



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 6

**OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SKŁADNIKÓW
MINERALNYCH W WODACH BUTELKOWANYCH**

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2016

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Zawartość wody w ludzkim ciele wynosi średnio 60 % masy ciała. Jest więc ona jego głównym składnikiem. Ważna jest więc jakość spożywanej wody, która ma duży wpływ na ogólną kondycję i homeostazę organizmu. Wody jako źródło minerałów, które pozytywnie wpływają na zdrowie ludzkie, są cennym zasobem naturalnym. Pierwsze wzmianki o wykorzystywaniu wód mineralnych pochodzą już z 4 roku p.n.e. Wodami mineralnymi są najczęściej wody wgłębne, w których sole pochodzą z rozpuszczania skał. Wody nasycają się solami w trakcie penetracji skały. Rozpuszczaniu soli sprzyja szczególnie zawarty w wodzie dwutlenek węgla, który w wodzie dysocjuje częściowo do kwasu węglowego. Wody mineralne są bogate w niemal każdego rodzaju pierwiastki, które można podzielić na:

- pierwiastki główne, czyli makroelementy (wodór, tlen, węgiel, sód, siarka, magnez, potas, wapń, chlor, brom, mangan, jod, żelazo)
- pierwiastki rzadkie, czyli mikroelementy (bor, lit, cynk, miedź, fosfor, arsen, kobalt, chrom, srebro, ołów, bar, nikiel)
- pierwiastki promieniotwórcze (radon, rad, uran, tor)
- pierwiastki śladowe (złoto, rtęć, rubid)

Biorąc pod uwagę zawartość składników mineralnych wody podziemne można podzielić na:

I. WODY SŁODKIE – o mineralizacji poniżej 1000 mg/l, w tym:

- ultra słodkie – o mineralizacji poniżej 100 mg/l
- słodkie - o mineralizacji w zakresie od 100 do 500 mg/l
- akrotopięgi – o mineralizacji w zakresie od 500 do 1000 mg/l

II. WODY MINERALNE - mineralizacji powyżej 1000 mg/l, w tym:

- słabo zmineralizowane - o mineralizacji w zakresie od 1 do 3 g/l
- słonawe - o mineralizacji w zakresie od 3 do 10 g/l
- słone - o mineralizacji w zakresie od 10 do 35 g/l
- solanki – o mineralizacji powyżej 35 g/l (do 400 g/l)

Zawartość soli w wodzie podziemnej zależy od wielu czynników, a w szczególności od:

- głębokości ujęcia (ogólnie im głębiej tym więcej soli, ale nie jest to sztywną regułą)
- warunków atmosferycznych
- warunków geologicznych (rodzaj skały, ułożenie złóż)
- ukształtowania terenu

6. Chemia Środowiska –Oznaczanie zawartości składników mineralnych w wodach butelkowanych **3**

Pojęcie **wody mineralnej** wprowadzono już w roku 1911 na Międzynarodowym Kongresie Balneologicznym w Nauheim w Niemczech. Definiuje ono wody, które mają co najmniej 1000 mg składników mineralnych w 1 litrze.

W Polsce wody butelkowane muszą spełniać wymogi Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004, zgodnie z którym są klasyfikowane jako:

- *naturalna woda mineralna - woda pochodząca z udokumentowanych zasobów wody podziemnej, wydobywana jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, pierwotnie czysta pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, charakteryzująca się stabilnym składem mineralnym oraz właściwościami mającymi znaczenie fizjologiczne, powodujące korzystne oddziaływanie na zdrowie ludzi,*
- *naturalna woda źródłana - woda pochodząca z udokumentowanych zasobów podziemnych, wydobywana jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, pierwotnie czysta pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, nieróżniąca się właściwościami i składem mineralnym od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, określonej w przepisach o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę,*
- *woda stołowa - woda otrzymana po dodaniu do wody źródłanej, naturalnej wody mineralnej lub soli mineralnych, zawierających jeden lub więcej składników mających znaczenie fizjologiczne, jak: sód, magnez, wapń, chlorki, siarczany, wodorowęglany*

Naturalne wody mineralne w opakowaniach nie mogą zawierać składników potencjalnie toksycznych naturalnego pochodzenia w stężeniach szkodliwych dla zdrowia. Stąd we wspomnianym rozporządzeniu wskazane są wymogi znakowania wód; informacje, które producent jest zobowiązany umieszczać na etykietach (Tabela 1).

Tabela 1. Kryteria stosowane przy znakowaniu naturalnych wód mineralnych.

Kryteria	Oznaczenia
Ogólna zawartość soli mineralnych nie jest większa od 50 mg/L	Bardzo niskozmineralizowana
Ogólna zawartość soli mineralnych nie jest większa od 500 mg/L	Niskozmineralizowana
Ogólna zawartość soli mineralnych nie jest większa od 1,5 g/L	Średnizmineralizowana
Ogólna zawartość soli mineralnych jest większa od 1,5 g/L	Wysokozmineralizowana
Zawartość wodorowęglanów jest wyższa od 600 mg/L	Zawiera wodorowęglany
Zawartość siarczanów jest wyższa od 200 mg/L	Zawiera siarczany
Zawartość chlorków jest wyższa od 200 mg/L	Zawiera chlorki

Zawartość wapnia jest wyższa od 150 mg/L	Zawiera wapń
Zawartość magnezu jest wyższa od 50 mg/L	Zawiera magnez
Zawartość fluorków jest wyższa od 1 mg/L	Zawiera fluorki
Zawartość żelaza dwuwartościowego jest wyższa od 1 mg/L	Zawiera żelazo
Zawartość dwutlenku węgla jest wyższa od 250 mg/L	Kwaśna
Zawartość sodu jest wyższa od 200 mg/L	Zawiera sód
Zawartość sodu lub siarczanów nie jest większa od 20 mg/L	Odpowiednia dla niemowląt
Zawartość sodu jest niższa od 20 mg/L	Odpowiednia dla diety ubogiej w sód
Dla wód ocenionych klinicznie	Może być przeczyszczająca
Dla wód ocenionych klinicznie	Może działać moczopędnie

Wymagania, jakim powinna sprostać woda lecznicza, określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565).

Jakość naturalnych wód mineralnych jest ściśle kontrolowana. Wskaźniki jakości wody można podzielić na:

- organoleptyczne (smak, zapach, barwa)
- fizyko-chemiczne (przewodnictwo, temperatura, pH, radionuklidy)
- składniki niepożądane i toksyczne w nadmiernej ilości (azotyny, azotany, ChZT, pestycydy, WWA, PCB, detergenty, żelazo)
- składniki podstawowe (składniki wymienione na etykiecie)
- wskaźniki mikrobiologiczne (m.in. bakterie z grupy coli, *Escherichia coli*)

Natomiast same badania można podzielić na:

- wstępne
- badania pełne w związku z oceną i kwalifikacją wody
- monitoring (badania kontrolne)
- sytuacje wyjątkowe, awaryjne (wskaźniki jakości zgodnie z zaleceniem organów urzędowej kontroli jakości żywności)

Dopuszczalne odchylenia od zadeklarowanych zawartości soli przedstawionych w Tabeli 2 mogą maksymalnie wynosić 20 %. Związki wapnia są zazwyczaj dominujące w składzie mineralnym jeśli chodzi o kationy. Wynika to z obfitości jego występowania w przyrodzie (piąte miejsce) w postaci różnych związków chemicznych. Znaleźć go można w większości skał, szczególnie w gipsie i

dolomicie. Składy te są bardzo podatne na rozpuszczenie. Związki wapnia wymywane są z nich w postaci węglanów i siarczanów. Związki magnezu, podobnie jak wapnia, można znaleźć w niemal każdej wodzie podziemnej i powierzchniowej, jednak jest go zazwyczaj mniej (nie przekracza stężenia 100 mg/l). Średni stosunek Mg:Ca wynosi 1:4. Oba omówione pierwiastki wpływają na twardość wody. Z kolei chlorki to najczęściej spotykane aniony w wodzie naturalnej, które pochodzą z wymywania gleby lub skał. Wahania zawartości tego składnika są od wartości śladowych do kilkuset mg/l. Słony smak wody jest łatwo wykrywalny, gdy w wodzie znajduje się również duża zawartość jonu sodowego. Natomiast w przypadku dużej zawartości jonów wapnia i magnezu, smak słony może nie być wykrywalny nawet do stężenia jonów chlorkowych 1000 mg/l. Ważną cechą wód naturalnych jest ich zasadowość. Wskaźnik ten informuje o zawartości jonów wodorowęglanowych, węglanowych i wodorotlenowych, głównie jako soli wapnia, magnezu i manganu, rzadziej sodu i potasu.

Przed zmianami definicji wód mineralnych, W Polsce w sprzedaży było kilkaset rodzajów wód butelkowanych, ale jedynie ok. 30 było wodami mineralnymi. Pozostałe to wody średniozmineralizowane o różnej mineralizacji i wody źródlane, o małej wartości jeśli chodzi o skład mineralny. Obecnie proporcje są niemal odwrócone.

W produkcji wód mineralnych dozwolone są procesy filtracji, napowietrzania przy pomocy powietrza wzbogaconego w ozon, proces częściowego lub całkowitego usuwania z wody dwutlenku węgla lub nasycania tym składnikiem. Poza tym zakazane są procesy zmieniające mikroflorę bakteryjną wód, czyli stosowanie chemicznych środków dezynfekujących, takich które są niezbędne przy wodach wodociągowych (np. chloru, ozonu). Zabronione są też procesy nanofiltracji czy procesy wykorzystujące promieniowanie UV. Podsumowując, wody naturalne po zabutelkowaniu mają w miarę możliwości zachować swoje cechy charakterystyczne.

Zgodnie z ustawą z 2010 roku pojęcie wody mineralnej nie jest już powiązane ze stopniem mineralizacji. Naturalna woda mineralna to „**woda podziemna wydobywana jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, różniąca się od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi pierwotną czystością pod względem chemicznym i mikrobiologicznym oraz charakterystycznym stabilnym składem mineralnym, a w określonych przypadkach także właściwościami mającymi znaczenie fizjologiczne, powodującymi korzystne oddziaływanie na zdrowie ludzi**” (Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r. o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia oraz niektórych innych ustaw). Stąd też obecnie wiele wód, których suma soli jest mniejsza od 1000 mg/l nazywana jest wodami mineralnymi (przykłady składów na <http://www.wodamineralna.netmark.pl>)

6. Chemia Środowiska –Oznaczanie zawartości składników mineralnych w wodach butelkowanych 6

Intensywny rozwój rozlewnictwa wód na przełomie 1989/1990 roku związany był z początkami powstającego w Polsce rynku butelek PET, które stopniowo wyparły butelki szklane w związku z wygodą stosowania materiałów syntetycznych. Szacuje się, że w Polsce rocznie na osobę spożywa się 83 l mineralnej butelkowanej wody mineralnej, co jest jedynie połową tego co w Niemczech i jest poniżej europejskiej średniej. Wnioskować więc można, że rynek butelkowanych wód mineralnych będzie się zwiększał. Ma na to wpływ również fakt, że w naszym kraju codzienne spożycie wód na osobę jest zbyt niskie. Przykładowo, codzienne zapotrzebowanie waha się od 2 litrów u osoby o masie ciała 50 kg i małej aktywności fizycznej. Oczywiście, zapotrzebowanie to pokrywane może być nie tylko przez wody butelkowane, ale też przez wody kranowe, których jakość jest częściej monitorowana niż jakość wód butelkowanych. Więcej informacji o zaletach wody kranowej można znaleźć na stronie <http://pijewodezkranu.org/>, lub też na stronie gdańskiej firmy odpowiedzialnej za jakość wód wodociągowych <http://www.sng.com.pl/ekologia/pijewodezkranu.aspx>.

Bilans jonowy

W celach charakterystyki i klasyfikacji wód mineralnych ważne jest określenie w nich zawartości podstawowych anionów i kationów. Stężenie rozpuszczonych substancji chemicznych w wodzie przedstawia się za pomocą różnych jednostek. Najczęściej stosowane przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Jednostki wyrażania stężenia substancji rozpuszczonych

Jednostka	Opis
mg/l	miligramy na litr próbki
ppm	części na milion = mg/kg próbki
ppb	części na miliard = µg/kg próbki
mmol/l	milimol na litr próbki
mval/l	miligramorównoważnik na litr
N	normalność = gramorównoważnik na litr

Miligramorównoważniki (mval/l) są ważną jednostką w obliczeniach hydrochemicznych. Związane to jest z faktem, iż substancje chemiczne reagują ze sobą nie w równych proporcjach wagowych lecz właśnie równoważnikowych. Oprócz bilansu w mval/l, oblicza się także udział procentowy poszczególnych anionów i kationów (%mval), co ułatwia klasyfikację wód. Poniżej podano dwa przykłady przeliczenia stężenia jonów wyrażonych w mg/l na zawartość równoważnikową jonu wyrażoną w jednostce mval/l. Zawartość równoważnikową oblicza się dzieląc stężenie analityczne wyrażone w mg/L przez masę molową jonu i mnożąc przez jego wartościowość.

Przykład 1

Oblicz zawartość równoważnikową jonu Ca^{2+} , którego stężenie w wodzie naturalnej wynosi 101,0 mg/l.

Obliczenia:

$$r\text{Ca}^{2+} = (101,0/40,078) \cdot 2 = 5,040 \text{ mval/l}$$

gdzie: 40,078 – masa molowa jonu wapnia, 2 - wartościowość.

Przykład 2

Oblicz zawartość równoważnikową jonu SO_4^{2-} , którego stężenie w wodzie naturalnej wynosi 57,500 mg/l.

Obliczenia:

$$r\text{SO}_4^{2-} = (57,5/96,00) \cdot 2 = 1,198 \text{ mval/l}$$

gdzie: 96,00 – masa molowa jonu wapnia, 2 - wartościowość.

Bilans jonowy większości wód naturalnych można sporządzić na podstawie wyników analizy skróconej obejmującej jony HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Stężenia pozostałych jonów są zazwyczaj w porównaniu z wymienionymi na tyle małe, że nie wpływają w sposób istotny na cały bilans. Jednakże w przypadku wód wzbogaconych w inne jony należy je w bilansie uwzględnić.

Suma równoważników kationów i anionów w próbce wody powinna być równa, czyli:

$$\sum rK = \sum rA$$

Jednak często zdarzają się różnice w obliczeniach dla kationów i anionów. Niezgodność bilansu pozwala na ocenę ogólnego błędu wykonanej analizy wody. Błąd względny analizy x w % oblicza się według wzoru:

$$x = \frac{|\sum rK - \sum rA|}{\sum rK + \sum rA} \times 100$$

W Tabeli 3 przedstawiono dopuszczalne wielkości błędów w zależności od sumy jonów (wg PN-89/C-04638/02, „Woda i ścieki - Bilans jonowy wody - Sposób obliczania bilansu jonowego wody”).

Tabela 3. Dopuszczalny błąd sumy jonów podczas analizy wody naturalnej

Suma jonów w wodzie [mval/l]	Dopuszczalny błąd analizy [%]
powyżej 15	2
5 - 15	2 - 5
3 – 5	5 - 10

6. Chemia Środowiska –Oznaczanie zawartości składników mineralnych w wodach butelkowanych 8

W Tabeli 4 przedstawiono przykład bilansu jonowego wykonanej dla typowej wody naturalnej z utworów czwartorzędowych.

Tabela 4. Bilans jonowy typowej wody naturalnej z utworów czwartorzędowych Polski

Jon	mg/l	mval/l	%mval
K^{+}	2.5	0.064	0.825
Na^{+}	21.0	0.913	11.775
Mg^{2+}	19.7	1.621	20.905
Ca^{2+}	101.0	5.040	64.999
Fe^{2+}	3.25	0.116	1.496
Razem kationy		7.754	100.000
Cl^{-}	37.8	1.066	13.776
SO_4^{2-}	57.5	1.197	15.469
HCO_3^{-}	334.0	5.475	70.755
Razem aniony		7.738	100.000

Celem ćwiczenia jest oznaczenie zawartości wybranych jonów (wapniowego (Ca^{2+}); magnezowego (Mg^{2+}); chlorkowego Cl^{-} oraz wodorowęglanowego HCO_3^{-}) w naturalnych butelkowanych wodach mineralnych i ich porównanie z zawartościami umieszczonymi na etykiecie butelki podanymi przez producenta. Korzystając z wyników należy także obliczyć bilans jonowy i wielkość błędu jego obliczania.

STUDENCI PRZYNOSZĄ NA ĆWICZENIE BUTELKOWANĄ WODĘ MINERALNĄ (NIEGAZOWANĄ, BULELKI O POJEMNOŚCI 1,5 L) Z INFORMACJĄ PRODUCENTA O ZAWARTOŚCI JONÓW Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- oraz HCO_3^- PODANĄ NA ETYKIECIE

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Oznaczenie zawartości jonu wapniowego Ca^{2+} (metoda wersenianowa)

Zasada metody: Wapń oznacza się kompleksometrycznie wobec kalcesu jako wskaźnika. Jony wapnia w roztworze wodnym o pH około 13 tworzą z kalcesem związek kompleksowy barwy czerwonej. Kompleks ten jest mniej trwały niż kompleks Ca^{2+} z wersenianem. Pod koniec miareczkowania, po związaniu wszystkich jonów wapnia przez wersenian, wskaźnik zostaje uwolniony i barwa roztworu zmienia się na niebieską.

1. Ustalić miano roztworu wersenianu dwusodowego. W tym celu:
 - a. do kolby stożkowej odpipetować 10 cm^3 roztworu CaCl_2
 - b. następnie dodać 90 cm^3 wody destylowanej, 3 cm^3 roztworu KOH i około 0,1 g kalcesu (mała porcja wystarczająca do uzyskania barwy różowej)
 - c. zawartość kolby dokładnie wymieszać a następnie miareczkować roztworem wersenianu do zmiany zabarwienia z różowego na niebieski
 - d. pod koniec miareczkowania (w momencie pojawienia się fioletowego zabarwienia) roztwór wersenianu dodawać ostrożnie, energicznie mieszając zawartość kolby po dodaniu każdej kropli
 - e. miano ($k \text{ [mg Ca}^{2+}/\text{cm}^3]$) roztworu wersenianu względem jonów wapnia obliczyć wg wzoru:

$$k = \frac{4,01}{v}$$

gdzie:

4,01 - ilość mg Ca^{2+} zawarta w 10 cm^3 roztworu CaCl_2 użytego do miareczkowania

v - objętość roztworu wersenianu zużyta do miareczkowania

2. Do kolby stożkowej odmierzyć 100 cm^3 próbki wody mineralnej
3. Następnie dodać 3 cm^3 roztworu KOH i około 0,1 g kalcesu
4. Próbkę dokładnie wymieszać i natychmiast miareczkować roztworem wersenianu do zmiany zabarwienia z różowego na niebieski

5. Pod koniec miareczkowania (w momencie pojawienia się fioletowego zabarwienia) roztwór wersenianu dodawać ostrożnie, energicznie mieszając zawartość kolby po dodaniu każdej kropli
6. Zawartość wapnia c (mg/dm^3) obliczyć wg wzoru:

$$c = \frac{V_1 \times k \times 1000}{V_0}$$

gdzie:

V_1 – objętość wersenianu disodowego zużytego do miareczkowania [cm^3]

V_0 – objętość badanej próbki [cm^3]

k - miano roztworu wersenianu względem jonów Ca^{2+} [$\text{mg Ca}^{2+}/\text{cm}^3$]

Zestaw szkła, sprzętu laboratoryjnego i odczynniki:

- kolba stożkowa o poj. 250 cm^3 - 2 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm^3 - 1 szt.
- pipeta o poj 5, 10 cm^3
- biureta
- roztwór wersenianu dwusodowego o stężeniu 0,01 M, którego miano ustala się przez miareczkowanie roztworem CaCl_2 o znanym stężeniu
- roztwór CaCl_2 o stężeniu 0,01 M
- roztwór KOH, ok $24 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$
- kalces, wskaźnik

2.2. Oznaczenie zawartości jonu magnezowego Mg^{2+}

Oznaczenie to daje podstawę do obliczenia zawartości magnezu. Metoda polega na oznaczeniu sumarycznej zawartości wapnia i magnezu. Dysponując wynikiem oznaczenia zawartości jonów wapnia metodą miareczkowania kompleksometrycznego oblicza się zawartość magnezu.

Zasada metody: Sumę jonów Mg^{2+} i Ca^{2+} oznacza się kompleksometrycznie wobec czerni erichromowej T jako wskaźnika. Jony Mg^{2+} i Ca^{2+} w roztworze wodnym o pH około 10 tworzą z tym wskaźnikiem związki kompleksowe o czerwonym zabarwieniu. Kompleksy te są mniej trwałe niż kompleksy obu jonów z wersenianem. Pod koniec miareczkowania po związaniu wszystkich jonów Mg^{2+} i Ca^{2+} przez wersenian, wskaźnik zostaje uwolniony i barwa roztworu zmienia się na niebieską.

1. Do kolby stożkowej odmierzyć 100 cm^3 badanej wody mineralnej

6. Chemia Środowiska –Oznaczanie zawartości składników mineralnych w wodach butelkowanych 11

2. Dodać 5 cm³ roztworu buforowego o pH 10, a następnie jeśli potrzeba dodać 1 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksylaminy (eliminuje przeszkadzający wpływ Cu, Fe i Al) oraz 0,1 g czerni eriochromowej T (ilość wystarczająca do uzyskania barwy różowej)
3. Próbkę wymieszać i natychmiast miareczkować roztworem wersenianu aż do zmiany zabarwienia na niebieskie
4. Pod koniec miareczkowania (w momencie pojawienia się fioletowego zabarwienia) roztwór wersenianu dodawać ostrożnie, energicznie mieszając zawartość kolby po dodaniu każdej kropli
5. Zawartość magnezu w badanej wodzie oblicza się na podstawie dwóch miareczkowań z czego jedno dotyczy oznaczania sumy wapnia i magnezu a drugie samych jonów wapnia

$$c = \frac{(V' - V) \times k' \times 1000}{V_0}$$

gdzie:

V' – objętość wersenianu zużytego do miareczkowania podczas oznaczania sumy jonów Ca²⁺ i Mg²⁺ [cm³]

V - objętość wersenianu zużytego do miareczkowania podczas oznaczania jonów Ca²⁺ [cm³]

V₀ – objętość badanej próbki [cm³]

k' - miano roztworu wersenianu w przeliczeniu na magnez [mg Mg²⁺/cm³]

$$k' = k \frac{24,3}{40,1}$$

gdzie:

k - miano wersenianu względem wapnia

24,3 - masa molowa jonów Mg²⁺

40,1 - masa molowa jonów Ca²⁺

Zestaw szkła, sprzętu laboratoryjnego i odczynniki:

- kolba stożkowa o poj. 250 cm³ - 1 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm³ - 1 szt.
- pipety o poj 1, 5 cm³ - 1 szt.
- biureta
- roztwór wersenianu dwusodowego o stężeniu 0,01 M
- bufor amonowy pH 10 (w kolbie miarowej o poj. 1 dm³ rozpuścić w około 100 cm³ wody destylowanej 67,5 g NH₄Cl cz.d.a., a następnie dodać 570 cm³ wody amoniakalnej cz.d.a., dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać)
- 1% roztwór chlorowodoru hydroksylaminy (NH₂OH × HCl)
- czerń erichromowa T, wskaźnik

2.3. Oznaczenie zawartości jonu chlorkowego Cl^-

Zasada metody: Metoda polega na miareczkowaniu jonów Cl^- roztworem azotanu (V) srebra wobec chromianu (VI) potasu jako wskaźnika w środowisku o pH od 6,5 - 10. Jony srebra strącają najpierw biały osad chlorku srebra, a po całkowitym strąceniu jonów chlorkowych reagują z chromianem i zaczyna strącać się brunatny chromian (VI) srebra. Zmiana zabarwienia świadczy o całkowitym zmiareczkowaniu jonów chlorkowych.

1. Ustalić miano roztworu AgNO_3 . W tym celu:
 - a. przygotować roboczy roztwór NaCl o stężeniu $0,5 \text{ mg Cl}^-/\text{cm}^3$ (do kolby miarowej o poj. 100 cm^3 dodać 10 cm^3 roztworu podstawowego NaCl i uzupełnić wodą destylowaną do kreski)
 - b. do kolby stożkowej odmierzyć pipetą 10 cm^3 roboczego roztworu NaCl i rozcieńczyć wodą destylowaną do 100 cm^3
 - c. dodać 1 cm^3 roztworu chromianu (VI) potasu i miareczkować roztworem AgNO_3 do zmiany barwy z żółtej na pomarańczową
 - d. miano ($k [\text{mg Cl}^-/\text{cm}^3]$) roztworu AgNO_3 obliczyć wg wzoru:

$$k = \frac{5}{V}$$

gdzie:

5 - ilość Cl^- zawarta w 10 cm^3 roztworu NaCl

V - objętość roztworu AgNO_3 zużyta do miareczkowania [cm^3]

2. Do kolby stożkowej odmierzyć 100 cm^3 badanej próbki wody
3. Sprawdzić pH wody i w razie potrzeby odpowiednio skorygować (przy pomocy kwasu siarkowego (VI) lub wodorotlenku sodu)
4. Dodać 1 cm^3 roztworu chromianu (VI) potasu
5. Próbkę zamieszać i miareczkować roztworem AgNO_3 do zmiany zabarwienia z żółtego na pomarańczowe
6. Zawartość chlorków w próbce wody $c [\text{mg}/\text{dm}^3]$ obliczyć wg wzoru:

$$c = \frac{V_1 \times k \times 1000}{V_0}$$

gdzie:

V_1 - objętość roztworu azotanu (V) srebra zużyta do miareczkowania próbki [cm^3]

k - miano roztworu AgNO_3 względem jonów Cl^- [$\text{mg Cl}^-/\text{cm}^3$]

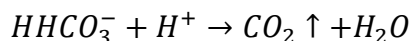
V_0 - objętość próbki wody użyta do analizy [cm^3]

Zestaw szkła, sprzętu laboratoryjnego i odczynniki:

- kolba stożkowa o poj. 250 cm^3 - 2 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm^3 - 1 szt.
- kolby miarowe o poj. 100 cm^3 – 1 szt.
- biureta
- pipety o poj. 1 i 10 cm^3
- pH metr
- $1\text{M H}_2\text{SO}_4$
- 1M NaOH
- 10% roztwór chromianu (VI) potasu (K_2CrO_4) w wodzie destylowanej
- azotan (V) srebra AgNO_3 (w kolbie miarowej o poj. 1 dm^3 rozpuścić w wodzie $2,3952 \text{ g AgNO}_3$ i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm^3 tak przygotowanego roztworu odpowiada około 0.5 mg Cl^-). roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła
- roztwór podstawowy NaCl (do mianowania azotanu srebra) – $0,824 \text{ g NaCl}$ (wysuszony w temperaturze 140°C) rozpuścić w 100 cm^3 wody destylowanej w kolbie miarowej (roztwór ten zawiera $5 \text{ mg Cl}^-/\text{cm}^3$)
- roztwór roboczy NaCl (do mianowania azotanu srebra) - do kolby miarowej o poj. 100 cm^3 dodać 10 cm^3 roztworu podstawowego NaCl i uzupełnić wodą destylowaną do kreski (roztwór ten zawiera $0,5 \text{ mg Cl}^-/\text{cm}^3$)

2.4. Oznaczenie zawartości jonu wodorowęglanowego HCO_3^-

Zasada metody: Jony wodorowęglanowe reagują z jonami wodorowymi pochodzącymi od HCl tworząc niezdysoncjowany kwas węglowy, który następnie ulega rozkładowi:



Po wyczerpaniu się jonów HCO_3^- kolejne krople dodawanego roztworu HCl powodują spadek pH i zmianę barwy wskaźnika (oranżu metylowego), co wskazuje na koniec miareczkowania.

1. Do kolby stożkowej odmierzyć 100 cm^3 badanej próbki wody, dodać 2-3 krople oranżu metylowego
2. Następnie miareczkować $0,05 \text{ M HCl}$ do pierwszej zmiany zabarwienia ze słomkowożółtego na pomarańczowe (wystąpienie różowego zabarwienia świadczy o przemiareczkowaniu próbki)
3. Odczytać ilość cm^3 roztworu $0,05 \text{ M HCl}$ zużytego na zmiareczkowanie próbki
4. Obliczyć zawartość jonów wodorowęglanowych c [mg/dm^3] według poniższego wzoru:

$$c = \frac{V \times k \times 1000}{V_0}$$

gdzie:

V – objętość HCl zużytego do miareczkowania badanej próbki [cm^3]

k – miano roztworu HCl względem jonów HCO_3^- ($3,05 \text{ mg HCO}_3^- / \text{cm}^3$)

V_0 - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [cm^3]

Odczynniki, szkło i sprzęt laboratoryjny:

- szklane kolby stożkowe o pojemności 250 cm^3 - 1 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm^3 - 1 szt.
- biureta - 1 szt.
- 0,1% roztwór oranżu metylowego
- 0,05 M roztwór HCl

3. OBLICZENIA

Na podstawie uzyskanych wyników określić bilans jonowy badanych próbek wód. Porównać oznaczone stężenia jonów zawartych w wodach mineralnych ze stężeniami podanymi przez producenta na etykiecie. Obliczyć błąd analizy. Zwrócić uwagę na odpowiedni zapis jednostek.

4. LITERATURA

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 w sprawie wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 w sprawie wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych
W. Hermanowicz, J. Dojlido, W. Dożańska, B. Koziorowski, J. Zerbe, Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, 1999.

Część praktyczna opracowana na podstawie skryptu : Pokojska U. "Przewodnik metodyczny do analizy wód"
Wydawnictwo UMK w Toruniu, Toruń 1999

www.wodadlzdrowia.pl