



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 10

**OZNACZANIE WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNYCH WÓD**

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2016

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/ (K_2PtCl_6) z dodatkiem 0,5 mg kobaltu w postaci chlorku kobaltu II ($CoCl_2 \times 6H_2O$).

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.

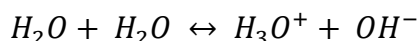
Skalę intensywności zapachu przedstawiono w Tabeli 1. Zapach gnilny świadczy o zanieczyszczeniu wody i nawet woda o bardzo słabym zapachu gnilnym nie nadaje się do picia. Woda czerpana z wodociągów może mieć tylko zapach roślinny i nie może przekraczać 3-ego stopnia w skali intensywności zapachu.

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).

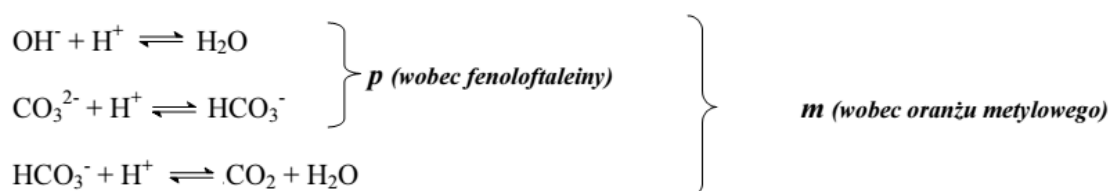
Tabela 2. Zestawienie wskaźników wykorzystywanych w pomiarze pH metodą kolorymetryczną

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 metylova	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
Fenoloftaleina	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 metylowego. 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:

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

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^- .

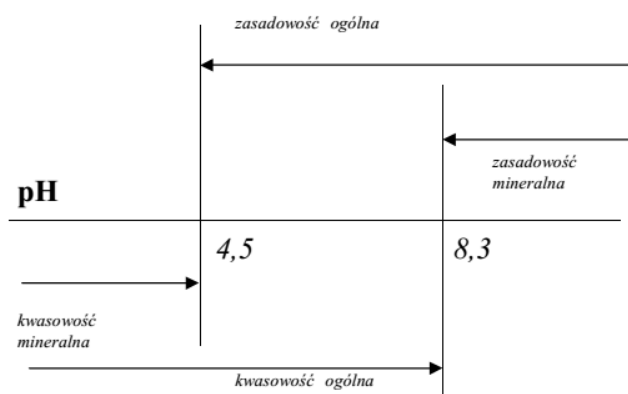
1.5. Kwasowość wody

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_{wNMg}	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. Przewodnictwo elektrolityczne

Przewodnictwo elektrolityczne jest miarą zdolności roztworu wodnego do przewodzenia prądu elektrycznego. Przepływ prądu przez elektrolit polega na wędrówce w polu elektrycznym jonów obydwu znaków, a zatem przewodnictwo roztworu zależy od stężenia i ruchliwości jonów. Szybkość poruszania się jonów zależy od spadku potencjału elektrycznego przeliczonego na jednostkę odległości między elektrodami (gradient potencjału), sił wzajemnego oddziaływania elektrycznego jonów, mas i średnic jonów, stopnia ich solwatacji oraz od temperatury i lepkości cieczy.

Przepływ prądu przez roztwory elektrolitów podlega prawu Ohma, zgodnie z którym natężenie prądu jest wprost proporcjonalne do przyłożonego napięcia U , a odwrotnie proporcjonalne do oporu R , jaki roztwór stawia prądowi. Opór przewodnika R [Ω] zależy od jego długości l , przekroju s i rodzaju materiału, z którego wykonano przewodnik:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

gdzie:

l – długość przewodnika

A – powierzchnia przekroju przewodnika

ρ [$\Omega \times \text{cm}$] - jest oporem właściwym charakterystycznym dla danego materiału. Jest to opór, jaki stawia prądowi przewodnik o długości $l = 1 \text{ cm}$ i przekroju $A = 1 \text{ cm}^2$

Dla elektrolitów zwykle stosuje się przewodnictwo elektrolityczne G :

$$G = \frac{1}{R}$$

Jednostką przewodnictwa jest simens:

$$S = \Omega^{-1}$$

Odwrotność oporu właściwego nazywamy przewodnictwem właściwym κ [$S \times \text{cm}^{-1}$].

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

Jest to przewodność słupka elektrolitu o długości 1 cm i przekroju 1 cm^2 . Stosunek l/A nazywa się stałą naczynka elektrolitycznego lub pojemnością oporową naczynka k [cm^{-1}].

$$k = \frac{l}{A}$$

$$\kappa = \frac{1}{R} \times k$$

Zależność między przewodnictwem elektrolitycznym a przewodnictwem właściwym jest następująca:

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

Przewodnictwo molowe (Λ [$\text{S} \times \text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$]) umożliwia porównanie przewodności różnych elektrolitów.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000,$$

gdzie: c – oznacza stężenie molowe, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Przewodność molowa związku zależy od jego stężenia i wzrasta wraz z rozcieńczeniem roztworu do wielkości stałej zwanej graniczną przewodnością molową (Λ^0). Według prawa Kohlrauscha graniczne przewodnictwo molowe danego elektrolitu jest równe sumie granicznych przewodnictw jonowych λ^0 (kationu i anionu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim).

$$\Lambda_{\text{AB}}^0 = \lambda_{\text{A}^+}^0 + \lambda_{\text{B}^-}^0$$

W przypadku roztworów stężonych, słabe elektrolity nie są całkowicie zdysocjowane, a w mocnych elektrolitach, które są zdysocjowane, występują oddziaływania międzyjonowe zmniejszające przewodnictwo, ze względu na tworzenie się solwatowanych par jonowych, które nie uczestniczą w przewodnictwie.

Wody naturalne, jak woda do picia, wody powierzchniowe, mają przewodnictwo w zakresie około 100 – 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

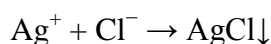
1.8. Chlorki w wodzie

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

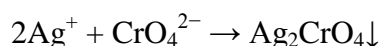
chlorkowych oraz ze ścieków gospodarczych lub przemysłowych, odprowadzanych do zbiorników wód naturalnych. W razie zanieczyszczenia wody ściekami, oprócz podwyższonej zawartości jonów Cl^- obserwuje się też wzrost stężenia związków azotowych, utlenialności i zwiększoną ilość bakterii. Według wymagań 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

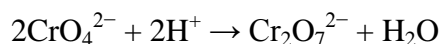
Zasadą metody Mohra jest reakcja wytrącania z roztworu zawierającego jony Cl^- osadu AgCl za pomocą roztworu AgNO_3 o dokładnie znanym stężeniu wobec roztworu K_2CrO_4 jako wskaźnika:



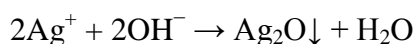
Po wytrąceniu całej ilości jonów Cl^- , nadmiar roztworu AgNO_3 wytrąca chromian srebra, którego czerwono-brunatne zabarwienie wskazuje na koniec miareczkowania:



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 przesuwana się 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.

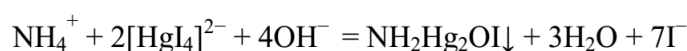
Metodę Mohra stosuje się wyłącznie do oznaczania chloru w postaci chlorków. Chlorany(V), chlorany(VII) i większość organicznych związków chloru nie reaguje w tych warunkach z azotanem srebra.

1.9. Amoniak w wodzie

Amoniak bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, a w wyniku reakcji z cząsteczkami wody tworzą się jony amonowe NH_4^+ . Forma występowania amoniaku zależy od pH wody. Praktycznie w wodach naturalnych tj. o pH ok 7,0 - 99,8 % amoniaku występuje w formie rozpuszczonej, a zaledwie 0,2 % w formie gazowej (który może być usunięty poprzez odgazowanie). Przy pH ok 9,0 - 15 % amoniaku występuje w formie gazowej. Zawartość jonów amonowych i amoniaku w wodzie jest jednym ze wskaźników określających zanieczyszczenie wody, a obecność amoniaku w wodzie zmienia jej smak i zapach. Azot amonowy występujący w wodach powierzchniowych pochodzi z biochemicznego rozkładu roślinnej i zwierzęcej materii organicznej. Antropogenicznym jego źródłem są zrzuty ścieków komunalnych lub przemysłowych (np. z koksowni). W wodach silnie zanieczyszczonych amoniak pochodzi także z biochemicznego procesu redukcji azotanów. W wodach podziemnych również może występować amoniak, na skutek redukcji azotanów i azotynów przez związki redukujące, jak siarkowodor czy piryt (właściwie żelazo). Amoniak jest związkiem niepożądanym w wodach użytkowych, gdyż utrudnia jej chlorowanie i zwiększa korozję rur. Stężenie amoniaku w ściekach miejskich może dochodzić do kilkudziesięciu mg N/L, w wodach powierzchniowych wynosi do kilku mg/L, a w wodzie podziemnej zazwyczaj w ilościach 0,5 - 1,0 mg/L. Zawartość amoniaku w wodach powierzchniowych wykazuje duże wahania w ciągu roku, jest niższa latem, natomiast wyższa zimą.

Metoda Nesslera zalecana jest do oznaczania jonów amonowych w wodach powierzchniowych, wodzie do picia i ściekach przemysłowych. W oznaczeniu przeszkadzają m.in. związki nadające wodzie twardość (wapń i magnez), żelazo i siarczki. Metoda Nesslera nie nadaje się do badania wody morskiej. Metoda bezpośredniej nessleryzacji polega na reakcji amoniaku z odczynnikiem Nesslera (tetrajodortęcian(II) potasu $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) w środowisku silnie alkalicznym tworząc bezpostaciowy, czerwono brunatny osad. W przypadku małych ilości jonów NH_4^+ obserwuje się jedynie żółto-pomarańczowe (żółto-brązowe) zabarwienie roztworu, a intensywność tej barwy jest proporcjonalna do stężenia jonów amonowych w analizowanym roztworze.

Reakcja ta jest bardzo czuła i specyficzna dla jonów NH_4^+ :



Oznaczanie jonów NH_4^+ należy prowadzić w roztworze o pH alkalicznym lub obojętnym, gdyż w obecności kwasów następuje rozkład $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ do HgI_2 .

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

STUDENCI PRZYNOSZĄ NA ĆWICZENIE WODĘ OPADOWĄ, WODĘ PODZIEMNĄ POBRANĄ ZE STUDNI GŁĘBINOWEJ, WODĘ POWIERZCHNIOWĄ POBRANĄ Z RZEKI, STAWU, JEZIORA – tak aby każda grupa miała odpowiednią ilość wody do badań

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 $5\text{ }^\circ\text{C}$.

1. Włączyć pH-metr i wykonać kalibrację 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 cm^3
- pH-metr
- roztwory wzorcowe pH

2.2. Wykonanie oznaczenia przewodnictwa elektrolitycznego wody

Czynniki wpływające na oznaczanie

Temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$ jest przyjętą temperaturą odniesienia dla pomiarów przewodności. Pomiar bez kompensacji temperatury wykonuje się dla próbek o temperaturze $25\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$. **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. Włączyć konduktometr i 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
- KCl

2.3. Wykonanie oznaczenia zasadowości wody

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

1. Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ wlać 100 cm³ badanej wody i 4 krople fenoloftaleiny
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 [cm^3].

5. Oznaczenie dla każdej wody należy wykonać przynajmniej dwukrotnie (za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch oznaczeń, pomiędzy którymi różnica nie przekracza $0,1 \text{ mval dm}^{-3}$).

B. Oznaczanie zasadowości ogólnej wobec oranżu metylowego (Z_m)

1. **Do próby wody zmiareczkowanej wobec fenolftaleiny** 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. W celu zwiększenia dokładności oznaczania do $0,1 \text{ mval dm}^{-3}$ należy usunąć rozpuszczony w wodzie CO_2 . W tym celu miareczkowaną próbkę należy ogrzać do wrzenia, a następnie szybko oziębic. Jeżeli powróci słomkowożółte zabarwienie, trzeba próbkę domiareczkować $0,05 \text{ M HCl}$ do uzyskania pomarańczowej barwy, a jeżeli zabarwienie pozostanie pomarańczowe, oznaczanie należy uważać za zakończone
4. Odczytać ilość cm^3 roztworu $0,05 \text{ M HCl}$ zużytego na zmiareczkowanie próbki
5. Obliczyć zasadowość ogólną (Z_m) według poniższego wzoru:

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

gdzie:

C_{HCl} – stężenie HCl zużytego do miareczkowania badanej próbki wobec oranżu metylowego [mol dm^{-3}],

V_{HCl} – objętość HCl zużytego do miareczkowania badanej próbki wobec oranżu metylowego [cm^3],

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

6. Oznaczenie dla każdej wody należy wykonać przynajmniej dwukrotnie (za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch oznaczeń, pomiędzy którymi różnica nie przekracza $0,1 \text{ mval dm}^{-3}$).

Odczynniki, szkło i sprzęt laboratoryjny:

- szklane kolby stożkowe o pojemności 250 cm³ - 2 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm³ - 1 szt.
- biureta - 1 szt.
- 0,1% roztwór oranżu metylowego,
- 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)

Odczynniki, szkło i sprzęt laboratoryjny:

- 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
- 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)

- czerń erichromowa T
- 1% roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy ($\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$)
- 0,02 M roztwór wersenianu dwusodowego (Na_2EDTA)

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 miareczkowanie [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 1M H_2SO_4 lub 1M 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

Odczynniki, szkło i sprzęt laboratoryjny:

- szklane kolby stożkowe o pojemności 250 cm^3 - 4 szt.
- cylindry miarowe o poj. 100 cm^3 - 1 szt.
- kolby miarowe o poj. 1 dm^3
- biureta
- pipety o poj. 1 i 10 cm^3
- pH metr
- $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
- 1 M 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 $0,5 \text{ mg Cl}^-$). roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła.
- roztwór podstawowy NaCl (do mianowania azotanu srebra) - $8,2423 \text{ g NaCl}$ (wysuszony w temperaturze $140 \text{ }^\circ\text{C}$) rozpuścić w 1 dm^3 wody destylowanej w kolbie miarowej

2.6. Wykonanie oznaczenia zawartości azotu amonowego w wodzie metodą Nesslera

Metodę stosuje się do oznaczania azotu amonowego w wodzie w zakresie stężeń $0,04\text{-}3,0 \text{ mg/L}$.

1. z roztworu podstawowego chlorku amonowego przygotować roztwór wzorcowy roboczy o stężeniu $0,01 \text{ mg N-NH}_4 \text{ cm}^{-3}$
2. Do siedmiu cylindrów Nesslera odmierzyć kolejno: 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 i 15,0 ml 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; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10 i 0,15 mg
3. Do każdego cylindra dodać po 1 ml roztworu winianu sodowo-potasowego i wymieszać
4. Następnie dodawać po 1 ml odczynnika Nesslera w takich odstępach czasu, aby pomiar każdego wzorca był wykonany dokładnie po 10 minutach od chwili jego dodania. Zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali 400 nm w kuwecie 1 cm . Jako odnośnik stosować wodę destylowaną
5. Wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartości azotu amonowego wyrażone w mg N-NH_4 , na osi rzędnych zmierzone wartości absorbancji
6. Do trzech cylindrów Nesslera o pojemności 50 ml odmierzyć po 50 ml 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)
7. Następnie dodać 1 ml roztworu winianu sodowo-potasowego, wymieszać, dodać 1 ml odczynnika Nesslera i powtórnie wymieszać
 8. Po upływie 10 minut zmierzyć absorbancję badanych roztworów przy długości fali 400 nm w kuwecie 1 cm
 9. Zawartość azotu amonowego w próbce odczytać z odpowiedniej krzywej wzorcowej
 10. Zawartość azotu amonowego $N-NH_4$ [mg/L] obliczyć według wzoru:

$$N - NH_4 = \frac{\alpha \times 1000}{V}$$

gdzie:

α - zawartość azotu amonowego $N-NH_4$ w badanej próbce odczytana z krzywej wzorcowej [mg],

V - objętość próbki wody pobranej do oznaczania [cm^3]

Odczynniki, szkło i sprzęt laboratoryjny:

- cylindry Nesslera o poj. 50 cm^3
- pipety o poj. 1, 5, 10 i 25 cm^3
- spektrofotometr
- odczynnik Nesslera
- roztwór winianu sodowo-potasowego
- roztwór podstawowy chlorku amonowego o stężeniu $1\text{ mg } N-NH_4\text{ cm}^{-3}$

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