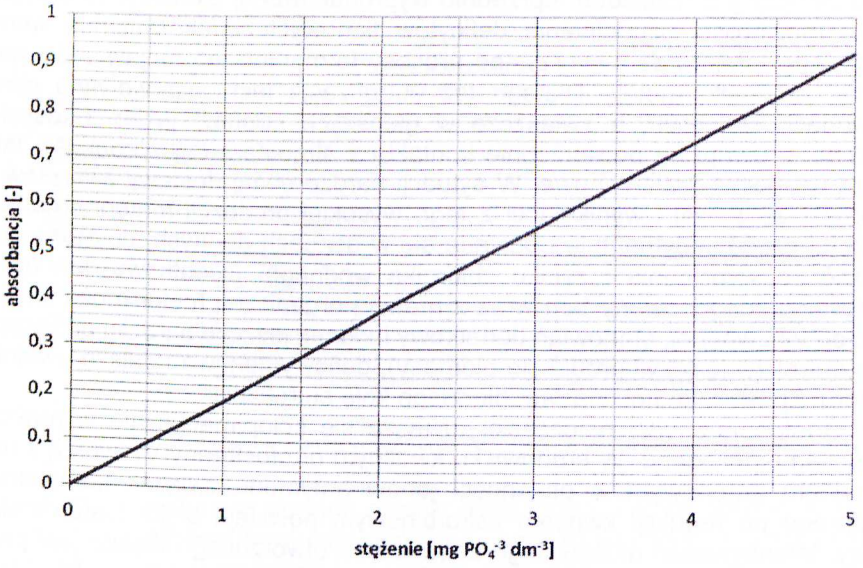
APARATURA I SZKŁO

cylinder Nesslera o poj. 50 cm^3
cylinder miarowy o poj. 100 cm^3
pipeta o poj. 10 cm^3
bagietka szklana
spektrofotometr

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

woda destylowana
odczynnik mieszany
kwas askorbinowy

1. Do trzech cylindrów Nesslera odmierzyć po 50 cm^3 badanej wody. W czwartym cylindrze przygotować ślepą próbę, tzn. odmierzyć do cylindra Nesslera 50 cm^3 wody destylowanej i postępować dalej jak z próbką badaną.
2. Do wszystkich cylindrów dodać po 1 cm^3 kwasu askorbinowego i wymieszać bagietką, następnie dodać po 2 cm^3 odczynnika mieszanego i ponownie wymieszać.
3. Po 10 min, lecz przed upływem 30 min, przelać roztwór do odpowiedniej kuwety i wykonać pomiar absorbancji za pomocą spektrofotometru (według instrukcji producenta) przy długości fali **700 nm**, stosując jako odnośnik ślepą próbę.
4. Zawartość ortofosforanów(V) odczytać z krzywej wzorcowej (rys. 12.).



Rys. 12. Krzywa wzorcowa do oznaczania fosforanów(V) metodą molibdenową

Obliczanie wyników

Uwzględniając objętość próbki pobranej do oznaczenia, obliczyć zawartość fosforanów(V) według wzoru:

$$C_P = \frac{x \cdot 1000}{V},$$

gdzie: C_P – stężenie fosforanów(V) w badanej próbce [$mgPO_4^{-3} \cdot dm^{-3}$],
x – stężenie fosforu odczytane z krzywej wzorcowej [$mgPO_4^{-3} \cdot dm^{-3}$],
V – objętość próbki użytej do oznaczeń [cm^3].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równolegle wykonanych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku najmniejszego. W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 17.
Oznaczanie azotu azotanowego metodą salicylanową

Azotany(V) są formą azotu zazwyczaj obecną w wodach naturalnych w stężeniach poniżej 5 $mgN \cdot dm^{-3}$. Jako zanieczyszczone azotanami uznaje się wody, w których zidentyfikowane zostało stężenie wyższe niż 11 $mgN \cdot dm^{-3}$*. Źródłem azotanów(V) zawartych w wodach są spływy powierzchniowe związane z używaniem nawozów oraz dopływ ścieków. Ścieki surowe zawierają zazwyczaj niewielkie ilości tej formy azotu, jednak w trakcie oczyszczania duża część azotu amonowego i organicznego ulega przekształceniu do azotu azotanowego(V), co powoduje wzbogacenie ścieków oczyszczonych w azotany(V). W mniejszym stopniu źródłem azotanów(V) mogą być spływy powierzchniowe wynikające z naturalnych procesów zachodzących w obrębie gleby. Pewien wkład mogą wnosić także opady atmosferyczne, których wody zawierają azotany(V) powstałe w naturalnych procesach syntezy z azotu i tlenu atmosferycznego oraz wynikające z emisji do atmosfery tlenków azotu.

Azot azotanowy(V) jest bezpośrednio pobierany przez organizmy roślinne zarówno lądowe, jak i wodne. Dopiero w obrębie ich komórek następuje asymilacyjna redukcja NO_3^- do NH_4^+ prowadzona przez enzymy. Dlatego też rola azotanów(V) jako czynnika przyspieszającego procesy eutrofizacji wód jest podobna do roli fosforanów. Azot azotanowy(V) jest produktem reakcji kierunkowo odwrotnej, kiedy w trakcie procesu biochemicznego zwanego **nitryfikacją** NH_4^+ jest utleniany do NO_3^-:

$$NH_4^+ + 1{,}5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + \text{energia},$$

$$NO_2^- + 0{,}5O_2 \rightarrow NO_3^- + \text{energia}.$$

Nitryfikacja jest prowadzona przez bakterie autotroficzne (pobierające C i N z substratów mineralnych, energię zaś z ich utleniania). Powstały w pierwszym etapie jon azotanowy(III) (azotynowy – NO_2^-) występuje w wodach w niewielkich stężeniach poniżej 0,1 $mgN \cdot dm^{-3}$. Większe stężenia są niekorzystne i świadczą o złych warunkach tlenowych.

Powstałe azotany(V) mogą być dalej asymilowane lub też w warunkach beztlenowych mogą ulegać biochemicznej redukcji, zwanej **denitryfikacją**, pro-

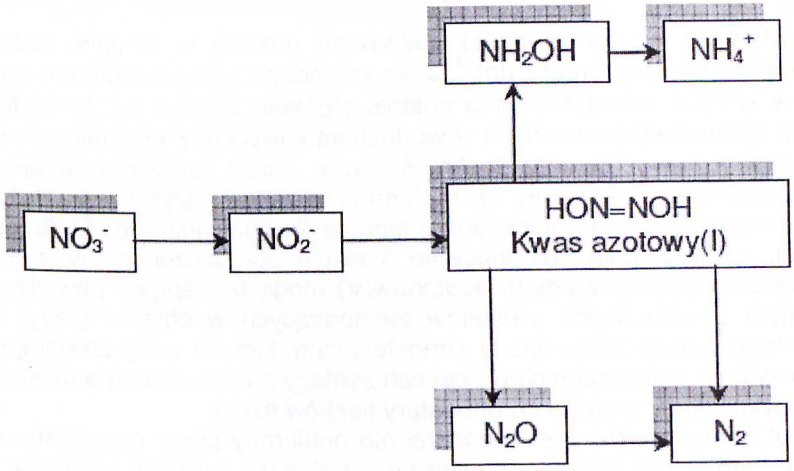
* Według Dyrektywy Azotanowej UE: 91/676/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r.

wadzonej przez bakterie heterotroficzne (bakterie denitryfikatory – heterotrofy – do wzrostu potrzebują substancji organicznych) do azotu cząsteczkowego:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2,$$

$$(N^{+5})(N^{+3})\ (N^0).$$

W pewnych sytuacjach mechanizm denitryfikacji może jednak zostać odwrócony w kierunku redukcji do azotu amonowego, tzw. dysymilacyjnej redukcji azotanów(V) do amoniaku (rys. 13.).



Rys. 13. Drogi dysymilacyjnej redukcji azotanów

Azot azotanowy(V) można oznaczać kilkoma metodami:

- metodą elektrody jonoselektywnej,
- metodą chromatografii jonowej,
- metodą spektrometrii IR,
- metodą redukcji do NO_2^- i oznaczania spektrometrycznego (UV-VIS) w reakcji dwuazowania z sulfanilamidem i sprzęgania z N-(1-naftylo)-etylenodiaminą, po czym powstaje barwnik azawy,
- spektrometrycznie (UV-VIS) w reakcji:
  - z nitrospektralem w środowisku stężonego kwasu siarkowego(VI) z wytworzeniem ciemnoczerwonego nitrozwiązku,
  - z p-fluorofenolem w środowisku alkalicznym,
  - z brucyną,
  - ż salicylanem sodowym.

Z salicylanem sodowym jony azotanowe(V) reagują w środowisku stężonego H_2SO_4. Produktem tej reakcji jest mieszanina kwasów 3-nitrosalicylowego oraz 5-nitrosalicylowego, których sole w środowisku alkalicznym mają żółte zabarwienie. Metoda jest oparta na PN-C-04576-08:1982.

Wykonanie oznaczenia

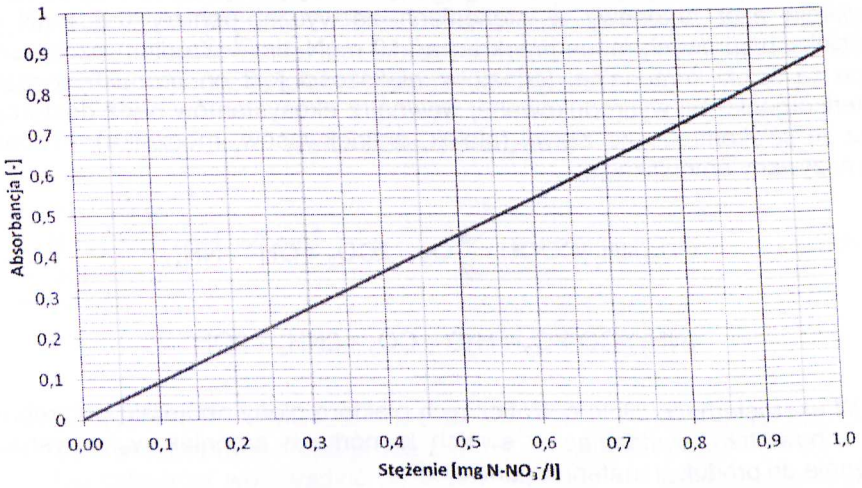
APARATURA I SZKŁO

cylinder Nesslera o poj. 50 cm^3
cylinder Nesslera o poj. 10 cm^3
pipeta o poj. 10 cm^3
parownica
spektrofotometr

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

woda destylowana
NaOH – roztwór 0,5%
salicylan sodowy cz.d.a.
H_2SO_4 stężony
winian sodowo-potasowy – roztwór alkaliczny

1. Odważyć 0,05 g salicylanu sodowego cz.d.a., przenieść do cylindra Nesslera o poj. 10 cm^3, dopełnić wodą destylowaną i rozpuścić.
2. Do trzech parownic odmierzyć po 10 cm^3 próbki wody badanej, dodać po 2-3 krople 0,5% roztworu NaOH i po 1 cm^3 roztworu salicylanu sodowego. Parownice umieścić we wrzącej łaźni wodnej.
3. Po odparowaniu roztworu do sucha pozostały osad potraktować po 1 cm^3 stężonego kwasu siarkowego (pod wyciągiem), rozprowadzając go po ściankach parownicy.
4. Po 5 min dodać po około 20 cm^3 wody destylowanej i po 7 cm^3 alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego, następnie zawartość parownic przenieść ilościowo do cylindrów Nesslera poj. 50 cm^3, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać.
5. Równolegle przygotować ślepą próbę (do cylindra Nesslera poj. 50 cm^3 wlać około 20 cm^3 wody destylowanej i 7 cm^3 alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać).
6. Roztwór przelać do odpowiedniej kuwety i wyznaczyć absorbancję za pomocą spektrofotometru (według instrukcji producenta), przy długości fali 410 nm, odnosząc wyniki do ślepej próby.
7. Stężenie azotu azotanowego odczytać z krzywej wzorcowej (rys. 14.).



Rys. 14. Krzywa wzorcowa do oznaczania azotanów(V) metodą salicylanową

Obliczanie wyników

Uwzględniając objętość próbki pobranej do oznaczenia, obliczyć zawartość azotu azotanowego według wzoru:

$$C_{N\text{-}NO_3} = \frac{x \cdot 1000}{V},$$

gdzie: $C_{N\text{-}NO_3}$ – stężenie azotu azotanowego(V) w badanej próbce $[mgN\text{-}NO_3^- \cdot dm^{-3}]$,
x – stężenie azotu azotanowego odczytane z krzywej wzorcowej $[mgN\text{-}NO_3^- \cdot dm^{-3}]$,
V – objętość próbki użytej do oznaczeń $[cm^3]$.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równolegle wykonanych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku najmniejszego. W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

ĆWICZENIE 18.
Oznaczanie azotu amonowego metodą bezpośredniej nessleryzacji

Amoniak w postaci NH_3 występuje w wodach silnie alkalicznych (pH > 9). W środowisku najczęściej notowanym w wodach naturalnych (pH = 6,5-8,5) występuje w postaci jonu amonowego NH_4^+. Wody powierzchniowe i podziemne zawierają azot amonowy w stężeniach zazwyczaj poniżej 0,5 $mgN \cdot dm^{-3}$. W ściekach surowych mogą przekraczać 10 $mgN \cdot dm^{-3}$. Źródłem azotu amonowego są ścieki komunalne, jednak w większości jest on produktem rozkładu materii organicznej wyprodukowanej wewnątrz ekosystemów bądź dostarczonej wraz ze ściekami lub ze zlewni (białek, aminokwasów, mocznika). Proces ten jest nazywany amonifikacją:

$$CH_2(NH_2)COOH + \frac{3}{2}O_2 = 2CO_2 + OH^- + NH_4^+,$$

$$(NH_2)_2CO + O_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-.$$

W ekosystemach silnie eutroficznych niektóre glony pobierają potrzebny im azot z powietrza, syntezując w swoich komórkach amoniak wykorzystywany następnie do produkcji materii organicznej:

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{\text{glony, bakterie}} 2NH_3,$$

$$2NH_3 + 2CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{glony, bakterie}} CH_2(NH_2)COOH.$$

Azot amonowy w warunkach aerobowych ulega nitryfikacji, czyli utlenia się na drodze biochemicznej do azotu azotanowego(V):

$$NH_4^+ + 1{,}5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + \text{energia},$$

$$NO_2^- + 0{,}5O_2 \rightarrow NO_3^- + \text{energia}.$$

Utlenienie azotu amonowego jest obserwowane także w warunkach anoksycznych, produktem jest wówczas azot cząsteczkowy. Proces ten ma naturę biochemiczną i nosi nazwę **anammox** (anaerobicammoniumoxidation). W pewnym uproszczeniu można przyjąć, że wynika on z zatrzymania nitryfikacji na etapie azotanów (III) i uruchomienia ścieżki denitryfikacji:

$$\begin{array}{c} NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-, \\ \downarrow \\ NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2. \end{array}$$

Sumaryczny zapis jest następujący:

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O.$$

Jedną z najczęściej wykonywanych metod oznaczania azotu amonowego jest metoda bezpośredniej nessleryzacji (norma PN-C-04576-04:1994). Oznaczanie polega na reakcji jonu amonowego z odczynnikiem Nesslera, w wyniku której powstaje kompleksowy związek o zabarwieniu żółtobrunatnym. Intensywność powstałego zabarwienia jest wprost proporcjonalna do zawartości azotu amonowego i określa się ją fotometrycznie lub wizualnie.

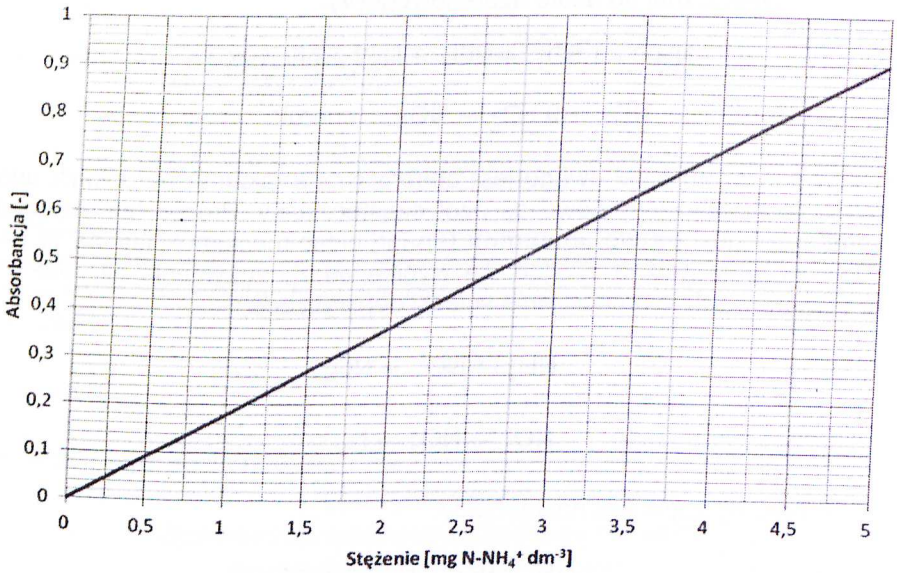
Wykonanie oznaczenia

ŁPARATURA I SZKŁO
ylindry Nesslera o poj. 50 cm^3
pety o poj. 1 cm^3
ektrofotometr

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY
winian sodowo-potasowy – roztwór alkaliczny
odczynnik Nesslera
woda destylowana

1. Do trzech cylindrów Nesslera odmierzyć 50 cm^3 badanej próbki, równolegle przygotować ślepą próbę z wody destylowanej.
2. Do cylindrów wprowadzić po 1 cm^3 winianu oraz odczynnika Nesslera i wymieszać bagietką.

3. Po upływie 10 min roztwór przelać do odpowiedniej kuwety i wyznaczyć absorbancję za pomocą spektrofotometru (według instrukcji producenta), przy długości fali λ = 410 nm, stosując ślepą próbę jako odnośnik.
5. Stężenie azotu amonowego odczytać z krzywej wzorcowej (rys. 15.).



Rys. 15. Krzywa wzorcowa do oznaczania azotu amonowego metodą nessleryzacji

Obliczanie wyników

Uwzględniając objętość próbki pobranej do oznaczenia, obliczyć zawartość azotu amonowego według wzoru:

$$C_{N\text{-}NH_4} = \frac{x \cdot 1000}{V},$$

gdzie: $C_{N\text{-}NH_4}$ – stężenie azotu amonowego w badanej próbce [mgN-$NH_4^+ \cdot dm^{-3}$],
x – stężenie azotu amonowego odczytane z krzywej wzorcowej [mgN-$NH_4^+ \cdot dm^{-3}$],
V – objętość próbki użytej do oznaczeń [cm^3].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równolegle wykonanych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku najmniejszego. W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

4. INNE WSKAŹNIKI W ANALIZIE FIZYKOCHEMICZNEJ WÓD I ŚCIEKÓW

Opisane we wcześniejszych rozdziałach wskaźniki w analizie wody i ścieków zostały podzielone ze względu na stosowane metody analityczne – metody klasyczne (chemiczne), czyli wagowe i objętościowe oraz metody z zakresu podstawowej analizy instrumentalnej. Przedstawione dalej wskaźniki są bardzo ważne w przedmiotowej analizie, ale nie podlegają stosowanej wcześniej klasyfikacji, dlatego zostały opisane w osobnym rozdziale.

ĆWICZENIE 19.
Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą elektrochemiczną za pomocą sondy tlenowej

Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie czy ściekach może być mierzona z wykorzystaniem analizy instrumentalnej. Jest to metoda elektrochemiczna z zakresu woltamperometrii lub metoda optyczna z wykorzystaniem zjawiska luminescencji. Pomiar za pomocą jakiejkolwiek sondy tlenowej jest szybki i prosty w porównaniu z klasyczną metodą Winklera. Najczęściej jest wykorzystywana elektrochemiczna metoda pomiaru z zastosowaniem czujnika polarograficznego, czyli sondą tlenową podłączoną do urządzenia zwanego tlenomierzem. Zasada pomiaru jest opisana w PN-EN 25814:1999. Sonda tlenowa składa się z dwóch stałych elektrod, cienkiej warstwy elektrolitu otaczającego elektrody i membrany przepuszczającej tlen. Membrana oddziela elektrody i elektrolit od badanej próbki. Oznaczenie polega na pomiarze natężenia prądu w wyniku redukcji cząstek tlenu na katodzie. Tlenomierz mierzy sygnał prądowy z czujnika i za pomocą funkcji wylicza stężenie tlenu w roztworze pomiarowym. W zależności od typu tlenomierza oprócz stężenia [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$] można odczytać na urządzeniu pomiar nasycenia tlenu rozpuszczonego [%] oraz temperaturę roztworu pomiarowego. Jeśli sonda tlenowa jest wyposażona w dłuższy przewód, to możliwe jest wykonywanie pomiarów na dużych głębokościach. Ponadto można prowadzić pomiary ciągłe oraz bezpośrednio w terenie (*in situ*).

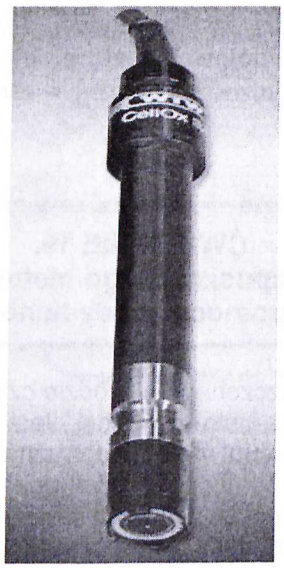
Inną metodą instrumentalną stosowaną do pomiarów zawartości tlenu jest metoda optyczna – z zastosowaniem czujnika LDO (*Luminescent Dissolved Oxygen*). Pomiar następuje dzięki czułej na działanie tlenu powierzchni, która zostaje wprowadzona w stan wzbudzenia przez padające na nią niebieskie światło. Powierzchnia emituje wtedy światło czerwone – to zjawisko jest znane

jako luminescencja. Czas pomiędzy momentem wzbudzenia a emisją odpowiada stężeniu tlenu rozpuszczonego. Ta metoda nie została jeszcze znormalizowana.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

tlenomierz, np. MultiLine P4 WTW
sonda tlenowa CellOx 325 (fot. 30.)
mieszadło magnetyczne
zlewka poj. 50-100 cm^3



Fot. 30. Sonda tlenowa CellOx 325 WTW

Kalibrowanie przyrządu oraz oznaczenie zawartości tlenu wykonać ściśle według instrukcji obsługi aparatu dostarczonej przez producenta. Wynik pomiaru przedstawić w jednostkach stężenia [$mgO_2 \cdot dm^{-3}$] oraz w procentach nasycenia.

ĆWICZENIE 20.
Oznaczanie BZT_5 (A – metoda bez rozcieńczania próbki, B – metoda rozcieńczeń)

Związki organiczne zawarte w wodach naturalnych ulegają rozkładowi wskutek działalności życiowej bakterii i innych drobnoustrojów. Ten biochemiczny rozkład związków organicznych może zachodzić w środowisku tlenowym

i beztlenowym. W środowisku beztlenowym, np. w wodach silnie zanieczyszczonych związkami organicznymi, dominują bakterie beztlenowe, które powodują anaerobowy rozkład związków organicznych. W procesie gnicia tworzą się: siarkowodór, amoniak, metan oraz związki organiczne o bardzo nieprzyjemnej woni (skatol, indol i in.). W środowisku tlenowym rozwijają się natomiast drobnoustroje tlenowe, powodujące aerobową/tlenową mineralizację związków organicznych. W wyniku tego procesu związki organiczne utleniają się do dwutlenku węgla, wody, azotanów(III), azotanów(V), siarczanów(VI) i innych produktów tlenowych (bezwonnych). Wynika z tego, że do zmineralizowania związków organicznych zawartych w wodzie potrzebna jest pewna określona ilość tlenu. Ilość ta jest nazywana **biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (*BZT*)**. Jest to pojęcie umowne, które określa ilość tlenu wyrażoną w $mg \cdot dm^{-3}$, potrzebną do biochemicznego utlenienia związków organicznych w badanej wodzie lub ściekach w warunkach tlenowych. *BZT* jest zatem umownym, powszechnie stosowanym wskaźnikiem, określającym pośrednio stężenie zawartych w wodzie i ściekach substancji organicznych ulegających procesowi biodegradacji.

Wskaźnik *BZT* jest bardzo przydatny w zakresie:

- oceny zanieczyszczenia zbiorników wodnych substancjami organicznymi,
- oceny procesów biodegradacji związków organicznych w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych,
- oceny sprawności działania urządzeń do oczyszczania ścieków,
- oceny wpływu ścieków na wody odbiornika, do którego są one wprowadzane.

Proces biochemicznego utleniania związków organicznych można podzielić na dwie fazy. **Faza pierwsza** obejmuje przeważnie rozkład nietrwałych, łatwo ulegających utlenieniu związków organicznych (np. białka, cukry, pektyny) i rozpoczyna się w chwili pobierania próbki, a kończy po 20 dniach (w temp. 20°C):

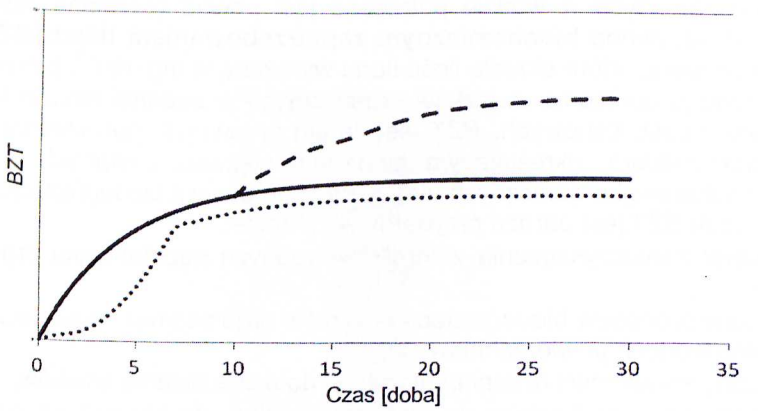
$$\text{związki organiczne} + O_2 \xrightarrow{\text{bakterie}} CO_2 + H_2O.$$

W **drugiej fazie** zachodzi głównie utlenianie amoniaku do azotanów(III), a następnie azotanów(V) pod wpływem bakterii nitryfikacyjnych (tzw. proces nitryfikacji). Faza ta zaczyna się dopiero po 10 dniach od rozpoczęcia procesu (w temp. 20°C), a kończy po długim czasie:

$$NH_3 \xrightarrow[O_2]{\text{bakterie}} NO_2^- \xrightarrow[O_2]{\text{bakterie}} NO_3^-.$$

Całkowita stabilizacja wymaga długiego okresu inkubacji. Przyjmuje się, że prawie całkowita stabilizacja (ok. 99%) zachodzi w okresie 20-dobowym (BZT_{20}), przy czym najintensywniej procesy zachodzą w ciągu pierwszych 5 dni (BZT_5). Dlatego w praktyce najczęściej oznacza się **pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_5)** w temperaturze 20°C, w ściśle określonych warunkach. Jest ono równoważne około 68-70% całkowitego *BZT* i nie obejmuje

procesów nitryfikacji. Najnowsze normy nie ograniczają oznaczenia do okresu pięciodobowego, wprowadzając pojęcie *BZT n*-dobowego, gdzie *n* to okres inkubacji równy 5 lub 7 dni. Jednak większość norm i rozporządzeń ogranicza zakres analityczny do wskaźnika BZT_5. Krzywa *BZT* może być wypadkową procesów utleniania związków węglowych i azotowych (rys. 16.), co może zawyżać uzyskany wynik. W tym celu do badanego roztworu dodaje się alliotiomocznik, który jest inhibitorem nitryfikacji. Nieprawidłowy wynik może być także skutkiem innych procesów zachodzących w wodach. Dalej omówiono niektóre z nich.



Rys. 16. Krzywa przebiegu *BZT*; linia ciągła – biochemiczne utlenianie związków węglowych, linia kreskowana – biochemiczne utlenianie związków azotowych (nitryfikacja), linia kropkowana – wpływ substancji toksycznych, deficytu bakterii lub substancji wolniej rozkładalnych

Czynniki wpływające na wartość biochemicznego zapotrzebowania na tlen są następujące:

- **ilość mikroorganizmów** zawartych w wodzie oraz ich biologiczna aktywność,
- **temperatura** – najwyższe prędkości zużycia tlenu zaobserwowano w temp. 20-30°C. W temperaturze 40°C występuje znaczne zahamowanie procesu, w 10°C zaobserwowano długi okres zapoczątkowania procesu, jak i małe zużycie tlenu, w 4°C proces *BZT* właściwie nie zachodzi,
- **substancje pożywkowe** – do prawidłowego przebiegu procesu *BZT* potrzebnych jest wiele mikro- i makroelementów. Najważniejszymi pierwiastkami limitującymi rozwój flory bakteryjnej są azot i fosfor. W przypadku braku tych substancji prędkość procesu znacznie się zmniejsza. Przyjmuje się, że dla prawidłowego przebiegu procesu *BZT* minimalna zawartość N i P w stosunku do BZT_5 jest następująca: BZT_5:N:P = = 100:5:1.
- **odczyn** – optymalne pH procesu to 7-8. Środowisko silnie kwaśne oraz silnie alkaliczne powoduje zahamowanie procesu.
- **substancje toksyczne** – wiele substancji organicznych i nieorganicznych działa toksycznie na mikroorganizmy biorące udział w biochemicz-

nym rozkładzie związków organicznych. Mogą one zahamować proces zużycia tlenu lub całkowicie go wstrzymać. Czasami wpływ toksykanta przejawia się w znacznym opóźnieniu procesu. Substancją toksyczną może być prawie każda substancja rozpuszczalna w wodzie, w zależności od jej stężenia. Wiele substancji nawet w małych stężeniach działa toksycznie. Należą do nich m.in. metale ciężkie, pestycydy, cyjanki, chlor.

Oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu *BZT* polega na określeniu zużycia tlenu przez próbkę wody lub ścieków, inkubowaną w ściśle określonych warunkach, tzn. w temperaturze 20°C, bez dostępu powietrza i światła. Odpowiednie warunki tlenowe uzyskuje się przez napowietrzanie próbki lub jej rozcieńczanie wodą nasyconą tlenem.

BZT oblicza się z różnicy wyników oznaczenia stężenia tlenu rozpuszczonego w próbce przed i po inkubacji. W zależności od czasu inkubacji, z różnicy obu wyników otrzymuje się odpowiednie BZT_n. Celem uzyskania wyników BZT_5 próbkę przechowuje się w termostacie przez 5 dób. Podstawowym warunkiem wykonania oznaczenia BZT_5 jest obecność w inkubowanej próbce odpowiedniej ilości tlenu rozpuszczonego.

Próbki o wysokich wartościach BZT_5 wymagają odpowiedniego rozcieńczenia wodą specjalnie spreparowaną. Próbka powinna być tak rozcieńczona, aby ubytek tlenu po 5 dobach wynosił co najmniej 2 $mg \cdot dm^{-3}$, przy czym stężenie pozostałego w próbce tlenu nie powinno spaść poniżej 2 $mg \cdot dm^{-3}$ (PN-EN 1899-1,2:2002).

Bezpośrednio (bez rozcieńczenia) można wykonywać oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania na tlen tylko tych próbek, których BZT_5 nie przekracza 6 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$. W innych przypadkach konieczne jest rozcieńczanie próbki. Wyniki otrzymane z różnych rozcieńczeń nie zawsze się pokrywają. Za najdokładniejszy należy uznać wynik z rozcieńczenia, w którym zostało zużyte od 25 do 75% początkowego stężenia tlenu.

Do rozcieńczania próbek należy stosować wodę destylowaną z dodatkiem substancji pożywkowych. W specjalnych przypadkach woda do rozcieńczenia powinna być zaszczepiona wodą rzeczną lub ściekami bytowo-gospodarczymi.

Wykonanie oznaczenia

APARATURA I SZKŁO

butelki tlenowe z korkiem o poj. 100 cm^3
kolby miarowe o poj. 1 dm^3
pipety
termostat
urządzenie do napowietrzania
sonda tlenowa lub zestaw do oznaczania tlenu metodą Winklera (ćw. 10.)

ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

kwas siarkowy(VI) – roztwór 1 + 9
wodorotlenek sodu – roztwór 5%
allilotiomocznik – roztwór 1 $g \cdot dm^{-3}$

A – metoda bez rozcieńczania próbki (PN-EN 1899-2:2002)

1. Używając papierka wskaźnikowego, doprowadzić pH próbki do wartości 6-8 przez dodanie odpowiednio roztworu kwasu siarkowego(VI) lub wodorotlenku sodu.
2. Jeśli badana próbka zawiera tlen rozpuszczony w ilościach poniżej 7 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$, należy ją przed inkubacją poddać napowietrzaniu. W tym celu pobraną próbkę doprowadza się do temperatury 20±1°C, a następnie natlenia się, przepuszczając przez nią powietrze w czasie 10 min. Tak przygotowaną próbkę lub próbkę zawierającą tlen rozpuszczony w ilościach powyżej 7 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$ lewaruje się do 4 butelek inkubacyjnych do całkowitego ich wypełnienia (przelania się).
3. W dwóch butelkach należy wykonać niezwłocznie oznaczenie zawartości tlenu.
4. Pozostałe dwie butelki szczelnie zamknąć korkami, tak aby nie pozostały pod nimi pęcherzyki powietrza, a następnie poddać inkubacji w czasie 5 dni, bez dostępu światła, w temperaturze 20±1°C. Po tym czasie w inkubowanych próbkach oznaczyć zawartość tlenu tą samą metodą.
5. Zawartość tlenu rozpuszczonego po 5-dniowej inkubacji nie może być mniejsza od 2 $mgO_2 \cdot dm^{-3}$, gdyż oznaczałoby to, że próbkę należało rozcieńczyć.

Obliczanie wyników

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w przeliczeniu na O_2 w badanej próbce po 5-dobowej inkubacji (BZT_5) obliczyć według wzoru:

$$BZT_5 = X_1 - X_2 \ [mgO_2 \cdot dm^{-3}],$$

gdzie: X_1 – zawartość tlenu rozpuszczonego w próbce przed inkubacją $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$,

X_2 – zawartość tlenu rozpuszczonego w próbce po 5-dniowej inkubacji $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$.

Uzyskane wyniki zestawić w tab. 21.

Tabela 21. Wyniki oznaczenia BZT_5

Nr próbki	X_1 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$	X_2 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$	BZT_5 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$
1			
2			
BZT_5 = ... $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$			

UWAGA: Wynik końcowy należy podawać z dokładnością podaną w tab. 22.

W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

Tabela 22. Dokładność podawania wyników *BZT*

BZT [mg · dm^{-3}]	Dokładność podawania wyników [mg · dm^{-3}]
5-10	0,2
10-30	0,5
30-60	1,0
60-100	2,0
100-300	5,0
300-600	10,0
600-1000	20,0
1000-3000	50,0
3000-6000	100,0

B. Metoda rozcieńczeń (PN-EN 1899-1:2002)

Przygotowanie wody do rozcieńczeń

A. Woda do rozcieńczeń stosowana w przypadku dostatecznej liczby mikroorganizmów w badanej próbce

Przygotowuje się ją przez dodanie do każdego 1 dm^3 wody destylowanej po 1 cm^3 następujących roztworów:

- **buforu fosforanowego** o pH = 7,2, sporządzonego przez rozpuszczenie w kolbie miarowej o pojemności 1 dm^3 8,5 g dwuwodorofosforanu(V) potasowego (KH_2PO_4), 27,75 g wodorofosforanu(V) potasu ($K_2HPO_4 \cdot 7H_2O$) lub 44,62 g wodorofosforanu(V) sodu ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) oraz 1,7 g chlorku amonowego, uzupełnienie do kreski wodą i wymieszanie. Bufor ten przechowywany w temperaturze 4°C jest trwały przez 1 miesiąc,
- **chlorku wapnia**, sporządzonego przez rozpuszczenie w kolbie miarowej o pojemności 1 dm^3 27,5 g bezwodnego chlorku wapnia, uzupełnienie wodą do kreski i wymieszanie,
- **chlorku żelaza(III)** ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), sporządzonego przez rozpuszczenie w kolbie miarowej o pojemności 1 dm^3 0,25 g chlorku żelaza(III), uzupełnienie wodą do kreski i wymieszanie,
- **siarczanu(VI) magnezu(II)** ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), sporządzonego przez rozpuszczenie w kolbie miarowej o pojemności 1 dm^3 22,5 g siarczanu(VI) magnezowego, uzupełnienie wodą do kreski i wymieszanie.

Po dodaniu do wody roztworów wymienionych soli zawartość naczynia napowietrzać w temperaturze 20±1°C do osiągnięcia stanu bliskiego nasycenia tlenem (stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie – około 8,5 mg · dm^{-3}). Tak przygotowana woda do rozcieńczeń nie powinna wskazywać po 5 dniach inkubacji zużycia tlenu większego niż 0,5 mg · dm^{-3}. Wodę tę należy stosować do rozcieńczania próbek wód powierzchniowych oraz ścieków miejskich surowych i oczyszczonych, po 24 godz. od chwili jej przygotowania.

B. Woda do rozcieńczeń zaszczepiona, stosowana w przypadku gdy badana próbka wody lub ścieków nie zawiera dostatecznej liczby mikroorganizmów

Wodę do rozcieńczeń zaszczepić przez dodanie odpowiedniego materiału zaszczepiającego w ilości 1-50 cm^3 na każdy 1 dm^3 wody. Materiałem zaszczepiającym są najczęściej ścieki bytowo-gospodarcze, zdekantowane znad osadu po odstaniu 24 godz. w temperaturze około 20°C. Dla ścieków przemysłowych nieoczyszczanych wspólnie ze ściekami bytowo-gospodarczymi materiał zaszczepiający stanowi woda z ich odbiornika, pobrana 3-8 km poniżej punktu wprowadzania ścieków, zawierająca mikroorganizmy zaadaptowane. W przypadku ścieków przemysłowych zawierających substancje trudno ulegające biochemicznemu utlenieniu należy przeprowadzić adaptację materiału zaszczepiającego w warunkach laboratoryjnych. W tym celu wlać do płuczki około 100 cm^3 ścieków miejskich i napowietrzać. Następnie w odstępach 5-godzinnych dodawać stopniowo zwiększające się dawki badanej próbki po zobojętnieniu do pH = 6-8, w ilości zależnej od rodzaju ścieków, aż do powstania odpowiedniego zespołu mikroorganizmów. Po odstaniu zlać płyn znad osadu i używać go do zaszczepiania wody do rozcieńczeń. Tak przygotowanej wody można używać do rozcieńczania próbek przez 8 godz. od chwili jej zaszczepienia.

Wykonanie oznaczenia

1. Używając papierka wskaźnikowego, doprowadzić pH próbki do wartości 6-8 przez dodanie odpowiednio roztworu kwasu siarkowego(VI) lub wodorotlenku sodu.
2. Jeżeli badana próbka zawiera niejednorodną zawiesinę, należy ją dokładnie wymieszać, a następnie doprowadzić do temperatury 20±1°C.
3. Próbkę, w zależności od jej rodzaju, odpowiednio rozcieńczyć wodą do rozcieńczeń lub zaszczepioną wodą do rozcieńczeń. Dla każdej badanej próbki należy przygotować co najmniej dwa różne rozcieńczenia. O stopniu rozcieńczenia badanej próbki wnioskuje się na podstawie wartości innych parametrów, np. *ChZT*. Badaną wodę lub ścieki rozcieńcza się w kolbach miarowych. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 1 dm^3 odmierzyć 500 cm^3 wody do rozcieńczeń, następnie dodać określoną dla danego rozcieńczenia ilość badanej wody lub ścieków, dopełnić do kreski wodą do rozcieńczeń i ostrożnie wymieszać, unikając napowietrzania.
4. Z każdego przygotowanego rozcieńczenia odlewarować ciecz, napełniając całkowicie cztery butelki inkubacyjne, szczelnie je zakorkować, tak aby pod korkiem nie pozostawał pęcherzyk powietrza.
5. Dodać 0,2 cm^3 roztworu allilotiomocznika (ilość ta powinna odpowiadać 2 cm^3 na 1 dm^3 roztworu).
6. W dwóch butelkach z każdego rozcieńczenia oznaczyć niezwłocznie zawartość tlenu.
7. Pozostałe dwie butelki poddać 5-dobowej inkubacji w ciemnym miejscu w temperaturze 20°C. Po tym czasie wykonać oznaczanie zawartości rozpuszczonego tlenu.

8. Równolegle należy oznaczyć BZT_5 wody do rozcieńczeń. W tym celu przy użyciu lewara napełnić wodą do rozcieńczeń dwie butelki inkubacyjne. W jednej z nich oznaczyć początkową zawartość tlenu przed inkubacją, drugą zaś wstawić razem z badanymi próbkami wody lub ścieków do termostatu na 5 dni i potem oznaczyć zawartość tlenu.

Obliczanie wyników

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w przeliczeniu na O_2 w badanej próbce po 5-dobowej inkubacji (BZT_5) obliczyć według wzoru:

$$BZT_5 = \left[(X_1 - X_2) - \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \cdot (X_3 - X_4) \right] \cdot \frac{V_2}{V_1} \quad [mgO_2 \cdot dm^{-3}],$$

gdzie: X_1 – zawartość tlenu rozpuszczonego w rozcieńczonej próbce przed inkubacją $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$,
X_2 – zawartość tlenu rozpuszczonego w rozcieńczonej próbce po 5-dobowej inkubacji $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$,
X_3 – zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie do rozcieńczeń przed inkubacją $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$,
X_4 – zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie do rozcieńczeń po 5-dobowej inkubacji $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$,
V_1 – objętość próbki wody lub ścieków użytych do rozcieńczenia $[cm^3]$,
V_2 – całkowita objętość rozcieńczonej próbki $[cm^3]$.

Przy obliczaniu wyników należy uwzględnić tylko te rozcieńczenia, w których zawartość tlenu rozpuszczonego w rozcieńczonej próbce po 5-dobowej inkubacji stanowi 30-70% zawartości początkowej tlenu w rozcieńczonej próbce przed inkubacją.

Uzyskane wyniki zestawić w tab. 23.

Tabela 23. Wyniki oznaczenia BZT_5

Nr próbki	X_1 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$	X_2 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$	X_3 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$	X_4 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$	BZT_5 $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$
1a					
1b					
2a					
2b					
BZT_5 = ... $[mgO_2 \cdot dm^{-3}]$					

UWAGA: Jako wynik podać średnią arytmetyczną dwóch równolegle wykonanych oznaczeń, w których zużycie tlenu po 5-dobowej inkubacji stanowi 25-75% zawartości początkowej. Wynik końcowy należy określać z dokładnością podaną według tab. 19. W sprawozdaniu odnieść uzyskany wynik do odpowiednich rozporządzeń dotyczących jakości wód.

POLITECHNIKA RZESZOWSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Rzeszowie