

## 14. Wybrane metodyki analiz laboratoryjnych wody

W rozdziale niniejszym przedstawiono szczegółowo wybrane metodyki analiz laboratoryjnych wody. Obejmują one te, które mogą być wykonywane w laboratoriach Stacji Bazowych (próbki nie muszą być przesyłane do laboratoriów specjalistycznych). Są to również metodyki oparte na opracowaniach autorskich (nie Polskich Normach). Zestawienie wszystkich zalecanych metodyk, wraz z odnośnikami bibliograficznymi zawarto w załączniku 12.

### 14.1. Pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej

Wielkość przewodności elektrolitycznej właściwej wody to parametr charakteryzujący zawartość rozpuszczonych w wodzie soli (Dojlido 1980). Pomiar tego parametru można dokonać zarówno w terenie, jak i w laboratorium wykorzystując miernik przewodności (np. mikrokomputerowy konduktometr CC-315 firmy Elmetron, CM 204 firmy Slandi). Wymagany jest przyrząd o powtarzalności rzędu +/-2 %. Układ pomiarowy składa się z miernika przewodności oraz czujnika konduktometrycznego.

#### Czynniki wpływające na oznaczanie

Pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej można prowadzić bez lub z kompensacją temperatury. Pomiar bez kompensacji temperatury wykonuje się dla próbek o temperaturze 25°C. Temperatura 25°C jest przyjętą temperaturą odniesienia dla pomiarów przewodności. Przy pomiarze w każdej innej temperaturze wprowadza się kompensację temperatury, gdyż jej zmiana wpływa na przewodność roztworu. Kompensacja temperatury polega na przeliczeniu pomiaru do wartości przewodności elektrolitycznej właściwej w temperaturze 25°C. Czynność ta dokonywana jest w większości przyrządów automatycznie. W przypadku pomiaru bez automatycznej kompensacji przeliczenie na temperaturę standardową odbywa się według wzoru:

$$SEC_{25} [\text{mS cm}^{-1}] = SEC_t \cdot f_{25}$$

$$f_{25} = 1/[1 + a(t - 25)]$$

gdzie:  $SEC_{25}$  - przewodność elektrolityczna właściwa w temperaturze 25 °C,

$SEC_t$  - zmierzona wartość przewodności elektrolitycznej właściwej w temperaturze t,

$f_{25}$  - współczynnik przeliczeniowy SEC z pomiaru w temperaturze t na temperaturę standardową 25 °C,

a - współczynnik kompensacji temperatury.

Zmiana wyniku pomiaru w efekcie przeliczenia wpływu temperatury na przewodność elektrolityczną właściwą zależy od współczynnika kompensacji temperatury a. Dla zmniejszenia błędu istnieje możliwość zmiany współczynnika kompensacji temperatury i dostosowania jego wielkości do konkretnego roztworu lub temperatury, w której wykonywany jest pomiar.

Stałą elektrody [ $\text{cm}^{-1}$ ] należy okresowo sprawdzać za pomocą dostarczanych przez producenta roztworów wzorcowych chlorku potasowego KCl. Najdogodniejszym roztworem wzorcowym jest 0,00702 M roztwór KCl, którego przewodność elektrolityczna właściwa wynosi  $1000 \text{ mSm}^{-1}$  w 25 C. Roztwór taki można przygotować również w laboratorium.

Obecność rozpuszczonego w wodzie amoniaku i dwutlenku węgla podwyższa przewodność elektrolityczną właściwą badanego roztworu.

#### Aparatura, szkło, odczynniki

Konduktometr,

Czujnik konduktometryczny,

Czujnik temperatury lub termometr szklany o dokładności 0,1 C,

Chlorek potasowy KCl cz.d.a., roztwór  $c(\text{KCl}) = 0,00702 \text{ M}$ :

Rozpuścić w kolbie miarowej o pojemności  $1 \text{ dm}^3$  0,5234 g KCl wysuszonego w 180° C przez 1 godzinę, w wodzie zdemineralizowanej i dopełnić do kreski.

Zlewka szklana lub plastikowa o pojemności powyżej 100 cm<sup>3</sup>.

### Przygotowanie do pomiaru

Długo przechowywane w stanie suchym czujniki powinny być zanurzone w wodzie destylowanej na parę godzin, a przed pomiarem przepłukane świeżą wodą destylowaną. Pomiar wykonuje się przez zanurzenie maksymalnie 2/3 czujnika w roztworze badanym. Podczas pomiaru nie można dopuścić do zapowietrzania roztworu badanego mającego kontakt z elektrodą. Po wykonaniu pomiaru czujnik należy dokładnie przepłukać wodą destylowaną. W przypadku dłuższych przerw w pomiarach czujnik przechowuje się na sucho.

Przyłączyć do konduktometru czujnik konduktometryczny oraz czujnik temperatury (mogą być razem w jednej obudowie) w przypadku pracy z automatyczną kompensacją temperatury. Po włączeniu miernika, zgodnie z załączoną instrukcją obsługi wybiera się rodzaj kompensacji temperatury (automatyczna lub ręczna) i współczynnik kompensacji temperatury.

### Wykonanie oznaczenia

#### 1. Kalibracja elektrody

Przed pomiarem miernik powinien zostać wykalibrowany na podstawie wartości stałej K czujnika konduktometrycznego, podanej przez producenta. Wskazane jest sprawdzanie stałej elektrody za pomocą roztworu wzorcowego o znanej przewodności elektrolitycznej. Zmiany stałej K zależą od zmian powierzchni czerni platynowej w czujniku i w niewielkim stopniu do rodzaju mierzonego roztworu. Do kalibracji elektrody wybrać roztwór wzorcowy, którego przewodność jest zbliżona do przewodności elektrolitycznej właściwej badanej próbki wody. Po zakończeniu kalibracji elektrody za pomocą roztworów wzorcowych można odczytać uzyskaną wartość stałej K i wykorzystać ją podczas kalibracji bez roztworów wzorcowych. Zmiana czujnika konduktometrycznego wymaga ponownej kalibracji.

#### 2. Pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej wody

Czujnik konduktometryczny oraz czujnik temperatury przepłukać wodą destylowaną, a następnie badanym roztworem. Umieścić czujniki w roztworze, czujnik konduktometryczny powinien znajdować się na wysokości ok. 2 cm od dna naczynia. Należy zwrócić uwagę, aby wewnątrz szklanej bańki nie zatrzymywały się pęcherzyki powietrza, które należy wówczas usunąć wykonując ponowne, powolne zanurzenie czujnika do próbki. Wybrać odpowiedni zakres pomiaru przewodności elektrolitycznej właściwej dla danego roztworu i po ustabilizowaniu się wartości odczytać wynik.

## 14.2. Pomiar pH wody metodą potencjometryczną

Pomiaru pH wody metodą potencjometryczną dokonuje się z wykorzystaniem mierników np. pH-metrów (np. MAT 1202S firmy MEDICAT, mikrokomputerowy pH-metr CP-315 firmy Elmetron, pH 204 firmy Slandi). Współpracują z nimi elektrody kombinowane.

### Czynniki wpływające na oznaczanie

Elektroda szklana pozwala na mierzenie pH w zakresie pH 1,5 - 10,0, przy odczynie wyższym stosowane są specjalne elektrody, dla uniknięcia "błędu sodowego" powodującego zmiany potencjału (Dojlido 1980, Zieliński i in. 1993). W przypadku korzystania z elektrody szklanej należy zwrócić uwagę na kulistą membranę wykonaną z bardzo cienkiego szkła. Elektrody szklane ulegają starzeniu i po okresie roku nie nadają się do dalszego użytkowania. Niezbędnym uzupełnieniem zestawu: pH-metr - elektroda kombinowana, są wzorcowe roztwory buforowe. Producentem i dystrybutorem roztworów wzorcowych o pH 4,00; 6,86; 7,41 i 9,18 jest Okręgowy Urząd Miar w Poznaniu. Warto zwrócić uwagę na trwałość roztworów. Roztwory takie można przygotować także w laboratorium według przepisów zamieszczonych w literaturze (m.in. Hermanowicz i in., 1976).

Czynnikiem wpływającym na wartość mierzonego pH jest temperatura roztworu, od której zależy wielkość potencjału elektrody oraz stopień dysocjacji związków znajdujących się w wodzie. Z tych powodów podczas kalibracji elektrod za pomocą roztworów wzorcowych temperatura badanej wody nie powinna się różnić więcej niż o 5C od

temperatury buforu. Wartości pH roztworów buforowych w zależności od temperatury są podane przez producenta na opakowaniu.

### Aparatura, szkło, roztwory

Pehametr,

Elektroda kombinowana (szklana lub terenowa),

Roztwory buforowe o pH 4,00; 6,86; 9,18; z poprawkami temperaturowymi,

Czujnik temperatury lub termometr szklany o dokładności 0,1 C,

Zlewka szklana o pojemności powyżej 100 cm<sup>3</sup>,

Paski bibuły.

### Przygotowanie do pomiaru

Nową elektrodę należy zanurzyć na 12 godzin w roztworze KCl lub w wodzie destylowanej. Przed pomiarem przesuwamy się do góry gumowy pierścień osłaniający łącznik elektrolityczny, znajdujący się w dolnej części elektrody, powyżej szklanej membrany. Roztwór w wewnętrznej części elektrody (nasycony KCl) powinien ją wypełniać całkowicie. Po pracy należy przechowywać elektrodę w wodzie destylowanej z nasuniętymi gumkami osłonowymi, w przypadku długich przerw w użytkowaniu, elektrodę przechowuje się w opakowaniu. Przed ponownym użyciem należy ją moczyć w wodzie destylowanej. Szczegółowe informacje o użytkowaniu i konserwacji elektrod znajdują się w ulotkach producenta.

Do pH-metru dołączyć elektrodę kombinowaną i ewentualnie czujnik temperatury. Pomiaru pH należy dokonywać w terenie, w trakcie pobierania próbek wody albo po powrocie do laboratorium w ciągu 4 godz. od pobierania próbek.

### Wykonanie oznaczenia

#### 1. Kalibracja elektrody

Przed przystąpieniem do pomiaru przeprowadza się kalibrowanie elektrody kombinowanej w celu usunięcia błędów wynikłych z indywidualnej charakterystyki elektrody. Należy doprowadzić temperaturę buforów do temperatury mierzonej próbki, np. poprzez wstawienie pojemników z buforami do ciekłu czy źródła. Po opłukaniu wodą destylowaną i osuszeniu bibułą, elektrodę zanurza się w roztworze buforowym o pH ok. 7. Do miernika wprowadzić temperaturę roztworu buforowego, następnie uwzględniając poprawkę temperaturową ustawić za pomocą odpowiednich przycisków lub pokręteł, wartość pH pierwszego roztworu buforowego. W zależności od spodziewanego odczynu wody wybrać drugi roztwór buforowy - kwaśny (pH ok. 4) lub zasadowy (pH ok. 9). Odczyn badanej próbki winien znaleźć się w zakresie między dwoma buforami. Po zanurzeniu elektrody w drugim roztworze buforowym ustawić wartość jego pH, z uwzględnieniem poprawki temperaturowej. Ze względu na bardzo duże różnice stężeń jonów wodorowych w poszczególnych roztworach buforowych ważne jest staranne opłukiwanie elektrody. Po tak przeprowadzonej kalibracji miernik jest gotowy do wykonania pomiaru.

#### 2. Pomiar pH wody

Dokładnie opłukaną elektrodę (można badaną wodą) zanurzyć bezpośrednio w wodzie źródła czy ciekłu. W przypadku przepływu turbulentnego w ciekłu, wodę pobrać do zlewki i natychmiast wykonać pomiar. Dokładny pomiar wymaga dłuższego czasu oczekiwania na pełną stabilizację odczytu. Czas taki wynosi ponad 1 minutę i jest związany z działaniem samej elektrody.

W przypadku pomiaru pH w laboratorium wzorce i próbki należy doprowadzić do temperatury 25C i dokonywać pomiarów z kompensacją temperatury do 25C.

## **14.3. Oznaczanie zasadowości metodą miareczkowania z fenoloftaleiną i oranżem metylowym (wg M.Markowicz, M.Puliny 1979 oraz Zielińskiego i in. 1993)**

### Zasada oznaczania

Zasadowości wody jest to zdolność do zobojętnienia kwasów mineralnych w określonych warunkach. Właściwość tę nadają wodzie obecne w niej kwaśne węglany i węglany oraz rzadziej występujące wodorotlenki, borany, krzemiany i fosforany. Zawartość tych związków jest równoważna ilości miligramorównoważników kwasu mineralnego zużytego

na zmiareczkowanie próbki w obecności odpowiedniego wskaźnika. Jeżeli zmierzone w terenie pH wody zawierało się w zakresie 4,4-8,3 to w wodzie obecne są tylko jony wodorowęglanowe  $\text{HCO}_3^-$  i wynik oznaczenia zasadowości wobec oranżu metylowego odpowiada zawartości tych jonów. Jeśli pH jest wyższe od 8,3 i w trakcie oznaczania wolnego dwutlenku węgla woda zabarwiła się na różowo po dodaniu fenoloftaleiny, to obecne są obok jonów wodorowęglanowych  $\text{HCO}_3^-$ , także jony węglanowe  $\text{CO}_3^{2-}$ . W wodach o pH niższym od 4,4 nie występują jony wodorowęglanowe i węglanowe, a tylko niezdisocjowany kwas węglowy.

### Czynniki wpływające na oznaczanie

Czynniki przeszkadzającymi w oznaczeniu są: barwa większa niż  $50 \text{ mg Pt dm}^{-3}$ , mętność wody powyżej  $30 \text{ mg dm}^{-3}$ , sole żelaza w ilości większej niż  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  oraz wysoka wartość twardości węglanowej. Procedurę przygotowania próbki w takich wypadkach przedstawiono w literaturze (m.in. Zieliński i in. 1993).

### Szkło

Kolba miarowa o pojemności  $2 \text{ dm}^3$ ,  
Szkłane kolbki stożkowe o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ ,  
Pipeta  $2 \text{ cm}^3$ ,  $5 \text{ cm}^3$  albo biureta,  
Kropplomierz z roztworem oranżu metylowego 0,1%,  
Kropplomierz z roztworem alkoholowym fenoloftaleiny 1%.

### Odczynniki i roztwory

1. Oranż metylowy, roztwór 0,1%:

Rozpuścić 0,1 g oranżu metylowego w  $100 \text{ cm}^3$  wody redestylowanej. W przypadku zmętnienia roztworu należy go przesączyć. Roztwór winien być przechowywany w ciemnej butelce.

2. Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 1%:

Rozpuścić 1 g fenoloftaleiny w  $50 \text{ cm}^3$  czystego alkoholu etylowego. Tak zrobiony roztwór dopełnić do  $100 \text{ cm}^3$  świeżo przygotowaną wodą redestylowaną.

3. Kwas solny HCl (1,19) cz.d.a., roztwór o  $c(\text{HCl}) = 0,05 \text{ M}$  (dawniej 0,05 N):

Rozpuścić naważkę analityczną zawierającą 0,1 gramorównoważnika HCl, w wodzie redestylowanej w kolbie miarowej o pojemności  $2 \text{ dm}^3$ .

W przypadku wód słabo zmineralizowanych można stosować 0,02 M roztwór kwasu solnego HCl (uzyskany np. przez pięciokrotne rozcieńczenie 0,1 M roztworu HCl).

### Oznaczanie zasadowości wobec fenoloftaleiny (Zf)

#### Wykonanie oznaczenia

Do kolbki stożkowej o pojemności  $250 \text{ cm}^3$  wlać  $100 \text{ cm}^3$  badanej wody i 4 krople fenoloftaleiny. Wystąpienie czerwonego zabarwienia świadczy o obecności  $\text{CO}_3^{2-}$ . Następnie miareczkować, dodając kroplę po kropli 0,05 M HCl, aż do odbarwienia próbki. Odczytać wartość  $\text{cm}^3$  roztworu 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki.

#### Obliczanie i podawanie wyników

Zasadowości wobec fenoloftaleiny Zf obliczyć według wzoru:

$$\text{Zf} [\text{mval dm}^{-3}] = (\text{af} \cdot 0,05 \cdot 1000) / v$$

gdzie: af - ilość 0,05 M HCl zużytego na miareczkowanie badanej próbki wobec fenoloftaleiny [ $\text{cm}^3$ ],  
v - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [ $\text{cm}^3$ ].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch oznaczeń, pomiędzy którymi różnica nie przekracza  $0,1 \text{ mval dm}^{-3}$ .

## Oznaczenie zasadowości ogólnej wobec oranżu metylowego (Zm)

### Wykonanie oznaczenia

Do kolbki stożkowej 250 cm<sup>3</sup> wlać 100 cm<sup>3</sup> badanej wody i 2-3 krople oranżu metylowego (1%). Następnie miareczkować 0,05 M HCl do pierwszej zmiany zabarwienia ze słomkowożółtego na pomarańczowe (wystąpienie różowego zabarwienia świadczy o przemiareczkowaniu próbki). W celu zwiększenia dokładności oznaczania do 0,1 mval dm<sup>-3</sup> należy usunąć rozpuszczony w wodzie CO<sub>2</sub>. W tym celu miareczkowaną próbkę należy ogrzać do wrzenia, a następnie szybko oziębic. Jeżeli powróci słomkowożółte zabarwienie, trzeba próbkę domiareczkować 0,05 M HCl do uzyskania pomarańczowej barwy, a jeżeli zabarwienie pozostanie pomarańczowe, oznaczenie należy uważać za zakończone. Odczytać wartość cm<sup>3</sup> roztworu 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki.

### Obliczanie i podawanie wyników

Zasadowość ogólną wobec oranżu metylowego Zm obliczyć według wzoru:

$$Zm [\text{mval dm}^{-3}] = (\text{am} \cdot 0,05 \cdot 1000) / v$$

gdzie: am - ilość 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie badanej próbki wobec oranżu metylowego [cm<sup>3</sup>],  
v - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [cm<sup>3</sup>].

## Oznaczenie zasadowości wodorowęglanowej HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

W przypadku gdy Zf = 0 (woda po dodaniu fenoloftaleiny nie zabarwi się na czerwono), Zm = HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Zawartość HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> oblicza się wówczas ze wzoru na Zm. Natomiast w przypadku gdy Zf > 0 (woda po dodaniu fenoloftaleiny zabarwi się na czerwono), zasadowość wodorowęglanową obliczyć następująco:

$$\text{HCO}_3^- [\text{mval dm}^{-3}] = Zm - 2Zf,$$

$$\text{HCO}_3^- [\text{mg dm}^{-3}] = \text{HCO}_3^- [\text{mval dm}^{-3}] \cdot 61,$$

$$\text{CO}_3^{2-} [\text{mg dm}^{-3}] = \text{CO}_3^{2-} [\text{mval dm}^{-3}] \cdot 30.$$

## **14.4. Oznaczenie azotu amonowego metodą kolorymetryczną z odczynnikiem nesslera (wg Siepaka i in. 1992)**

### Zasady oznaczania

Oznaczenie azotu amonowego polega na reakcji jonu amonowego z odczynnikiem Nesslera, w wyniku której powstaje związek kompleksowy NH<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>OJ o zabarwieniu żółtopomarańczowym. Intensywność zabarwienia mierzona spektrofotometrycznie przy długości fali 400-425 nm wzrasta wraz ze wzrostem zawartości jonu amonowego. Metodę stosuje się do oznaczania azotu amonowego w wodzie w zakresie stężeń 0,04-3,0 mg dm<sup>-3</sup>.

### Czynniki wpływające na oznaczenie

Czynnikiem przeszkadzającym w oznaczaniu są następujące parametry i związki: mętność i barwa powyżej 20 mg Pt dm<sup>-3</sup>, jony żelaza, wapnia i magnezu oraz fenole, które tworzą z odczynnikiem Nesslera osady oraz siarkowodor i siarczki, które dają związki barwne. Gdy w badanej próbce występują wymienione czynniki przeszkadzające w oznaczaniu należy je usunąć zgodnie ze wskazaniem przedstawionymi w literaturze (np. Siepak i in. 1992, Zieliński i in. 1993).

### Aparatura i szkło

Spektrofotometr lub kolorymetr fotoelektryczny o zakresie obejmującym długość fal 400-500 nm, kuwety szklane o grubości warstwy absorbującej 1 i 5 cm.

Cylindry Nesslera typ niski, o pojemności 50 cm<sup>3</sup>

Pipety 1 dm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup>, 25 cm<sup>3</sup>,

Kolby miarowe o pojemności 1 dm<sup>3</sup>.

## Odczynniki i roztwory

### 1. Odczynnik Nesslera:

W zlewce o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, rozpuścić w 500 cm<sup>3</sup> wody destylowanej wolnej od amoniaku 160 g wodorotlenku sodowego cz.d.a. Roztwór ochłodzić, przelać do kolby miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, po czym ostrożnie dodać do niego, stale mieszając, roztwór otrzymany przez rozpuszczanie 100 g jodku rtęciowego cz.d.a. i 70 g jodku potasowego cz.d.a. w małej objętości wody destylowanej wolnej od amoniaku. Roztwór dopełnić do kreski wodą destylowaną wolną od amoniaku i wymieszać. Jeżeli otrzymany roztwór nie jest klarowny, wtedy należy odstawić go na 2-3 dni w ciemne miejsce, do opadnięcia zawiesiny. Następnie roztwór znad osadu zdekantować. Odczynnik ten przechowywany w zamkniętej, ciemnej butelce jest trwały przez około 6 miesięcy.

### 2. Winian sodowo - potasowy C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>NaK · 4H<sub>2</sub>O cz. d. a., roztwór:

W zlewce o pojemności 800 cm<sup>3</sup> rozpuścić w 400 cm<sup>3</sup> gorącej wody destylowanej wolnej od amoniaku 200 g winianu sodowo-potasowego. Roztwór gotować do uzyskania objętości około 500 cm<sup>3</sup>. Po ostygnięciu roztworu dodać około 5 cm<sup>3</sup> odczynnika Nesslera. Roztwór przechowywać w szczelnie zamkniętej butelce z ciemnego szkła.

3. Woda destylowana wolna od amoniaku, przygotowana przez przepuszczenie wody destylowanej przez kolumnę szklaną, wypchniętą silnie kwaśnym kationitem (np. Amberlit IRA - 120, Dowex - 50W - X8).

### 4. Chlorek amonowy, roztwór wzorcowy podstawowy:

W kolbie miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup> rozpuścić w wodzie destylowanej wolnej od amoniaku 3,819 g chlorku amonowego cz. d. a. wysuszonego uprzednio do stałej masy w temperaturze 100C. Roztwór uzupełnić do kreski wodą destylowaną wolną od amoniaku i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg azotu amonowego.

### 5. Chlorek amonowy, roztwór wzorcowy roboczy:

Do kolby miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup> odmierzyć 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego chlorku amonowego, uzupełnić do kreski wodą destylowaną wolną od amoniaku i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg azotu amonowego N-NH<sub>4</sub>.

## Przygotowanie do badań

Przygotować spektrofotometr lub kolorymetr fotoelektryczny do pracy zgodnie z jego instrukcją obsługi. Pomiar absorpcji wykonywać przy długości fali 400 nm i z kufetą 5 cm dla zawartości azotu amonowego do 0,05 mg oraz z kufetą 1 cm dla zawartości 0,05 - 0,15 mg.

## Wykonanie oznaczenia

### 1. Sporządzanie krzywych wzorcowych

Do dwunastu cylindrów Nesslera odmierzyć kolejno: 0,0; 0,5; 0,8; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0; i 15,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego chlorku amonowego i uzupełnić do kreski wodą destylowaną wolną od amoniaku. Tak sporządzone roztwory zawierają odpowiednio następujące ilości azotu amonowego: 0,000; 0,005; 0,008; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,10; 0,12; i 0,15 mg. Do każdego cylindra dodać po 1 cm<sup>3</sup> roztworu winianu sodowo-potasowego i wymieszać. Następnie dodawać po 1 cm<sup>3</sup> odczynnika Nesslera w takich odstępach czasu, aby pomiar każdego wzorca był wykonany dokładnie po 10 minutach od chwili jego dodania. Jako odnośnik stosować wodę destylowaną.

Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości azotu amonowego wyrażone w mg N-NH<sub>4</sub>, na osi rzędnych zmierzone wartości absorpcji.

### 2. Pomiar stężenia azotu amonowego

Do trzech cylindrów Nesslera o pojemności 50 cm<sup>3</sup> odmierzyć po 50 cm<sup>3</sup> badanej próbki lub mniejszą objętość, tak aby zawartość w niej azotu amonowego wynosiła 0,005-0,15 mg. Roztwór uzupełnić do kreski wodą destylowaną wolną od amoniaku. Następnie dodać 1 cm<sup>3</sup> roztworu winianu sodowo-potasowego, wymieszać, dodać 1 cm<sup>3</sup> odczynnika Nesslera i powtórnie wymieszać. Po upływie 10 minut zmierzyć absorbcję badanych roztworów, w kuwecie 1 lub 5 cm przy użyciu wody destylowanej jako odnośnika.

#### Obliczanie i podawanie wyników

Zawartość azotu amonowego w próbce odczytać z odpowiedniej krzywej wzorcowej. Zawartość azotu amonowego N-NH<sub>4</sub> obliczyć według wzoru:

$$\text{N-NH}_4 [\text{mg dm}^{-3}] = (a \cdot 1000) / v$$

gdzie: a - zawartość azotu amonowego N-NH<sub>4</sub> w badanej próbce odczytana z krzywej wzorcowej [mg],  
v - objętość próbki wody pobranej do oznaczania [cm<sup>3</sup>].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równolegle wykonanych oznaczeń, przy czym różnica między nimi nie może przekraczać:

- 0,05 mg dm<sup>-3</sup> przy stężeniu 1,0 mg dm<sup>-3</sup> N-NH<sub>4</sub>,
- 0,1 mg dm<sup>-3</sup> przy stężeniu 1,0 mg dm<sup>-3</sup> N-NH<sub>4</sub>.

### 14.5. Oznaczenie magnezu metodą wersenianową

#### Zasada oznaczania

Metoda polega na kompleksometrycznym oznaczaniu sumarycznej zawartości wapnia i magnezu (twardości ogólnej Tog, PN-72/C-04554) oraz zawartości wapnia Ca (PN-74/C-04551). Z różnicy wyników tych oznaczeń oblicza się zawartość magnezu Mg.

#### Obliczanie i podawanie wyników

Po wykonaniu oznaczania twardości ogólnej Tog i wapnia Ca według metod podanych powyżej, zawartość magnezu Mg w badanej próbce obliczyć według wzoru:

$$\text{Mg} [\text{mval dm}^{-3}] = a - b$$

$$\text{Mg} [\text{mg dm}^{-3}] = \text{Mg} [\text{mval dm}^{-3}] \cdot 24,32$$

gdzie: a - twardość ogólna Tog [mval dm<sup>-3</sup>],  
b - zawartość wapnia Ca [mval dm<sup>-3</sup>].

### 14.6. Oznaczanie krzemionki zdysocjowanej kolorymetrycznie z molibdenianem amonowym (wg W.E.Krawczyk 1992)

#### Zasada oznaczania

Krzemionka zdysocjowana reaguje w środowisku kwaśnym z molibdenianem amonowym tworząc żółty, rozpuszczalny w wodzie kwas krzemomolibdenowy, który przeprowadza się za pomocą odczynnika redukującego w znacznie trwalszy błękitny kompleks krzemowomolibdenowy, którego intensywność oznacza się za pomocą spektrofotometru lub kolorymetru fotoelektrycznego. Kompleks ten jest trwały przez około 12 godzin.

Metodę można stosować przy zawartości krzemionki: 0,01 - 5 mg dm<sup>-3</sup>, zakres ten można rozszerzyć przez rozcieńczenie próbki.

#### Czynniki wpływające na oznaczanie

W oznaczaniu przeszkadzają: barwa powyżej 10 mg Pt dm<sup>-3</sup>, mętność o wartościach powyżej 5 mg dm<sup>-3</sup>, żelazo ogólne powyżej 10 mg dm<sup>-3</sup>, siarkowodór i siarczki oraz fosforany. Dodatek kwasu szczawiowego usuwa przeszkadzające w oznaczeniu fosforany. Procedurę przygotowania próbki w takich wypadkach przedstawiono w literaturze (m.in. wg PN-71/C-04567: Woda i ścieki. Badania zawartości krzemionki. Oznaczanie krzemionki zdysocjowanej metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonowym).

### Aparatura i szkło

Spektrofotometr lub kolorymetr fotoelektryczny o zakresie obejmującym długość fali 816 nm oraz kuwety o grubości warstwy absorbującej 1 i 5 cm,

Cylindry Nesslera, typ wysoki o pojemności 50 cm<sup>3</sup>,

Pipety automatyczne lub pipety z nasadką 0,5 cm<sup>3</sup>; 0,75 cm<sup>3</sup>; 1 cm<sup>3</sup>,

Stoper,

Tygiel platynowy o pojemności 50 cm<sup>3</sup>.

### Odczynniki i roztwory

#### 1. Odczynnik redukujący:

0,7 g siarczynu sodowego Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> cz.d.a. rozpuścić w 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, dodać 0,15 g kwasu 1-amino-2-naftolo-4-sulfonowego i wymieszać do rozpuszczenia. Następnie 9 g siarczynu sodowego rozpuścić w 90 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Otrzymane dwa roztwory dokładnie wymieszać i przechowywać w lodówce. Odczynnik ten utrzymuje swe właściwości redukujące przez 2-3 dni. Ta ilość odczynnika redukującego wystarcza do wykonania około 90 oznaczeń.

#### 2. Kwas solny HCl (1,19) cz.d.a., roztwór 1+1:

#### 3. Molibdenian amonowy (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O cz.d.a., roztwór 10%:

Rozpuścić 50 g molibdenianu amonowego w wodzie destylowanej, mieszając i lekko podgrzewając. Przenieść do kolby miarowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> i dopełnić wodą redestylowaną do kreski. Przebrać do butelki polietylenowej i dodać 20 cm<sup>3</sup> amoniaku. Roztwór jest trwały, gdy zmętnieje wykonać świeży.

#### 4. Kwas szczawiowy (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O cz.d.a., roztwór 10%:

Rozpuścić 10 g kwasu szczawiowego w wodzie redestylowanej i dopełnić wodą do 100 cm<sup>3</sup>. Roztwór jest nietrwały.

#### 5. Dwutlenek krzemu SiO<sub>2</sub> cz.d.a., roztwór wzorcowy podstawowy:

Stopić 0,2 g krzemionki SiO<sub>2</sub> wysuszonej do stałej masy w temp. 130C, z 3 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bezw. cz.d.a. w tyglu platynowym. Otrzymany stop rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić w kolbie miarowej wodą redestylowaną do 200 cm<sup>3</sup>. 1 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 1 mg SiO<sub>2</sub>.

#### 6. Dwutlenek krzemu SiO<sub>2</sub> cz.d.a., roztwór wzorcowy roboczy:

Rozcieńczyć 10 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego krzemionki w kolbie miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną świeżo przygotowaną i ostudzoną. Roztwór jest nietrwały i należy go przygotowywać przed oznaczaniem.

Wszystkie odczynniki należy przechowywać w pojemnikach polietylenowych. Woda destylowana używana do przygotowania odczynników i rozcieńczania prób nie powinna zbyt długo kontaktować się ze szkłem. Zarówno kwas szczawiowy, jak i odczynnik redukujący są nietrwałe, należy je przygotować w przeddzień oznaczenia.

### Przygotowanie do badań

Pomiary zaleca się wykonać w dniu pobrania próbki, nie później jednak niż w ciągu trzech dni. Podczas dodawania kolejnych odczynników bardzo ważne jest przestrzeganie podanych w opisie odstępów czasowych. Przygotować spektrofotometr lub kolorymetr fotoelektryczny do pracy zgodnie z jego instrukcją obsługi. Pomiarów absorbancji dokonuje się przy długości fali 816 nm.



## Wykonanie oznaczenia

### Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do przygotowania krzywej wzorcowej wystarczą cztery roztwory w zakresie stężeń  $0-3 \text{ mg dm}^{-3} \text{ SiO}_2$ . W tym celu należy odmierzyć do cylindrów Nesslera o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  kolejno  $0,50$ ;  $0,75$ ;  $1,00$  i  $1,50 \text{ cm}^3$  roztworu roboczego krzemionki i uzupełnić je do kreski wodą destylowaną. Następnie dodać do każdego cylindra po  $0,50 \text{ cm}^3$  kwasu solnego HCl 1+1 oraz po  $1,0 \text{ cm}^3$  10% roztworu molibdenianu amonowego. Cylinder zamknąć korkiem, dokładnie wymieszać, obracając do góry dnem co najmniej sześć razy. Pozostawić na 5-10 minut, po czym dodać  $0,75 \text{ cm}^3$  kwasu szczawiowego i znowu dokładnie wymieszać. Po upływie 2 minut dodać  $1,0 \text{ cm}^3$  odczynnika redukującego i wymieszać zawartość cylindra. Po 15 minutach można przystąpić do pomiarów stosując odpowiednie kuwety według tabeli i jako odnośnik wodę destylowaną z wszystkimi odczynnikami.

Zawartość $\text{SiO}_2$ we wzorcu [mg]	Zawartość $\text{SiO}_2$ w próbce [mg]	Kuweta, grubość warstwy absorbującej [cm]
0,07 - 0,65	0,07 - 6,5	5
0,40 - 4,5	4 - 4,5	1

Krzywą wzorcową wykreślić odkładając na osi odciętych stężenie krzemionki w  $\text{mg SiO}_2$ , a na osi rzędnych zmierzone wartości absorbancji.

### Pomiar stężenia zdysocjowanej krzemionki

Z próbki odmierzyć do cylindra Nesslera  $50 \text{ cm}^3$  lub mniej tak, aby zawartość krzemionki wynosiła do 3 mg. Jeżeli objętość próbki jest mniejsza niż  $50 \text{ cm}^3$ , należy ją uzupełnić wodą destylowaną do tej objętości. Następnie dodać do każdego cylindra po  $0,50 \text{ cm}^3$  kwasu solnego (1+1) oraz po  $1,0 \text{ cm}^3$  10% roztworu molibdenianu amonowego. Cylinder zamknąć korkiem, dokładnie wymieszać, obracając do góry dnem co najmniej sześć razy. Pozostawić na 5-10 minut, po czym dodać  $0,75 \text{ cm}^3$  kwasu szczawiowego i znowu dokładnie wymieszać. Po upływie 2 minut dodać  $1,0 \text{ cm}^3$  odczynnika redukującego i wymieszać zawartość cylindra. Już w czasie dodawania odczynnika redukującego utworzony wcześniej kompleks przybiera barwę niebieską. Po 15 minutach można przystąpić do pomiarów stosując odpowiednie kuwety według tabeli i jako odnośnik wodę destylowaną z wszystkimi odczynnikami.

### Obliczanie i podawanie wyników

Odczytać z krzywej wzorcowej zawartość zdysocjowanej krzemionki w próbce. Zawartość zdysocjowanej krzemionki  $\text{SiO}_2$  obliczyć według wzoru:

$$\text{SiO}_2 [\text{mg dm}^{-3}] = (m \cdot 1000) / v$$

gdzie: m - zawartość zdysocjowanej krzemionki  $\text{SiO}_2$  w badanej próbce odczytana z krzywej wzorcowej [mg],

v - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [ $\text{cm}^3$ ].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równolegle wykonanych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 10 % wyniku mniejszego.