



Uniwersytet
Gdański



Monitoring Środowiska



Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie 3

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

Gdańsk, 2024



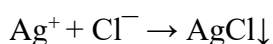
Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

1. Wprowadzenie

1.1. Wykrywanie jonów chlorkowych

Azotan (V) srebra (I) wytrąca z roztworów zawierających jony chlorkowe biały, serowaty osad. Należy jednak pamiętać, iż z roztworów strącają się w postaci osadów sole srebrne również z anionami bromkowymi i jodkowymi. W związku z tym aby potwierdzić obecność jonów Cl^- do wytrąconego osadu dodaje się rozcieńczony amoniak. W rozcieńczonym amoniaku rozpuszcza się tylko i wyłącznie chlorek srebra przechodząc w związek kompleksowy.



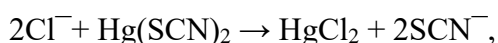
Jodek srebra jest praktycznie nie rozpuszczalny w roztworze amoniaku, natomiast bromek srebra rozpuszcza się w stężonym roztworze amoniaku.

1.2. Oznaczanie chlorków metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem rtęci (II)

Chlorki w wodzie do spożycia pochodzą ze źródeł naturalnych, ścieków przemysłowych i bytowo-gospodarczych, miejskich ścieków opadowych zawierających sól stosowaną do odśnieżania, a także solanek. Głównym źródłem zagrożenia człowieka przez chlorki jest dodatek soli kuchennej do pożywienia. Nadmierne stężenia chlorków w wodzie do picia powodują przyspieszenie tempa korozji w sieci wodociągowej, co może doprowadzić do zwiększenia zawartości metali w dostarczanej wodzie. Najwyższe dopuszczalne stężenie chlorków w wodzie pitnej to 250 mg/l.

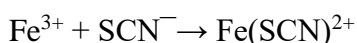
Podstawą stosowanej na ćwiczeniu metody oznaczania chlorków są reakcje:

a) jonu chlorkowego z tiocyjanianem rtęci (II), która zachodzi zgodnie z równaniem:



w której jony chlorkowe reagują z tiocyjanianem rtęci (II) tworząc słabo zdysocjowany chlorek rtęci (II),

b) reakcje uwolnionego anionu tiocyjanianowego z kationem żelaza (III), które zachodzą wg równań:





Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej



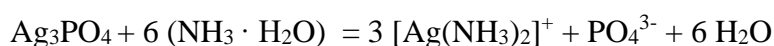
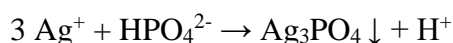
Kation żelaza (III) reaguje z anionem tiocyjanianowym, tworząc krwistoczerwone („smocza krew”) kompleksy o różnej liczbie (1-6) ligandów. Kompleksy te absorbują promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali 480 nm, co jest podstawą ich spektrofotometrycznego oznaczania ilościowego. Zawartość chlorków w wodzie badanej odczytuje się z krzywej kalibracyjnej, wyznaczonej (wyliczonej) na podstawie pomiarów absorbancji roztworów chlorków o znanym stężeniu.

Oznaczanie chlorków metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem rtęci (II) można stosować do próbek wody gruntowej, powierzchniowej, morskiej (po rozcieńczeniu), pitnej, mineralnej, wód leczniczych, wód przemysłowych, ścieków i odcieków.

Metoda spektrofotometrycznego oznaczania chlorków w reakcji z tiocyjanianem rtęci (II) jest metodą czułą i mało wrażliwą na wpływ substancji obcych. Zakłócenia wyników pomiarów mogą powodować jony CN^- , Br i S^{2-} . Jony siarczkowe można usunąć z próbki przez dodanie niewielkiej ilości nadtlenu wodoru. Metodę spektrofotometrycznego oznaczania chlorków w reakcji z tiocyjanianem rtęci (II) można stosować do próbek wody o stężeniu jonów Cl^- od 1 do 250 mg/l.

1.3. Wykrywanie jonów fosforanowych (V)

Z roztworów zawierających jony fosforanowe (V), po dodaniu 0,1M azotanu (V) srebra (I) wytrąca się żółty osad fosforanu (V) srebra (I). Aby potwierdzić obecność jonów fosforanowych (V) do wytrąconego osadu dodaje się rozcieńczony amoniak. Rozpuszczenie się żółtego osadu potwierdza obecność jonów ortofosforanowych (V).



1.4. Oznaczanie fosforanów metodą molibdenianową z chlorkiem cyny (II) jako reduktorem

Związki fosforu obok związków azotu to nutriety, które są główną przyczyną procesu eutrofizacji. W wodach naturalnych i ściekach fosfor występuje w postaci związków mineralnych i organicznych, które mogą występować zarówno w stanie rozpuszczonym jak i w formie zawiesin



Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

i koloidów, a także jako składnik organizmów wodnych. Naturalnym źródłem występowania związków fosforu w wodach są organizmy roślinne i zwierzęce. Antropogenicznym źródłem związków fosforu w wodach powierzchniowych są spływy powierzchniowe z nadmiernie nawożonych pól uprawnych, niedostatecznie oczyszczone ścieki bytowo - gospodarcze i przemysłowe oraz opady atmosferyczne.

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 fosforowódór. 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.

Najwyższe dopuszczalne stężenie fosforanów w wodzie pitnej to 5 mg/l.

Oznaczanie fosforanów metodą molibdenianową polega na reakcji fosforanów w środowisku kwaśnym z molibdenianem amonowym, w wyniku której powstaje kwas fosfomolibdenowy o żółtym zabarwieniu. Następnie, w wyniku redukcji powstałego kwasu chlorkiem cyny (II) otrzymuje się błękit fosfomolibdenowy. Intensywność zabarwienia powstałego błękitu, proporcjonalną do zawartości fosforanów, określa się za pomocą spektrofotometrii przy długości fali 690 nm.



Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

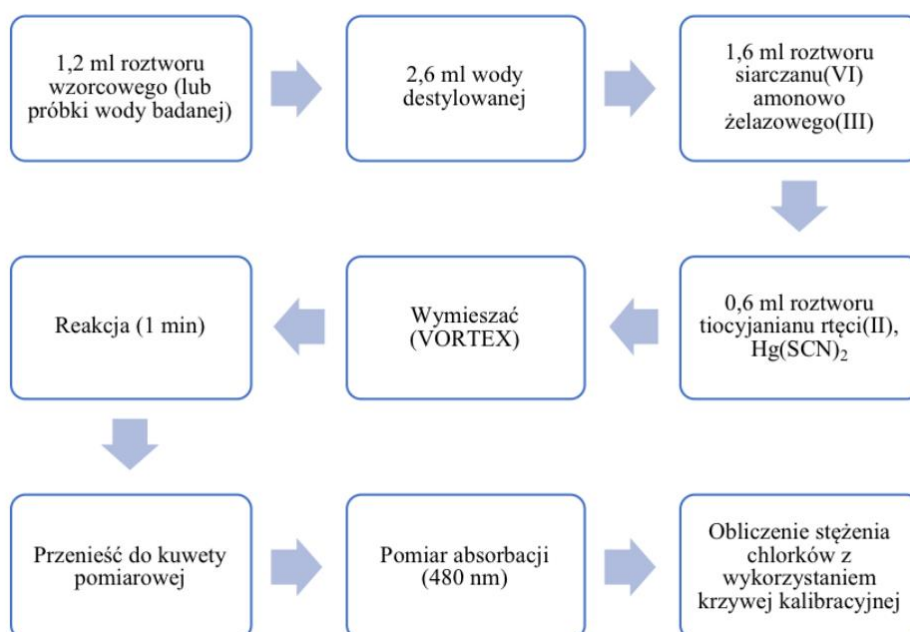
2. Cel ćwiczenia

Wykrycie i oznaczenie chlorków i fosforanów w wodzie morskiej, wodzie rzecznej i wodzie wodociągowej.

3. Wykonanie ćwiczenia

3.1. Analiza ilościowa chlorków

1. Przygotować 250 ml roztworu podstawowego chlorku sodu o stężeniu jonów Cl^- równym 0,5 mg/ml. W tym celu odważyć odpowiednią masę NaCl i rozpuścić w wodzie w kolbie miarowej o objętości 250 ml.
2. Z roztworu podstawowego przygotować roztwory do wykonania krzywej kalibracyjnej o następujących stężeniach jonów Cl^- : 0; 5; 10; 20; 40; 75; 100; 150 i 200 mg/l. W tym celu do kolbek o pojemności 100 ml przenieść odpowiednią objętość roztworu podstawowego i uzupełnić do 100 ml wodą destylowaną. Obliczenia sprawdzić u prowadzącego.
3. Dla wszystkich przygotowanych roztworów oraz badanych próbek (woda morska, woda rzeczna, woda wodociągowa) przeprowadzić reakcję w szklanych naczynkach o objętości 10 ml wg schematu przedstawionego na **Rys. 1**. Pamiętaj o przemywaniu pipety wodą destylowaną pomiędzy pobieraniem roztworów wzorcowych o różnych stężeniach. Pomiary absorbancji rozpocznij od najniższego stężenia, kończąc na próbkach badanych.



Rys. 1 Schemat procedury oznaczania chlorków



Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

4. Uzyskane wyniki absorbancji przedstawić w tabelach, wg przykładu poniżej.

Tabela 1 Wzór tabeli do której należy wpisać wyniki pomiarów dotyczące krzywej kalibracyjnej

Lp.	Objętość roztworu podstawowego [ml]	Stężenie jonów Cl^- [mg/l]	Absorbancja
1		5	
2		10	
3		20	
4		40	
5		75	
6		100	
7		150	
8		200	

Tabela 2 Wzór tabeli do której należy wpisać wyniki pomiarów dotyczące badanych próbek

Lp.	Próbka wody	Absorbancja	Stężenie jonów Cl^- [mg/l]
1	Woda morska		
2	Woda rzeczna		
3	Woda wodociągowa		

3.2. Analiza ilościowa fosforanów

1. Przygotować 200 cm³ roztworu roboczego o stężeniu jonów fosforanowych równym 8 mg/l poprzez rozcieńczenie roztworu podstawowego o stężeniu jonów fosforanowych 3,2 mg/ml (1 mg P/ml).
2. Korzystając z przygotowanego roztworu roboczego należy sporządzić roztwory wzorcowe w kolbach miarowych o objętości 50 ml, w taki sposób by stężenie końcowe fosforanów (V) wynosiło: 3,2 mg/l; 2,4 mg/l; 1,6 mg/l; 0,8 mg/l; 0,56 mg/l; 0,24 mg/l; 0,08 mg/l; 0 mg/l. Obliczenia sprawdzić u prowadzącego. Przed przystąpieniem do przygotowywania roztworów wzorcowych każdą kolbkę miarową obmyć rozcieńczonym kwasem solnym (0,01M).



Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

- Do trzech kolejnych kolb miarowych dodać 50 ml próbki (woda morska, woda rzeczna, woda wodociągowa).
- Do każdej kolbki dodać 1 cm³ roztworu molibdenianu (V) amonu. Następnie należy **ostrożnie** dodać za pomocą strzykawki z tworzywa sztucznego dokładnie 2 krople roztworu chlorku cyny (II).
- Po upływie 12 minut zmierzyć absorbancję roztworów roboczych przy długości fali $\lambda = 690$ nm, wobec ślepej próby jako odnośnika (tzw. blank sample).
- Uzyskane wyniki absorbancji przedstawić w tabelach, wg przykładu poniżej.

Tabela 3 Wzór tabeli do której należy wpisać wyniki pomiarów dotyczące krzywej kalibracyjnej

Lp.	Objętość roztworu roboczego [ml]	Stężenie jonów HPO ₄ ²⁻ [mg/l]	Absorbancja
1		0,08	
2		0,24	
3		0,56	
4		0,8	
5		1,6	
6		2,4	
7		3,2	

Tabela 2 Wzór tabeli do której należy wpisać wyniki pomiarów dotyczące badanych próbek

Lp.	Próbka wody	Absorbancja	Stężenie jonów HPO ₄ ²⁻ [mg/l]
1	Woda morska		
2	Woda rzeczna		
3	Woda wodociągowa		



Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

4. Wykonanie sprawozdania

Sprawozdanie powinno składać się z następujących części:

- cel ćwiczenia,
- schemat doświadczenia,
- otrzymane wyniki,
- obliczenia,
- wnioski,
- spis wykorzystanej literatury.

Wykreślić krzywą kalibracyjną i obliczyć stężenia chlorków i fosforanów w badanych próbkach. Omówić wyniki, w tym: dokładność uzyskanej krzywej kalibracyjnej, parametr R^2 . Porównać stężenie chlorków i fosforanów w badanych wodach z normami prawnymi.

5. Zakres wymaganych wiadomości:

- nieorganiczne zanieczyszczenia wody i ich pochodzenie ze szczególnym uwzględnieniem chlorków i fosforanów¹,
- zadania rachunkowe z opracowania „Monitoring środowiska – obliczenia”,
- zasada oznaczania chlorków i fosforanów metodą spektrofotometryczną,
- dopuszczalne zawartości fosforanów (fosforu) i chlorków w wodzie pitnej^{1,2},
- krzywa kalibracyjna,
- SPEKTROFOTOMETRIA: podstawy spektrofotometrycznego oznaczania substancji (absorpcja promieniowania elektromagnetycznego, absorbancja, transmitancja, prawo Lamberta-Beera, budowa fotometru, metody pośrednia i bezpośrednia spektrofotometrycznego oznaczania substancji).

Literatura

¹Skorzystać należy z opracowania „Monitoring jakości wody” oraz ze skryptu „Monitoring i Analityka zanieczyszczeń w środowisku” i „Techniki separacyjne – rozdział 1.8.1. Metoda krzywej kalibracyjnej”.

Informacje dotyczące technik spektrofotometrycznych znajdują się w książkach:

1. Szczepaniak W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej. W-wa, PWN, 1996.
2. Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna. W-wa, PWN, 1976. tom 3.
3. Ewing G. W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej. W-wa, PWN, 1980



Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych
i wodzie pitnej

Źródła zewnętrzne

²Linki do wyników pomiarów jakości wody pitnej dla Gdańska:

<https://www.gdanskiewodociagi.pl/StrefaKlienta/Jakosc.aspx>

³Podstawy prawne państwowego monitoringu wód:

<https://wody.gios.gov.pl/pjwp/publications/PPPMW>

⁴Raporty GIOŚ o stanie środowiska:

<https://www.gios.gov.pl/pl/stan-srodowiska/raporty-o-stanie-srodowiska>

Normy prawne:

1. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych
2. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 13 lipca 2021 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych
3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.



Monitoring Środowiska

Oznaczanie chlorków i fosforanów w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej

Niezbędne szkło i odczynniki:

- woda morska zawierająca jony chlorkowe,
- woda rzeczna zawierająca jony fosforanowe (V),
- NaCl,
- roztwór podstawowy jonów fosforanowych (V) o stężeniu 3,2 mg/ml (1 mg P/ml),
- 0,01M HCl (do przemywania kolb),
- roztwór molibdenianu (V) amonu,
- roztwór chlorku cyny (II),
- roztwór siarczanu (VI) amonowo żelazowego (II),
- roztwór tiocyjanianu rtęci (II),
- 25 x szklane probówki lub naczynka o objętości 10 ml,
- szklana pipeta 5 ml,
- 2 x szklana pipeta 2 ml,
- 2 x szklana pipeta 1 ml,
- szklana pipeta 10 ml,
- kolba miarowa 250 ml; 200 ml
- 14 x kolba miarowa 100 ml,
- cylinder miarowy 10 ml; 25 ml; 50 ml
- tryskawka z wodą destylowaną
- 13 szklanych naczyniek 10 ml
- 11 x kolba miarowa 50 ml
- 3 x strzykawka z tworzywa sztucznego
- 6 x szklane probówki lub naczynka o objętości 20 ml
- łyżka.