

## ANEKS 5

### Ocena poprawności analiz próbek wody

#### Bilans jonów

##### Zasady ogólne

Kontroli jakości danych dokonuje się wykonując bilans jonów. Bilans jonów jest podstawowym testem poprawności wyników analiz chemicznych wód opadowych, roztworów glebowych oraz wód podziemnych i powierzchniowych. Opiera się on na zasadzie elektroobojętności wody, wymagającej by suma anionów (wyrażona w  $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$ ) była równa sumie kationów (wyrażonej w  $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$ ). Bilans jonów wykonywany jest tylko dla próbek, dla których wykonane zostały analizy wszystkich anionów i kationów wykorzystywanych w obliczeniach (tabela 1 oraz poniższe uwagi).

Bilans jonów sporządza się według poniższej formuły :

$$\text{Różnica jonów} = \frac{\sum \text{kationów} - \sum \text{anionów}}{\sum \text{kationów} + \sum \text{anionów}} * 100 \quad [ \% ]$$

przy czym do obliczeń wykorzystuje się wartości stężeń kationów i anionów przeliczone na  $\mu\text{eq}/\text{l}$  według wzoru :

$$[\text{C}] = \frac{(\text{C}) * 1000}{E_A} \quad \mu\text{eq}/\text{dm}^3$$

gdzie [C] – stężenie składnika w [ $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$ ],

(C) – stężenie składnika w [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],

$E_A$  – współczynnik przeliczeniowy, którego wartości dla poszczególnych składników przedstawiono poniższej tabeli 1:

Tabela 1. Zestawienie współczynników przeliczeniowych  $E_A$ 

składnik	Współczynnik $E_A$
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16,0
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	14,0
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61,0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	30,0
Na <sup>+</sup>	23,0
Mg <sup>2+</sup>	12,2
Cl <sup>-</sup>	35,5
Ca <sup>2+</sup>	20,0
K <sup>+</sup>	39,1
Al <sup>3+</sup>	9,0
Fe <sup>3+</sup>	18,6
Mn <sup>2+</sup>	27,5

$$\sum \text{kationów} = [H^+] + [N-NH_4^+] + [Na^+] + [Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] + [K^+]$$

przy czym stężenie jonów wodorowych jest obliczane na podstawie wyników pomiarów pH wg wzoru:  $[H^+] = 10^{6-pH}$ .

Dla opadu podkoronowego, spływu po pniach oraz roztworów glebowych, w których obecny jest rozpuszczony węgiel organiczny (DOC) do obliczenia bilansu jonowego należy uwzględnić stężenie jonów wodorowych obliczone **na podstawie pH zmierzonego po przesączeniu próbki** (Submanual 2002, s.126, rozdz. 7.2.1).

**Dla kwaśnych roztworów glebowych ew. wód powierzchniowych po stronie sumy kationów należy uwzględnić stężenia kwaśnych metali (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> oraz Mn<sup>2+</sup>).**

$$\sum \text{anionów} = [S-SO_4^{2-}] + [N-NO_3^-] + [Cl^-] + [HCO_3^-]$$

Biorąc pod uwagę równowagę pomiędzy dwutlenkiem węgla w powietrzu a kwasem węglowym w wodzie opadowej przyjmuje się, że przy pH opadów poniżej 5 stężenie dwuwęglanów jest zaniedbywane. Jony dwuwęglanowe dysocjują do węglanowych, ale

ma to znikome znaczenie przy  $\text{pH} < 8$ . Przy czym dla próbek o  $\text{pH} > 5$  stężenie jonów wodorowęglanowych obliczane jest na podstawie wyniku pomiaru  $\text{pH}$  wg wzoru:

$$[\text{HCO}_3^-] = 5,1 / [\text{H}^+] = 5,1 / 10^{6-\text{pH}} [\mu\text{eq}/\text{dm}^3]$$

wg Manual for the GAW Precipitation Chemistry 2004

**Ten sposób określenia stężeń wodorowęglanów można wyłącznie stosować w przypadku opadów atmosferycznych, dla których  $\text{pH}$  wskazuje na niewielkie właściwości zasadowe. Dla pozostałych próbek wody o odczynie obojętnym lub zasadowym, wysokozmineralizowanych (roztwory glebowe, wody podziemne i powierzchniowe) należy wykonać odpowiednie analizy oznaczeń stężeń  $\text{HCO}_3^-$  i ewentualnie  $\text{CO}_3^{2-}$  (Aneks 3, Aneks 1 p.6)**

#### Kryteria bilansu jonowego

Przyjmuje się, że jeśli kryteria bilansu jonowego nie są spełnione to należy powtórzyć analizy lub oznakować wyniki właściwymi kodami jakości wyników. Zdarza się, że przyczyną niespełnienia podanych kryteriów jest zanieczyszczenie próbek w czasie pobierania, co powinno być odnotowane przez osoby pobierające próbki na stacji. Wówczas nie ma sensu powtarzanie analiz.

Kryteria dla bilansu jonowego zawarte w tabeli 2 należy stosować dla próbek słabo zmineralizowanych (opadów atmosferycznych, opadu podkoronowego, ew. spływu po pniach i roztworów glebowych).

W przypadku opadu podkoronowego i spływu po pniach oraz roztworów glebowych powstałe różnice między sumą anionów i kationów mogą być związane z nieuwzględnieniem rozpuszczonego węgla organicznego (po stronie anionów). Na obecność anionów organicznych w próbce wskazuje żółte (brunatne) zabarwienie wody. W takim przypadku uzyskana różnica jest wyłącznie wartością wskaźnikową. Informacja o niezgodności bilansu jonowego musi zostać potwierdzona odpowiednimi kodami jakości w danych przekazywanych do Centralnej Bazy Danych (patrz Aneks 11) oraz podaniem w raporcie rocznym wyników przeprowadzonej kontroli bilansu jonowego.

Tabela 2. Global Atmosphere Watch (GAW) – kryteria spełnienia bilansu jonów

Suma anionów i kationów [ $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$ ]	Akceptowana różnica jonów [%]
$\leq 50$	$\leq \pm 60$
$> 50 \leq 100$	$\leq \pm 30$
$> 100 \leq 500$	$\leq \pm 15$
$> 500$	$\leq \pm 10$

European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) – kryteria spełnienia bilansu jonów

Suma anionów i kationów [ $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$ ]	Akceptowana różnica jonów [%]
$\leq 50$	$\leq \pm 50$
pozostałe przypadki*	$\leq \pm 15$

\*dla próbek o pH >6.0 akceptuje się większą różnicę

Dla wód wysokozmineralizowanych (spływ po pniach, roztwory glebowe, wody podziemne i powierzchniowe) należy stosować kryteria zawarte w tabeli 3.

Tabela 3. Dopuszczalny błąd analizy w zależności od sumy jonów (PN-89/C-04638/02)

suma jonów ( $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$ )	dopuszczalny błąd analizy (%)
powyżej 15000	2
od 5000 do 15000	2 - 5
od 3000 do 5000	5 - 10

w przypadku mniejszej mineralizacji należy stosować kryteria w tabeli 2

### Międzylaboratoryjne badania porównawcze

Stacja (a przede wszystkim laboratorium wykonujące analizy) realizująca program badawczy chemizmu opadów jest zobowiązana do regularnego brania udziału w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych dotyczących opadów.

### LITERATURA

**Witczak S., Adamczyk A,** 1995: Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, t. 2, BMS, ss. 579, Warszawa 1995.

**Manual 1998:** Manual for Integrated Monitoring International Co-operative Programme on Integrated Monitoring of Air pollution Effects on Ecosystems, ICP IM Programme Centre Helsinki, on-line.

**Manual Sampling and Analysis of Deposition 2004:** Part VI, International Co-operative Programme on Integrated Monitoring of Air pollution Effects on Forest, on-line.

**Manual For The GAW Precipitation Chemistry Programme 2004:** Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures, No 160, on-line.