



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 1

**OZNACZANIE WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNYCH WÓD**

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2022

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Wody różnego rodzaju pokrywają prawie $\frac{3}{4}$ powierzchni naszego globu, w tym 97% stanowią morza i oceany, około 2% wody lodowcowe, a resztę wody głębinowe, jeziora i rzeki oraz woda w atmosferze. Wody występujące w przyrodzie dzielimy na 3 rodzaje:

- powierzchniowe (występujące na powierzchni ziemi w postaci wód słodkich lub słonych),
- podziemne (zaskórne, gruntowe, głębinowe),
- opadowe (zawierają liczne substancje rozpuszczone (np. tlen, azot, dwutlenek węgla) i nierozpuszczone (m.in. pyły, sadze, mikroorganizmy, pyłki roślinne).

1. Wskaźniki jakości wody

1.1. Barwa

Barwa jest właściwością optyczną wody, polegającą na pochłanianiu części widma promieniowania widzialnego przez substancje rozpuszczone, koloidalne oraz cząstki zawiesin obecne w wodzie lub ściekach. Wyróżnia się:

- barwę rzeczywistą wody czyli barwę wody klarownej po usunięciu mętności,
- barwę pozorną wody wywołaną przez zawiesiny i substancje rozpuszczone w wodzie,
- barwę specyficzną wody wywołaną zanieczyszczeniem przez niektóre ścieki przemysłowe.

Jednostką barwy jest zabarwienie, jakie w 1 dm³ wody destylowanej wywoła 1 mg platyny rozpuszczonej w postaci heksachloroplatynianu IV potasu /chloroplatynianu potasu/ (K₂PtCl₆) z dodatkiem 0,5 mg kobaltu w postaci chlorku kobaltu II (CoCl₂ × 6H₂O).

1.2. Zapach

Zapach wody jest powodowany obecnością w niej: gazów (np. siarkowodoru), produktów rozkładu ciał zwierząt i roślin, mikroorganizmów i organizmów wodnych, niektórych związków organicznych i nieorganicznych wprowadzanych do wody razem ze ściekami.

Wyróżnia się następujące grupy zapachów:

- roślinny (oznaczony jako R), jest wynikiem obecności w wodzie substancji organicznych nie będących w stanie rozkładu, np. kwiatowy, trawiasty, aromatyczny, ziemisty,
- gnilny (oznaczony jako G), jest wynikiem obecności w wodzie substancji organicznych będących w stanie rozkładu gnilnego, np. siarkowodoru, stęchły, fekalny, pleśni,
- specyficzny (oznaczony jako S) jest wynikiem obecności w wodzie substancji nie

występujących normalnie w wodach naturalnych, np. nafty, smoły, benzyny, fenolu, chloru.

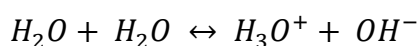
Skalę intensywności zapachu przedstawiono w Tabeli 1. Zapach gnilny świadczy o zanieczyszczeniu wody i nawet woda o bardzo słabym zapachu gnilnym nie nadaje się do picia. Woda czerpana z wodociągów może mieć tylko zapach roślinny i nie może przekraczać 3-ego stopnia w skali intensywności zapachu.

Tabela 1. Skala intensywności zapachów

Intensywność	Wyczuwalność zapachu	Określenie zapachu
0	brak zapachu	-
1	zapach bardzo słaby	trudno wyczuwalny
2	zapach słaby	wyczuwalny
3	zapach wyraźny	dyskwalifikuje wodę do picia
4	zapach silny	dyskwalifikuje wodę do picia i potrzeb gospodarczych
5	zapach bardzo silny	dyskwalifikuje całkowicie użytkowanie wody

1.3. Odczyn (pH)

Odczyn roztworów wodnych można liczbowo przedstawiać za pomocą stężenia jonów wodorowych. Jony te biorą udział w wielu procesach chemicznych i biochemicznych, przebiegających w środowisku naturalnym. Cząsteczka wody dysocjuje zgodnie z równaniem:



Stan równowagi można przedstawić za pomocą wzoru:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

K – stała dysocjacji wody,

$[H_3O^+]$ – stężenie jonów hydroniowych,

$[OH^-]$ – stężenie jonów wodorotlenowych,

$[H_2O]$ – stężenie wody.

Iloczyn jonowy wody w temperaturze 25 °C wynosi:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = \frac{1}{10^{14}} = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol} / \text{dm}^3)^2$$

Stężenie jonów H_3O^+ i jonów OH^- w chemicznie czystej wodzie jest jednakowe i wynosi:

$$[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Ponieważ $pH = -\log [H^+]$ to powyższa wartość odpowiada na skali wartości pH 7.

Oznacza to, że odczyn takiej wody jest obojętny. Woda o pH mniejszym od 7 ma odczyn kwaśny, zaś o pH większym od 7 ma odczyn zasadowy.

Stężenie jonów wodorowych w wodzie uzależnione jest przede wszystkim od dysocjacji i hydrolizy rozpuszczonych w niej związków. Dla większości wód pH zależy od stężenia kwasu węglowego i jego jonów. Na wartość pH w wodach zawierających znaczną ilość substancji humusowych duży wpływ wywiera dysocjacja kwasów organicznych. Ponadto odczyn wód naturalnych zależy od charakteru podłoża glebowego, które może zawierać związki o charakterze kwaśnym lub zasadowym; zanieczyszczenia ściekami; opadów atmosferycznych, które mogą powodować wzrost ilości słabych i mocnych kwasów w wodach. Większość wód naturalnych ma pH 6 – 8,5, a więc odczyn od słabo kwaśnego do słabo zasadowego.

Pomiar pH wody wykonuje się metodą:

- potencjometryczną (elektrometryczną), która polega na pomiarze siły elektromotorycznej zestawionego ogniwa składającego się z elektrody roboczej (pomiarowej, wskaźnikowej) zanurzonej do badanego roztworu i elektrody pomocniczej (porównawczej),
- kolorymetryczną, która polega na porównaniu badanego roztworu, do którego jest dodany odpowiedni wskaźnik, ze skalą wzorców o znanym pH i z tym samym wskaźnikiem (Tabela 2).

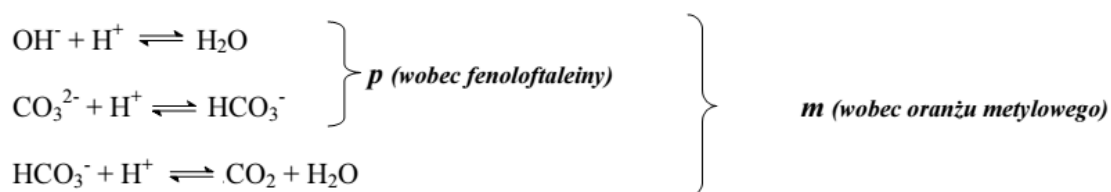
Tabela 2. Zestawienie wskaźników wykorzystywanych w pomiarze pH metodą kolorymetryczną

Wskaźnik	Zakres pH	Barwa
Błękit tymolowy	1,2 – 2,8	czerwona → żółta
Błękit bromofenolowy	3,0 – 4,6	żółta → niebieska
Zieleń bromokrezolowa	3,8 – 5,4	żółta → niebieska
Czerwień metylowa	4,6 – 6,0	czerwona → żółta
Błękit bromotymolowy	6,0 – 7,6	żółta → zielona → niebieska
Czerwień krezolowa	7,6 – 8,2	pomarańczowa → czerwona
Błękit tymolowy	8,0 – 9,4	żółta → niebieska
Fenolftaleina	8,3 – 10,5	bezbarna → czerwona

1.4. Zasadowość

Zasadowość jest to zdolność wody do zobojętniania mocnych kwasów mineralnych wobec umownych wskaźników. W wodach o pH poniżej 8,3 występują przeważnie wodorowęglany wapnia, magnezu i żelaza, rzadziej wodorowęglany sodu (zasadowość alkaliczna). Są to sole kwasu węglowego typu: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3 . W wodach zanieczyszczonych ściekami przemysłowymi o odczynie zasadowym (pH powyżej 8,3), obok anionów słabych kwasów, jak np. HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , mogą występować jony OH^- pochodzące od mocnych zasad (zasada sodowa i potasowa). Rozróżnia się zasadowość mineralną i ogólną. *Zasadowość mineralna* (Z_p , p) jest ilościowym wskaźnikiem zawartości jonów wodorotlenkowych i węglanowych, a *zasadowość ogólna* (Z_m , m) jest wskaźnikiem zawartości jonów węglanowych, wodorowęglanowych, wodorotlenkowych i innych anionów pochodzących z dysocjacji soli słabych kwasów i mocnych zasad.

Zasada oznaczenia zasadowości polega na określeniu zawartości związków reagujących w wodzie zasadowo wobec odpowiedniego wskaźnika. Zasadowość oznacza się przez miareczkowanie badanej wody mianowanym roztworem mocnego kwasu, najpierw wobec fenoloftaleiny, a następnie wobec oranżu metyloвого. Podczas oznaczania zasadowości zachodzą następujące reakcje:



Na podstawie wartości zasadowości p i m można obliczyć zawartość poszczególnych jonów powodujących zasadowość wody, korzystając z podanych poniżej zależności i równań:

I. $p=0$, woda nie zabarwia się od fenoloftaleiny, czyli zawiera tylko wodorowęglany w ilości odpowiadającej zasadowości ogólnej m

$$m = [\text{HCO}_3^-]$$

II. $2p < m$, badana woda może zawierać wodorowęglany i węglany, nie zawiera zaś wodorotlenków, gdyż współistnienie wodorotlenków oraz wodorowęglanów wyklucza się wzajemnie

$$m = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Zawartość węglanów i wodorowęglanów oblicza się z układu równań:

$$\begin{cases}
 p = \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}] \\
 m = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]
 \end{cases}$$

III. $2p=m$, badana woda zawiera węglany, natomiast nie zawiera wodorotlenków i wodorowęglanów. Zawartość węglanów można obliczyć korzystając ze wzorów:

$$p = \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}]$$
$$m = [\text{CO}_3^{2-}]$$

IV. $2p>m$, badana woda zawiera wodorotlenki i węglany, nie zawiera wodorowęglanów. Zawartość wodorotlenków i węglanów oblicza się z układu równań:

$$\begin{cases} p = \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \\ m = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \end{cases}$$

V. $p=m$, badana woda zawiera tylko wodorotlenki i ich zawartość oblicza się ze wzoru:

$$[\text{OH}^-] = m = p$$

Podane założenia są słuszne w przypadku gdy woda nie zawiera innych związków zasadowych oprócz HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- .

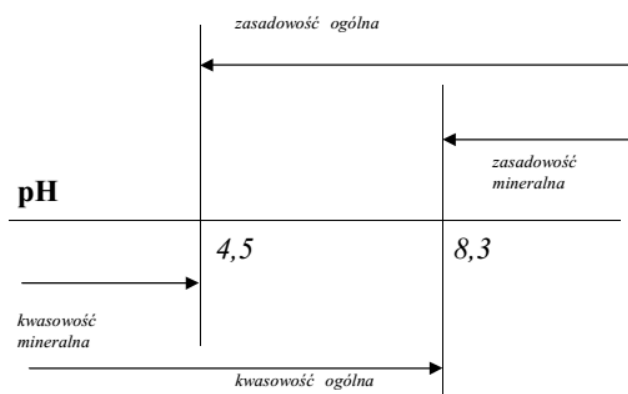
1.5. Kwasowość wody

Kwasowość wody jest to zdolność wody do zobojętniania mocnych zasad wobec umownych wskaźników. Ta właściwość wody związana jest z obecnością rozpuszczonego dwutlenku węgla, słabych kwasów organicznych (kwasów humusowych), soli, które ulegają w wodzie hydrolizie, substancji dodawanych w procesie uzdatniania wody, a także zanieczyszczeń wprowadzanych do wody wraz ze ściekami. Rozróżnia się kwasowość mineralną i ogólną.

Kwasowość mineralna wyznaczana jest w wyniku miareczkowania próbki wody mocną zasadą do pH 4,5 wobec oranżu metylowego lub potencjometrycznie.

Kwasowość ogólna jest wyznaczana przez miareczkowanie próbki mocną zasadą do pH 8,3; wobec fenoloftaleiny lub potencjometrycznie.

Wody naturalne w zależności od swego odczynu, mogą jednocześnie wykazywać zasadowość i kwasowość (Rys. 1.). Dotyczy to głównie wód o wysokiej twardości węglanowej i dużym stężeniu CO_2 . Kwasowość tych wód powodowana jest wyłącznie przez kwas węglowy.



Rys. 1. Zakres występowania kwasowości i zasadowości w wodach naturalnych w zależności od pH

1.6. Twardość wody

Twardość wody początkowo była definiowana jako zdolność wody do zużywania pewnych ilości mydła bez wytworzenia piany. Jest to związane z obecnością w wodzie jonów wapnia, magnezu, żelaza, manganu, glinu, cynku oraz innych wielowartościowych kationów, które tworzą nierozpuszczalne i niepieniące się mydła wapniowe, magnezowe i inne. Piana zaczyna się wytwarzać dopiero wówczas, gdy nastąpi całkowite strącenie kationów. Ilość zużytego mydła do chwili pojawienia się piany charakteryzuje stopień twardości. W wodach naturalnych, twardość wody zależy głównie od zawartości jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} i to ich sumaryczna zawartość jest miarą twardości wody. Twardość wody surowej nazywa się twardością ogólną (T_{wO}). Twardość wywołana przez wodorowęglany, węglany i wodorotlenki wapnia i magnezu nazywa się twardością węglanową (T_{wW}). Twardość wywołana przez inne związki wapnia i magnezu nazywa się twardością niewęglanową (T_{wN}). Twardość węglanową wody nazywa się też twardością nietrwałą, co wynika z faktu, że wodorowęglany są nietrwałe i można się ich pozbyć przez przegotowanie wody. Z kolei twardość niewęglanowa, jest generowana przez sole innych kwasów, głównie chlorki, ale też siarczany, azotany i inne jest nazywana twardością trwałą. Duża, nietrwała twardość wody stanowi często poważny problem techniczny, gdyż w trakcie wielu procesów technologicznych związanych z podgrzewaniem wody następuje osadzanie się tzw. kamienia kotłowego. W tabeli 3 zamieszczono podział twardości ogólnej.

Tabela 3. Podział twardości ogólnej

Twardość ogólna T_{wO}					
Podział według kationów		Podział według anionów			
Symbol	Rodzaj twardości	T_{wW}	Twardość węglanowa	T_{wN}	Twardość niewęglanowa
T_{wCa}	wapniowa	T_{wWCa}	Ca(HCO ₃) ₂ Ca(OH) ₂ CaCO ₃	T_{wNca}	CaSO ₄ CaCl ₂ Ca(NO ₃) ₂
T_{wMg}	magnezowa	T_{wWmg}	Mg(HCO ₃) ₂ Mg(OH) ₂ MgCO ₃	T_{wNm}	MgSO ₄ MgCl ₂ Mg(NO ₃) ₂

Twardość wody wyraża się w różnych jednostkach, których wzajemne relacje przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Tabela przeliczeniowa różnych jednostek twardości wody

	mmol/l	mval/l	°n	°ang	°franc	mg CaCO ₃ /l
mmol/l	1	2	5.61	7.02	10	100
mval/l	0.5	1	2.8	3.5	5	50
°n	0.178	0.356	1	1.25	1.78	17.0
°ang	0.143	0.286	0.8	1	1.43	14.0
°franc	0.1	0.2	0.56	0.7	1	10
mg CaCO ₃ /l	0.01	0.02	0.056	0.07	0.1	1

Tabela 5. Skala twardości wody

do 100 mg CaCO ₃ /dm ³	<2 mval/dm ³	5,6°n	woda bardzo miękka
od 100 do 200 mg CaCO ₃ /dm ³	2–4 mval/dm ³	5,6–11,2°n	woda miękka
od 200 do 350 mg CaCO ₃ /dm ³	4–7 mval/dm ³	5,6–11,2°n	woda średnio twarda
od 350 do 550 mg CaCO ₃ /dm ³	7–11 mval/dm ³	19,6–30,8°n	woda twarda
powyżej 550 mg CaCO ₃ /dm ³	>11 mval/dm ³	>30,8°n	woda bardzo twarda

Pożądaną jest aby twardość wody do celów gospodarstw domowych nie przekraczała 350 mg CaCO₃/dm³ (7 mval/dm³ lub 19,6°n). Wody powierzchniowe charakteryzują się mniejszą twardością (szczególnie niewęglanową) niż wody podziemne.

1.7. Przewodność elektrolityczna

W wodzie kwasy, zasady i sole ulegają dysocjacji na jony: dodatnie (kationy) i ujemne (aniony). Roztwór wodny zawierający jony nazywa się elektrolitem. Jeżeli do elektrolitu wprowadzi się dwie elektrody i przyłoży do nich napięcie to przez warstwę cieczy znajdującą się między elektrodami przepływa prąd elektryczny. Zdolność roztworu wodnego do przewodzenia prądu elektrycznego, pod wpływem przyłożonego napięcia, nazywa się przewodnością elektryczną.

Przewodnością elektrolityczną właściwą jest przewodność warstwy roztworu o przekroju 1 cm^2 , zawartego między elektrodami odległymi od siebie o 1 cm . Przewodność elektrolityczna jest odwrotnością oporu elektrycznego, a jej jednostką jest simens [S]. Jednostką przewodności właściwej jest S/cm. Przewodność właściwą wody najczęściej wyraża się w $\mu\text{S/cm}$.

Wody naturalne, jak woda do picia, wody powierzchniowe, mają przewodnictwo w zakresie około $100 - 1000 \mu\text{S/cm}$. Duży wpływ na wartość przewodności wód powierzchniowych mają ścieki, przeważnie przemysłowe, których przewodność sięga $10\,000 \mu\text{S/cm}$.

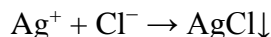
Przewodność elektrolityczna właściwa jest ważnym wskaźnikiem sumarycznego stężenia rozpuszczonych w wodzie substancji mineralnych. Związki organiczne występujące w wodzie dysocjują nieznacznie lub w ogóle, zatem przewodność wody wynikająca z obecności zanieczyszczeń organicznych jest zwykle niewielka.

1.8. Chlorki w wodzie

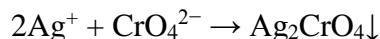
Sole kwasu solnego, zwane chlorkami, są dobrze rozpuszczalne w wodzie, za wyjątkiem chlorku srebra (AgCl), chlorku rtęci(I) (Hg_2Cl_2) i chlorku miedzi(I) (CuCl). Dobra rozpuszczalność oraz powszechne występowanie chlorków w skorupie ziemskiej w postaci naturalnych pokładów soli (NaCl i MgCl_2) powoduje, że jon chlorkowy znajduje się we wszystkich wodach naturalnych. Zawartość jonów chlorkowych w wodach naturalnych może wynosić od kilku dziesiątych części miligrama aż do kilkuset gramów w 1 dm^3 wody. Znikome ilości jonów chlorkowych występują w wodach opadowych, w wodach górskich i w rzekach oraz jeziorach północy. W wodach naturalnych jony chlorkowe mogą więc pochodzić z gruntu, z pokładów naturalnych soli chlorkowych oraz ze ścieków gospodarczych lub przemysłowych, odprowadzanych do zbiorników wód naturalnych. W razie zanieczyszczenia wody ściekami, oprócz podwyższonej zawartości jonów Cl^- obserwuje się też wzrost stężenia związków azotowych, utlenialności i zwiększoną ilość bakterii. Według wymagań sanitarno-higienicznych zawartość chlorków w wodzie do picia nie powinna przekraczać $250 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cl}^-$, jeżeli są to chlorki pochodzenia geologicznego. Chlorki innego pochodzenia (ze ścieków) czynią wodę nieprzydatną do picia.

Oznaczanie chlorków metodą Mohra

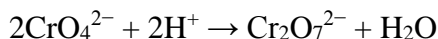
Zasadą metody Mohra jest reakcja wytrącania z roztworu zawierającego jony Cl^- osadu AgCl za pomocą roztworu AgNO_3 o dokładnie znanym stężeniu wobec roztworu K_2CrO_4 jako wskaźnika:



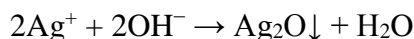
Po wytrąceniu całej ilości jonów Cl^- , nadmiar roztworu AgNO_3 wytrąca chromian srebra, którego czerwono-brunatne zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania:



Przy oznaczaniu chlorków metodą Mohra odczyn roztworu powinien być obojętny lub słabo alkaliczny (pH w granicach 6,5 - 10,5). W środowisku kwaśnym chromian reaguje z jonami wodorowymi zgodnie z równaniem reakcji:



Równowaga reakcji przesunęta jest w prawo i osad chromianu srebra ulega rozpuszczeniu. Z kolei w roztworach o $\text{pH} > 10,5$ następuje wytrącenie tlenku srebra:



Metody Mohra nie można stosować w obecności następujących substancji:

- anionów takich jak bromki, jodki, fosforany, arseniany, węglany, które tworzą w roztworach obojętnych trudno rozpuszczalne sole srebrne,
- kationów, np. baru czy ołowiu, ze względu na możliwość tworzenia się trudno rozpuszczalnych chromianów,
- substancji redukujących azotan srebra do metalicznego srebra, np. jonów żelaza(II),
- nie można również stosować tej metody do oznaczania chlorków kationów dających kwaśny odczyn w wyniku reakcji hydrolizy, np. chlorków bizmutu, glinu, cynku, cyny, przy $\text{pH} > 7$ strącają się zasadowe sole tych kationów, zawierające w swym składzie jon chlorkowy.

Metodę Mohra stosuje się wyłącznie do oznaczania chloru w postaci chlorków. Chlorany(V), chlorany(VII) i większość organicznych związków chloru nie reaguje w tych warunkach z azotanem srebra.

1.9. Fosfor w wodzie

Fosfor stanowi naturalny składnik wód, a ilość i rodzaj różnych typów związków zależy od ich pochodzenia i przemian, którym ulegają. Fosfor w wodach naturalnych może pochodzić z rozkładu

substancji organicznych (roślinnych lub zwierzęcych), nawozów oraz ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych (np. zakłady przemysłu spożywczego). Niewielkie ilości fosforu mogą pochodzić z pozostałości, stosowanych w sadach, insektycydów fosforoorganicznych. Liczącym się (stężenia zbliżone do występujących w spływach z pól uprawnych) źródłem fosforu mogą również być opady atmosferyczne. Związki fosforu zawarte w wodzie i ściekach dzieli się na trzy główne grupy:

- **ortofosforany**
- **polifosforany**
- **fosfor organicznie związany.**

Fosfor ogólny jest sumą trzech wymienionych form fosforu. **Związki organiczne fosforu** (fosfor organicznie związany) to przede wszystkim: **fityna** (2 - 50% P-org.), **fosfolipidy** (1 - 5% P-org.) oraz **kwasy nukleinowe** (0,2 - 2,5% P-org.).

Ortofosforany(V) mogą istnieć w roztworze wodnym w postaci różnych form, w zależności od wartości pH. W zakresie wartości pH występujących w wodach naturalnych występują tylko dwie formy H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} , (do wartości pH = 6,5 dominuje anion H_2PO_4^- , powyżej tej wartości wzrasta udział anionu HPO_4^{2-} , przy pH = 7 obie formy występują w zbliżonej ilości a przy pH = 8 HPO_4^{2-} stanowi 95% udziału ortofosforanów(V). Przy pH < 6 powstają kompleksy diwodorofosforanu(V) z koloidami uwodnionych tlenków żelaza. Proste ortofosforany(V) PO_4^{3-} mogą istnieć przy pH > 10. W tych warunkach, bardzo rzadko występujących w wodach naturalnych, występują one w postaci nierozpuszczalnego ortofosforanu(V) wapnia. W wodach ortofosforany(V) tworzą pary jonowe z żelazem(II) i wapniem FeHPO_4 i CaHPO_4 . Z żelazem, glinem i wapniem tworzą też nierozpuszczalne osady, strącające się do osadów dennych. W osadach dennych występują też w mniejszej ilości organiczne związki fosforu, zarówno w stanie wolnym jak i w obumarłym fitoplanktonie. Fosforany(V) z osadów dennych mogą przechodzić do wody, zwłaszcza przy niskiej wartości pH, wyższej temperaturze i podczas redukcji Fe(III) do Fe(II). W warunkach silnie redukujących mogą powstawać ortofosforany(III) i gazowy fosforowodór.

Oznaczanie fosforu w wodach powierzchniowych ma duże znaczenie, gdyż fosforany stanowią jeden z podstawowych czynników biogennych. Wzrost stężenia substancji biogennych, w szczególności związków azotu i fosforu, prowadzi do obfitego rozwoju roślinności wodnej, a w konsekwencji do eutrofizacji. Dopuszczalną zawartość fosforanów w wodach regulują przepisy Zawartość fosforanów dla śródlądowych wód powierzchniowych I klasy czystości może wynosić 0.2 mg/dm^3 i poniżej, dla II klasy - 0.5 i poniżej, dla III klasy - 1,0 i poniżej (Dz.U. z 1991 r., nr 116. poz. 503).

Metody usuwania fosforu z wody

Podaje się, że 1 mg fosforu pozwala na wytworzenie od 50 do nawet 250 mg biomasy, dlatego też poziom zawartości fosforu w wodzie powinien być utrzymywany na odpowiednim poziomie. Stężenie fosforu może być obniżane, zarówno chemicznymi jak i biologicznymi metodami oczyszczania. Związki fosforu występujące w układach koloidalnych mogą być usuwane w procesie **koagulacji objętościowej**. Inną metodą usuwania fosforu jest **wytrącanie trudno rozpuszczalnych osadów fosforanów** z wykorzystaniem do tego celu m.in. jonów wapnia, glinu i żelaza (**fosfor zapasowy**). Dąży się do tego m.in. przez wytrącanie związków fosforu w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie osadów Ca^{2+} , Fe^{3+} czy Al^{3+} . Nieorganiczne formy fosforu zawarte w ściekach przekształcane są w trudno rozpuszczalne osady fosforanów metali, a jednocześnie w wyniku hydrolizy powstają wodorotlenki metali ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$), które wiążą strącone fosforany metali i inne substancje zawieszane w ściekach, w tym również fosfor związany organicznie.

Najczęściej stosowane do tego celu są:

- wapno w postaci CaO lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
- siarczan glinu,
- chlorek żelaza(III),
- siarczan żelaza(II).

Spektrofotometryczne oznaczanie jonów fosforanowych metodą błękitu fosfomolibdenowego

Do oznaczania fosforanów w wodzie najczęściej stosuje się metodę kolorymetryczną z molibdenianem amonu i chlorkiem cyny (II) jako reduktorem. Jony ortofosforanowe tworzą z molibdenianem amonu (w kwaśnym środowisku) **kwasy fosfomolibdenowe**, który charakteryzuje się żółtym zabarwieniem. W wyniku redukcji tego kwasu powstaje błękit fosfomolibdenowy. Do reakcji redukcji stosuje się hydrazynę, kwas askorbinowy, chlorek cyny(II), siarczan(IV) lub inne reduktory.

W oznaczaniu przeszkadza obecność związków organicznych, krzemionki w postaci jonowej w stężeniu powyżej 25 mg/dm^3 , arsenianów(V), dużych ilości chlorków, azotanów(III), jonów $\text{Fe}(\text{III})$ powyżej 1 mg/dm^3 , jonów $\text{Fe}(\text{II})$ powyżej 100 mg/dm^3 , mętność oraz wyraźna barwa roztworu. Wpływ krzemionki można wyeliminować np. przez rozcieńczenie próbki, a wpływ żelaza można zniwelować przez odpowiednie rozcieńczenie próbki lub dodanie roztworu wersenianu. Zmętnienie usuwa się przez odwirowanie lub przesączenie próbki. Związki organiczne, barwę w zależności od rodzaju oznaczanych fosforanów, eliminuje się na drodze mineralizacji próbki lub przez stosowne rozcieńczenie.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

STUDENCI PRZYNOŚĄ NA ĆWICZENIE WODĘ OPADOWĄ, WODĘ PODZIEMNĄ POBRANĄ ZE STUDNI GŁĘBINOWEJ, WODĘ POWIERZCHNIOWĄ POBRANĄ Z RZEKI, STAWU, JEZIORA – tak aby każda podgrupa miała odpowiednią ilość wody do badań (~ 1L)

2.1. Pomiar pH wody

UWAGA! Czynnikiem wpływającym na wartość mierzonego pH jest temperatura roztworu. Z tego powodu temperatura roztworów buforowych wykorzystywanych do kalibracji i badanych wód nie powinna różnić się więcej niż o 5 °C.

1. Wykonać kalibrację pH-metru z wykorzystaniem wzorcowych roztworów buforowych, przy zmianie roztworu buforowego za każdym razem dokładnie opłukać elektrodę wodą destylowaną i osuszyć
2. Wykonać pomiary odczynu pH badanych wód naturalnych. W tym celu:
 - a. badaną próbkę wody wlać do zlewki
 - b. zanurzyć sondę pH-metru w badanej wodzie i odczytać wartość na skali urządzenia
 - c. pomiar wykonać 3-krotnie, po każdym pomiarze przepłukując elektrodę wodą destylowaną
 - d. za wynik uznać średnią z trzech pomiarów obliczoną z dokładnością do 0,05 pH

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- zlewka o poj. 50 cm³
- pH-metr
- roztwory wzorcowe pH

2.2. Wykonanie oznaczenia przewodnictwa elektrolitycznego wody

Czynniki wpływające na oznaczanie

Temperatura 25 °C jest przyjętą temperaturą odniesienia dla pomiarów przewodności. Pomiar bez kompensacji temperatury wykonuje się dla próbek o temperaturze 25 °C. 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.**

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

Należy okresowo sprawdzać stałą elektrody [1/cm] za pomocą roztworów wzorcowych chlorku potasowego KCl.

1. Przygotować 0,1; 0,01; 0,001 M roztwory KCl
2. Sprawdzić poprawność działania czujnika konduktometrycznego stosując przygotowane roztwory KCl [0,001 M KCl \cong 147 μ S/cm; 0,01 M KCl \cong 1413 μ S/cm; 0,1 M KCl \cong 12,88

mS/cm] (przy zmianie roztworu za każdym razem dokładnie opłukać elektrodę wodą destylowaną i osuszyć)

3. Wykonać pomiary przewodnictwa elektrolitycznego badanych wód naturalnych. W tym celu:
 - a. badaną próbkę wody wlać do zlewki
 - b. zanurzyć sondę konduktometru w badanej wodzie i odczytać wartość na skali urządzenia
 - c. pomiar wykonać 3-krotnie, po każdym pomiarze przepłukując elektrodę wodą destylowaną
 - d. za wynik uznać średnią z trzech pomiarów

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- zlewka o poj. 50 cm³
- konduktometr
- roztwory wzorcowe KCl

2.3. Wykonanie oznaczenia zasadowości wody

2.3.1. Oznaczanie zasadowości mineralnej (wobec fenoloftaleiny (Z_f))

1. Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ wlać 100 cm³ badanej wody i 4 krople fenoloftaleiny (jeżeli do dodaniu fenoloftaleiny nie doszło do zabarwienia próbki należy uznać, że $V_{HCl} = 0$ i $Z_f = 0$ i przejść do oznaczenia 2.3.2)
2. Następnie miareczkować dodając kroplę po kropli 0,05 M HCl aż do odbarwienia próbki
3. Odczytać ilość cm³ roztworu 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki
4. Obliczyć zasadowość mineralną (Z_f [mval dm⁻³]) według poniższego wzoru:

$$Z_f = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl} \times 1000}{V}$$

gdzie:

C_{HCl} – stężenie HCl zużytego do miareczkowania badanej próbki wobec fenoloftaleiny [mol dm⁻³],

V_{HCl} – objętość HCl zużytego do miareczkowania badanej próbki wobec fenoloftaleiny [cm³],

V - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [cm³].

5. Oznaczenie dla każdej wody należy wykonać przynajmniej dwukrotnie (za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch oznaczeń, pomiędzy którymi różnica nie przekracza 0,1 mval dm⁻³).

2.3.2. Oznaczanie zasadowości ogólnej wobec oranżu metyloвого (Z_m)

1. Do próby wody zmiareczkowanej wobec fenoloftaleiny dodać 2-3 krople oranżu metyloвого
2. Następnie miareczkować 0,05 M HCl do pierwszej zmiany zabarwienia ze słomkowożółtego na pomarańczowe (wystąpienie różowego zabarwienia świadczy o przemiareczkowaniu próbki)
3. W celu zwiększenia dokładności oznaczania do 0,1 mval dm⁻³ należy usunąć rozpuszczony w wodzie CO₂. 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, oznaczanie należy uważać za zakończone
4. Odczytać ilość cm³ roztworu 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki
5. Obliczyć zasadowość ogólną (Z_m) według poniższego wzoru:

$$Z_m = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl} \times 1000}{V}$$

gdzie:

C_{HCl} – stężenie HCl zużytego do miareczkowania badanej próbki wobec oranżu metyloвого [mol dm⁻³],

V_{HCl} – objętość HCl zużytego do miareczkowania badanej próbki wobec oranżu metyloвого [cm³],

V - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [cm³].

6. Oznaczenie dla każdej wody należy wykonać przynajmniej dwukrotnie (za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch oznaczeń, pomiędzy którymi różnica nie przekracza 0,1 mval dm⁻³).

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- szklane kolby stożkowe o pojemności 250 cm³ - 2 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm³ - 1 szt.
- biureta - 1 szt.

Odczynniki:

- 0,1% roztwór oranżu metyloвого,
- 1% roztwór fenoloftaleiny w alkoholu etylowym
- 0,05 M roztwór HCl

2.4. Wykonanie oznaczenia twardości wody

1. Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ odmierzyć 100 cm³ badanej wody i dodać 5 cm³ roztworu buforu amonowego, a następnie 1 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksylaminy i 0,1 g czerni eriochromowej T
2. Próbkę miareczkować 0,02 M roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany zabarwienia z różowego na niebieskie
3. Pod koniec miareczkowania roztwór dodawać ostrożnie i po dodaniu każdej kropli energicznie mieszać wodę w kolbce
4. Obliczyć twardość wody (T_w [mval dm⁻³]) wg wzoru:

$$T_w = \frac{V_1 \times 0,04 \times 1000}{V}$$

gdzie:

V_1 – objętość wersenianu dwusodowego użytego do miareczkowania [cm³]

V – objętość badanej próbki [cm³]

0,04 – liczba miligramorównoważników wapnia i magnezu odpowiadająca 1 cm³ 0,02 M roztworu wersenianu dwusodowego

5. Oznaczenie dla każdej wody należy wykonać przynajmniej dwukrotnie
6. Wynik przedstawić w mg CaCO₃ dm⁻³ (1 mval = 50 mg CaCO₃ dm⁻³)

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- szklane kolby stożkowe o pojemności 250 cm³ - 2 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm³ - 1 szt.
- biureta - 1 szt.
- pipety o poj. 1 i 5 cm³

Odczynniki

- 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 destylovaną do kreski i wymieszać)
- czerni erichromowa T
- 1% roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy (NH₂OH × HCl)
- 0,02 M roztwór wersenianu dwusodowego (Na₂EDTA)

2.5. Wykonanie oznaczenia chlorków w wodzie metodą Mohra

1. Ustalić miano roztworu AgNO_3 . W tym celu:
 - a. przygotować roztwór roboczy NaCl ; do kolby miarowej o poj. 1 dm^3 dodać 100 cm^3 roztworu podstawowego NaCl i uzupełnić wodą destylowaną do kreski
 - b. następnie do kolby stożkowej odmierzyć pipetą 10 cm^3 roboczego roztworu NaCl i rozcieńczyć wodą destylowaną do 100 cm^3
 - c. dodać $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu chromianu potasowego 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 poj. 250 cm^3 odmierzyć 100 cm^3 badanej próbki wody
3. Zmierzyć wartość odczynu pH przy pomocy pH-metru. Jeżeli pH nie mieści się w granicach 7 - 9,5 odpowiednio skorygować odczyn próbki przez dodanie $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ lub 1 M NaOH
4. Dodać do próbki $0,5 \text{ cm}^3$ chromianu potasowego
5. Miareczkować roztworem AgNO_3 do zmiany barwy z żółtej na pomarańczową
6. Należy także wykonać miareczkowanie próbki kontrolnej ze 100 cm^3 wody destylowanej i $0,5 \text{ cm}^3$ chromianu potasowego
7. Obliczyć stężenie chlorków w badanej wodzie wg wzoru:

$$\text{Cl}^- = \frac{(V_1 - V_2) \times K \times 1000}{V}$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu AgNO_3 zużyta na miareczkowanie badanej próbki [cm^3]

V_2 – objętość roztworu AgNO_3 zużyta na miareczkowanie próbki kontrolnej [cm^3]

K – miano roztworu AgNO_3

V – objętość próbki użytej do miareczkowania [cm^3]

8. Oznaczenie dla każdej wody należy wykonać przynajmniej dwukrotnie

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- szklane kolby stożkowe o pojemności 250 cm³ - 4 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm³ - 2 szt.
- kolba miarowa o poj. 1 dm³
- biureta
- pipety o poj. 1 i 10 cm³
- pH metr

Odczynniki:

- 1M H₂SO₄
- 1M NaOH
- 10% roztwór chromianu (VI) potasu (K₂CrO₄) w wodzie destylowanej
- azotan (V) srebra AgNO₃ (w kolbie miarowej o poj. 1 dm³ rozpuścić w wodzie 2,3952 g AgNO₃ i uzupełnić wodą do kreski. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu odpowiada około 0,5 mg Cl⁻). roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła.
- roztwór podstawowy NaCl (do mianowania azotanu srebra) - 8,2423 g NaCl (wysuszony w temperaturze 140 °C) rozpuścić w 1 dm³ wody destylowanej w kolbie miarowej

2.6. Oznaczanie fosforu metodą błękitu fosforomolibdenowego

2.6.1. Sporządzanie krzywej wzorcowej (każda podgrupa przygotowuje krzywą samodzielnie)

W tym celu:

1. Przygotować 200 cm³ **roztworu roboczego** o stężeniu $2,5 \times 10^{-3}$ mg P/ cm³ poprzez rozcieńczenie **roztworu podstawowego**
2. Do 7 kolbek miarowych o pojemności 50 cm³ wprowadzić odpowiednio 0,0 (ślepa próba) 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 5,0 i 10 cm³ roztworu roboczego i uzupełnić wodą do kreski.
3. Do każdej kolbki dodać 1 cm³ roztworu molibdenianu (V) amonu oraz ok. 2 krople roztworu chlorku cyny (II).
4. Po upływie 12 minut zmierzyć absorbancję roztworów roboczych przy długości fali $\lambda = 690$ nm, wobec ślepej próby jako odnośnika (tzw. blank).
5. Sporządzić krzywą wzorcową.

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- kolba miarowa o poj. 200 cm³ - 1 szt.
- kolby miarowe o poj. 50 cm³ - 7 szt.
- pipety miarowe o poj. 1 i 10 cm³ - 1 szt.
- gruszki do pipet
- spektrofotometr

Odczynniki:

- roztwór molibdenianu (VI) amonu;

1. rozpuścić 25 g molibdenianu (VI) amonu w 175 cm³ wody destylowanej (roztwór 1),
 2. w kolbie miarowej o poj. 1 l: do 400 cm³ wody destylowanej dodać ostrożnie 280 cm³ stężonego H₂SO₄. Ostudzić, dodać roztwór 1 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski
- roztwór chlorku cyny (II); 2,5 g SnCl₂ × 2H₂O rozpuścić w 100 cm³ gliceryny, ogrzewać roztwór w łaźni wodnej mieszając szklaną bagietką by przyspieszyć rozpuszczanie
- **roztwór podstawowy fosforu (V)** o stęż. 1 mg P/ cm³; rozpuścić w wodzie destylowanej 0,4422 g wodorofosforanu (V) amonu, uprzednio wysuszonego do stałej masy w temp. 110 °C, dodać 0,5 cm³ chloroformu w celu utrwalenia i rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną w kolbie miarowej do obj. 100 cm³.

2.6.2. Usuwanie fosforanów z wody metodą wytrącania

1. Do trzech plastikowych probówek wirówkowych z korkiem (a, b i c) dodać odpowiednio po 0,5 g następujących soli:
 - a. AlCl₃ × 6H₂O,
 - b. FeCl₃ × 6H₂O,
 - c. CaCO₃.
3. Następnie do 3 plastikowych probówek z korkiem (a, b, c) wprowadzić po 10 cm³ otrzymanej od prowadzącego próbki wody*
4. Otrzymane mieszaniny wytrząsać przez 20 min, po czym wstawić do wirówki i wirować 10 min przy szybkości 5000 obr./min.
5. W próbce kontrolnej (*) oraz w roztworach otrzymanych po odwirowaniu osadów (a, b, c) oznaczyć zawartość fosforanów stosując metodę błękitu fosfomolibdenowego opisaną w punkcie 2.6.3.
6. Pomiar absorbancji wykonać 3 razy dla każdego roztworu.
7. Określić (w %) efektywność zastosowania badanych soli do usuwania jonów fosforanowych z roztworów.

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- plastikowe probówki wirówkowe z korkiem o poj. 10 cm³ - 3 szt.
- pipety miarowe 1 i 10 cm³ – 1 szt.
- gruszka do pipet
- spektrofotometr
- wirówka
- metalowe łyżki - 3 szt.

Odczynniki:

- chlorek glinu AlCl₃ × 6H₂O
- chlorek żelaza FeCl₃ × 6H₂O
- węglan wapnia CaCO₃

2.6.3. Oznaczenie fosforu w badanej próbce

1. Do kolbki miarowej o pojemności 50 cm³ wprowadzić 0,5 cm³ badanej próbki wody i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.
2. Następnie dodać 1 cm³ molibdenianu (V) amonu oraz ok. 2 krople chlorku cyny (II).
3. Po 12 minutach zmierzyć absorbancję barwnego roztworu przy długości fali $\lambda = 690$ nm, stosując roztwór ślepej próby jako odnośnik.
4. Obliczyć stężenie fosforu w próbce z wykorzystaniem wcześniej sporządzonej krzywej kalibracyjnej.

Zestaw szkła, sprzętu laboratoryjnego i odczynniki:

- kolby miarowe o poj. 50 cm³ - 4 szt.
- pipety miarowe o poj. 1 cm³ – 4 szt.
- gruszki do pipet
- spektrofotometr

3. LITERATURA

1. Pokojka U. "Przewodnik metodyczny do analizy wód" Wydawnictwo UMK w Toruniu, Toruń 1999
2. Szczepaniak W. "Metody instrumentalne w analizie chemicznej" PWN 2005
3. Gomółka B., Gomółka E., "Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody" Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992
4. Hermanowicz I., Dojlido K., "Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków", Wyd. Arkady, Warszawa 1999
5. Naumczyk J. "Chemia środowiska", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2021

4. SPRAWOZDANIE

1. **Cel ćwiczenia** – opisanie głównego celu ćwiczenia i celów pobocznych (jeżeli występują)
2. **Część metodyczna** w formie mieszczącego się na jednej stronie schematu przedstawiającego najważniejsze etapy wykonanego eksperymentu umożliwiające powtórzenie doświadczenia.
3. **Wyniki/ opracowanie wyników** - zebranie i zamieszczenie wszystkich uzyskanych na ćwiczeniu wyników i wykonywanych obliczeń*
4. **Dyskusja i podsumowanie** - odwołanie do celu ćwiczenia; podsumowanie ćwiczenia; interpretacja uzyskanych wyników doświadczeń w oparciu o posiadaną wiedzę na temat wody; w razie potrzeby odwołanie się do danych literaturowych.
5. **Spis wykorzystanej literatury**

[1] Dane artykułu naukowego np: Cleuvers M (2003) Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicol Lett 142:185–194. doi:

10.1016/S0378-4274(03)00068-7

[2] Informacje ze strony internetowej: adres

WYMAGANIA OGÓLNE:

- tekst powinien być wyjustowany
- strony należy ponumerować
- wszystkie rysunki i tabele powinny zostać podpisane (tabele podpisujemy „nad tabelą”, rysunki „pod rysunkiem”) i powinny występować nawiązania do nich w tekście.
- *zamieścić obliczenia niezbędne do wykonania doświadczenia i opracowania wyników; w sytuacji, gdy wykonuje się kilka obliczeń wg tego samego schematu zamieścić jedno przykładowe obliczenie
- stosować jednostki wszędzie, gdzie jest to wymagane
- sprawozdanie należy oddać w ustalonym terminie

Zagadnienia teoretyczne: jakie są rodzaje wód; jakie są wskaźniki jakości wody; zasadowość (mineralna, ogólna) – definicje, zasada oznaczania, co oznacza gdy: $p=0$, $2p<m$, $2p=m$, $2p>m$, $p=m$; twardość wody, metoda Mohra, źródła i formy fosforu w wodach powierzchniowych, metody usuwania fosforu z wody, metoda błękitu fosforomolibdenowego