

PRACOWNIA nr 5

WSTĘP DO ANALIZY MIARECZKOWEJ. KOMPLEKSOMETRIA.

CHEMIA SANITARNA.

Zagadnienia do kartkówki:

1. Podstawy analizy miareczkowej, PK i PR miareczkowania, miareczkowanie bezpośrednie, odwrotne, pośrednie.
2. Kompleksy – budowa, nazewnictwo, stała trwałości i stała nietrwałości; pojęcia: ligand, jon centralny, liczba koordynacyjna; obliczanie liczby koordynacyjnej.
3. Kompleksometria, kompleksometria, wskaźniki kompleksometryczne.
4. Twardość wody - definicja, źródła twardości, rodzaje twardości, jednostki twardości.
5. Metody usuwania twardości wody - reakcje ilustrujące każdą metodę.
6. Metoda wersenianowa oznaczania twardości wody.

Analiza objętościowa (miareczkowa) polega na ilościowym oznaczaniu substancji (**analitu**) na podstawie dokładnego pomiaru objętości roztworu dodawanego odczynnika miareczkującego (**titranta**) o ściśle określonym stężeniu (**mianie**), odmierzanego za pomocą biurety, reagującego ilościowo z analitem. Roztwór titranta dodaje się z biurety stopniowo, małymi porcjami (miarami), stąd nazwa – analiza miareczkowa.

Operacja dodawania titranta z biurety do naczynia zawierającego miareczkowany roztwór nazywa się **miareczkowaniem**. Natomiast roztwór titranta o znanym stężeniu nosi nazwę **roztworu mianowanego**.

Metodami miareczkowymi w zależności od stężenia titranta i wielkości stosowanej biurety, można oznaczyć zawartość oznaczanych substancji w zakresie 10^{-3} - 10^{-1} .

Ze względu na typ reakcji zachodzącej podczas miareczkowania, pomiędzy oznaczaną substancją a roztworem titranta, metody miareczkowe zostały podzielone na cztery grupy:

- **kompleksometrię** – opartą na tworzeniu rozpuszczalnych, słabo zdysocjowanych związków kompleksowych; najważniejszym jej działem jest **kompleksometria**, w której titrantami są roztwory kompleksonów tworzących z metalami kompleksy chelatowe,
- miareczkowanie strąceniowe – oparte na reakcjach wytrącania trudno rozpuszczalnych osadów jonów titranta i substancji oznaczanej,
- **alkacymetrię** – opartą na reakcjach zobojętnienia (kwas – zasada) i obejmuje dwa działy: **alkalimetrię** (oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem zasady oraz **acydymetrię** (oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu),
- **redoksymetrię** – opiera się na reakcjach utlenienia i redukcji; obejmuje dwa działy: **oksydymetrię** (oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanymi roztworami utleniaczy) i **reduktometrię** (oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanymi roztworami reduktorów).

W analizie miareczkowej stosuje się przede wszystkim środowisko wodne. Można także wykorzystać metody miareczkowe do oznaczeń w środowiskach niewodnych lub mieszanych.

Punkt miareczkowania, w którym oznaczany składnik przereagował ilościowo i stechiometrycznie z titrantem nosi nazwę **punktu równoważnikowego (PR) miareczkowania**. Miareczkowanie uznaje się praktycznie za zakończone po osiągnięciu punktu końcowego (PK), określanego na podstawie widocznych zmian zachodzących w roztworze miareczkowanym (pojawienie się zabarwienia lub jego zmiana). PK powinien znajdować się jak najbliżej PR. Różnica objętości titranta pomiędzy PR a PK nazywa się błędem systematycznym miareczkowania.

Ze względu na sposób prowadzenia miareczkowania wyróżnia się miareczkowanie bezpośrednie i pośrednie. **Miareczkowanie bezpośrednie** polega na tym, że oznaczana substancja reaguje bezpośrednio – stechiometrycznie i szybko z dodawanym titrantem. W tym miareczkowaniu używa się tylko jednego roztworu mianowanego. Natomiast **miareczkowanie pośrednie** polega na dobraniu takiej substancji trzeciej, która reagując stechiometrycznie i ilościowo z oznaczanym składnikiem tworzy nowy związek, reagujący następnie stechiometrycznie z titrantem. Szczególnym rodzajem miareczkowania pośredniego jest **miareczkowanie odwrotne** – polega ono na tym, że do badanego roztworu dodaje się odmierzoną ilość roztworu titranta I i w nadmiarze, a następnie nadmiar tego odczynnika odmiareczkuje się innym odpowiednio dobranym roztworem titranta II. Potrzebne są więc dwa roztwory mianowane. Taki typ miareczkowania stosuje się w przypadku gdy reakcja przebiega wolno lub gdy trudno jest dobrać odpowiedni wskaźnik do miareczkowania bezpośredniego.

Technika pipetowania roztworów

Suchą od zewnątrz pipetę zanurza się w cieczy na taką głębokość, aby podczas pobierania roztworu nie zassać powietrza. Następnie pobiera się roztwór trzymając pionowo pipetę. Po ustaleniu się dolnego menisku na wysokości kreski na szyjce pipety (oko powinno być na wysokości kreski) dotyka się końcem pipety suchego pomocniczego naczynia szklanego w celu usunięcia zwisającej kropli i przenosi pipetę nad przygotowane naczynie. Trzymając pionowo pipetę opróżnia się jej zawartość do nachylonego naczynia. Końcówka pipety powinna dotykać ściankę naczynia. Nie wolno wydmuchiwać ani wytrząsać pozostałości roztworu z pipety. Nie powinno się również dotykać końcem pipety cieczy znajdującej się w naczyniu.

Technika miareczkowania

Dokładnie umytą biuretę, tak aby woda spływała z niej równomiernie nie pozostawiając kropeł, przepłukuje się 2 – 3 krotnie niewielkimi ilościami roztworu mianowanego i umieszcza się w statywie. Do biurety wlewa się bezpośrednio z butelki roztwór mianowany powyżej kreski zerowej. Następnie należy usunąć z końcówki biurety powietrze, odkręcając kran tak, aby z biurety wypłynął mocny strumień titranta. Pozostawione w biurecie powietrze może być przyczyną dużych błędów podczas miareczkowania. Jeżeli na końcówce biurety pozostanie jeszcze kropla roztworu, należy ją usunąć przez dotknięcie do suchej ściany zlewki. Następnie pod biuretę podstawia się naczynie (najczęściej kolba stożkowa) z miareczkowanym roztworem. Palcami lewej ręki otwiera się kurek biurety a prawą ręką trzyma się kolbę stożkową jednocześnie mieszając ruchem wirowym zawartość kolby. Roztwór mianowany spuszcza się ostrożnie z biurety, a w miarę zbliżania się do PK miareczkowania coraz wolniej, dozując go kropla po kropli. Ostatnią kroplę zbiera się poprzez dotknięcie wewnętrzną powierzchnią kolby, którą następnie spłukuje się wodą z tryskawki.



Poziom roztworu w biurecie po zakończeniu miareczkowania należy odczytywać zawsze po upływie stałego czasu od początku miareczkowania, np. 1 – 2 minuty, aby zmniejszyć błąd sływu. Całość miareczkowania należy przeprowadzić przy jednorazowym napełnieniu biurety. Ponowne napełnianie biurety w trakcie miareczkowania zmniejsza dokładność oznaczenia. Każde miareczkowanie należy rozpoczynać od poziomu zerowego. Unika się w ten sposób pomyłek w odczytach objętości. Miareczkowanie badanego roztworu należy wykonać 2 – 3 krotnie, a otrzymane wyniki nie powinny różnić się o więcej niż 0,05 – 0,15 ml. Po skończonym miareczkowaniu dopełnia się biuretę roztworem titranta i nakrywa czystą, suchą probówką. Biureta powinna być stale napełniona mianowanym roztworem lub wodą destylowaną. W razie niepewności czy PK miareczkowania został już osiągnięty należy odczytać i zapisać poziom roztworu w biurecie, a następnie dodać jeszcze jedną kroplę titranta i obserwować czy nastąpiła zmiana barwy. Miareczkowanie należy prowadzić w miejscu dobrze oświetlonym, lecz zabezpieczonym przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych. Po naczyniem z miareczkowanym roztworem należy umieścić arkusz białego papieru, bibułę do sączenia lub płytkę porcelanową, co ułatwia obserwowanie barwy roztworu. W miarę możliwości należy miareczkować przy świetle dziennym.

Związki kompleksowe są grupą związków złożoną z rdzenia (atomu centralnego) i ligandów - przykoordynowanych przez atom centralny jonów lub cząsteczek elektroobojętnych. Atomem centralnym jest zazwyczaj atom lub jon os strukturze elektronowej umożliwiającej przyjęcie par elektronowych i utworzenie wiązania koordynacyjnego, czyli jest akceptorem elektronów. Ligandy natomiast pełnią rolę donorów elektronów.

Rodzaje kompleksów:

a) ze względu na rodzaj ligandów wyróżnia się kompleksy:

- proste – kompleksy utworzone z ligandów jednofunkcyjnych, czyli takich, które zajmują w wewnętrznej sferze koordynacyjnej atomu centralnego tylko jedno miejsce, np. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, rozpuszczają się w wodzie
- chelatowe – kompleksy utworzone z ligandów wielofunkcyjnych, czyli takich, które zajmują w wewnętrznej sferze koordynacyjnej atomu centralnego dwa lub więcej miejsc, rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych np. tetrachlorek węgla

b) ze względu na ilość atomów centralnych wyróżnia się kompleksy:

- jednordzeniowe – takie, które zawierają jeden atom centralny
- wielordzeniowe – takie, które zawierają dwa lub więcej atomów centralnych

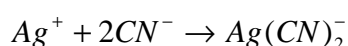
c) ze względu na szybkość tworzenia się i dysocjowania kompleksów wyróżnia się kompleksy:

- labilne – czyli takie, w których równowaga pomiędzy składnikami kompleksów a utworzonym kompleksem ustala się bardzo szybko, np. kompleksy niklu (II) z jonem cyjankowym
- bierne – czyli, takie w których ustalanie to przebiega bardzo wolno i stan równowagi zostaje osiągnięty nieraz w ciągu wielu godzin, np. kompleksy chromu (III) z EDTA.

Liczba jednopozycyjnych ligandów przyłączonych do jonu centralnego nosi nazwę **liczby koordynacyjnej (LK)**.

Trwałość związków kompleksowych opisują wielkości: stała trwałości i stała nietrwałości.

- **stała trwałości β** – stała równowagi tworzenia związku kompleksowego wyrażająca się stosunkiem stężenia kompleksu do iloczynu stężeń jonów tworzących dany kompleks w stanie równowagi, np. dla reakcji:



$$\beta = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2}$$

- **stała nietrwałości K** – stała równowagi reakcji przeciwnej czyli reakcji dysocjacji kompleksu:

$$K = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]}$$

Kompleksy trwałe posiadają dużą wartość stałej trwałości (powyżej 10^{-7}) oraz małą wartość stałej nietrwałości.

Wskaźniki w analizie miareczkowej są substancjami, które ułatwiają obserwację zmian fizycznych roztworu w pobliżu PR, a tym samym określenia PK. Typowe efekty użycia wskaźnika polegają na pojawieniu się, zmianie lub zaniku barwy, zmętnienia. Substancja będąca wskaźnikiem zawiera zazwyczaj układ nienasycony – grupę chromoforową decydującą o barwie wskaźnika, np. grupa azowa. Dodatkowo obecność w cząsteczce wskaźnika pewnych grup pogłębia intensywność barwy, np. $-OH^-$, $-NH_2$, $-NR_2$. Takie podstawniki noszą nazwę grup auksochromowych.

Wskaźniki kompleksometryczne

Do wyznaczania PK w miareczkowaniu kompleksometrycznym najczęściej używa się **metalowskaźników**. W niektórych miareczkowaniach kompleksometrycznych używa się także **wskaźników redoks**. Metalowskaźniki to związki organiczne, które podczas miareczkowania tworzą z oznaczanym kationem metalu barwny kompleks o warunkowej stałej trwałości niższej od stałej trwałości oznaczanego kationu z titrantem. Po dodaniu do miareczkowanego roztworu wskaźnika tworzy on z oznaczanym kationem metalu barwny kompleks. Wprowadzany podczas miareczkowania roztwór kompleksonu (titranta), w PK wypiera całkowicie kationy metalu z mniej trwałego kompleksu metal- wskaźnik tworząc trwalszy kompleks metal-titrant, w tym momencie roztwór przyjmuje zabarwienie wolnego wskaźnika.

Metalowskazańniki można podzielić na trzy grupy

- **grupa I** - są to związki praktycznie bezbarwne, np. kwas salicylowy czy jodek potasu lub tiomocznik. Związki te reagują z kationami tworząc barwne kompleksy, np. kwas salicylowy reagując z jonami żelaza (III) tworzy kompleksy, których barwa zależy od pH; w środowisku bardzo kwaśnym powstaje fioletowy kompleks, przy pH 4 pomarańczowoczerwony, a przy pH=9 jasnożółty
- **grupa II** - są to związki które reagując z kationem powodują zmętnienie, np. kwas szczawiowy dla jonów wapnia, lub tworzą zabarwione, nierozpuszczalne lub koloidalne laki (np. galocyjanina dla galu)
- **grupa III** - czyli tzw. wskaźniki metalochromowe, są to barwniki organiczne zdolne do tworzenia kompleksów z metalami, przy czym reakcji towarzyszy zmiana zabarwienia, np.: mureksyd, czerń eriochromowa T, kalces.

W przypadku wskaźników redoks stosowanych w miareczkowaniu kompleksometrycznym ich zasada działania polega na zmianie stężenia formy utlenionej bądź zredukowanej danego układu redoks obecnego w miareczkowanym roztworze w wyniku związania jednej z tych form w trwałe kompleksy. Wynikiem tego jest odpowiednia wartość potencjału redoks układu w PR pozwalająca na utlenienie lub redukcję wskaźnika. Przykładem takiego miareczkowania jest oznaczanie Fe(III) wobec wskaźnika błękitu wariaminowego.

Twardość wody - jest to cecha wody, spowodowaną obecnością w niej jonów wapnia, magnezu, żelaza, glinu, manganu oraz kationów metali ciężkich. Ponieważ w wodach naturalnych sole wapnia i magnezu występują w największych stężeniach, przyjmuje się że twardość wody pochodzi głównie od nich. Stąd wyróżnia się **twardość wapniową** i **magnezową**.

Twardość wody naturalnej powodowana przez węglany, wodorowęglany i wodorotlenki wapnia i magnezu określa się mianem **twardości węglanowej** (twardość nietrwała, przemijająca). Natomiast chlorki, siarczany, azotany wapnia i magnezu odpowiadają za **twardość niewęglanową** wody (trwała). Suma twardości węglanowej i niewęglanowej to **twardość ogólna** wody. Podobnie suma twardości wapniowej i magnezowej to twardość ogólna wody.

Twardość wody można wyrażać w różnych jednostkach. Podstawowe to mmol/dm^3 i mval/dm^3 (miligramorównoważnik związków powodujących twardość w 1 dm^3 wody). Jednak w technologii preparowania wody do celów przemysłowych najczęściej twardość wody wyrażana jest za pomocą stopni twardości (niemieckich $^{\circ}\text{n}$, francuskich $^{\circ}\text{f}$ i angielskich $^{\circ}\text{a}$). W Ameryce twardość wody podawana jest natomiast w ppm. W Polsce oprócz jednostek podstawowych twardości wody zgodnych z układem SI używa się stopni niemieckich. Zależność pomiędzy wymienionymi jednostkami twardości wody podano w tabeli nr 8.

Tabela nr 8. Współczynniki przeliczeniowe jednostek twardości wody.

Jednostka twardości wody i jej oznaczenie	mval/dm ³	Stopnie twardości			ppm	mmol/dm ³
		niemiecki [n ^o]	francuski [f ^o]	angielski [a ^o]		
	28 mg CaO lub 50 mg CaCO ₃ /dm ³	10 mg CaO/dm ³	10 mg CaCO ₃ /dm ³	14,3 mg CaCO ₃ /dm ³	1mg CaCO ₃ /dm ³	100 mg CaCO ₃ /dm ³

1 mval/dm ³	1,00	2,8	5,0	3,50	50,0	0,50
1° niemiecki	0,357	1,00	1,79	1,25	17,8	0,18
1° francuski	0,200	0,56	1,00	0,70	10	0,10
1° angielski	0,286	0,80	1,43	1,00	14,3	0,14
ppm	0,02	0,056	0,1	0,07	1	0,01
mmol/dm ³	2	5,6	10,0	7,02	100,0	1,00

Wody naturalne charakteryzują się różną twardością. Wody opadowe są bardzo miękkie, a ich twardość jest bliska zeru. W wodach słodkich przeważa twardość wapniowa. Wody powierzchniowe, zwłaszcza potoków górskich są na ogół miękkie. Większą twardość wykazują wody podziemne. Bardzo miękkie wody mają posmak mdły, albo są bez smaku.

W przeciwieństwie do nich wody twarde o dużej zawartości wodorowęglanów wapnia i magnezu są smaczne, ale przy dużej koncentracji soli magnezu są już gorzkie. Typowa twardość wody wodociągowej wynosi ok. 10 °h. Ze względów higienicznych twardość wody nie ma istotnego znaczenia. Twarda woda może powodować podrażnienie skóry.

W przypadku dużych stężeń chlorku i siarczanu magnezu, konsumpcja takiej wody może skutkować pojawieniem się krótkotrwałych biegunek. Twardość wody ma za to istotne znaczenie przy ocenie jej przydatności do celów przemysłowych. W wielu branżach wymagana jest woda miękka - woda zasilająca kotły parowe, woda do chłodzenia urządzeń, woda w sieciach ciepłowniczych. Miękkiej wody wymagają przemysł tekstylny, włókienniczy, galwanizernie, przemysł spożywczy. Obecne w twardej wodzie sole wapnia i magnezu mogą powodować wtrącanie się trudno rozpuszczalnych osadów zwanych kamieniem kotłowym oraz mogą zwiększać właściwości korozyjne wody.

Twardość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi powinna się zawierać w przedziale od 60 do 500 mg CaCO₃/dm³.

Metody usuwania twardości wody

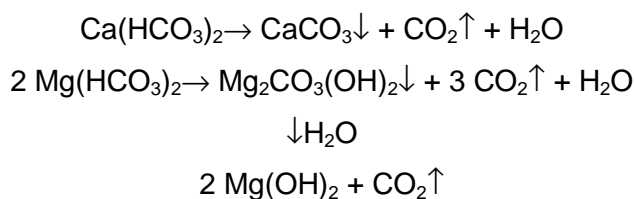
Ogólnie metody zmiękczenia wody można podzielić na cztery rodzaje: destylacja, metody termiczne, metody chemiczne.

Destylacja

Destylacja daje idealne zmiękczenie, ponieważ pozbawia wodę wszystkich soli. Jednakże w przemyśle nie ma zastosowania ze względu na wysokie koszty energii cieplnej. Jedynie w technice cieplnej wykorzystuje się kondensaty, czyli skropliny z urządzeń grzewczych. Po odgazowaniu i odolejeniu kondensaty wody świeżej zwraca się do kotłów.

Metoda termiczna

Pod wpływem podwyższonej temperatury, już powyżej 40°C, następuje termiczny rozkład wodorowęglanów wapnia i magnezu zgodnie z reakcjami:



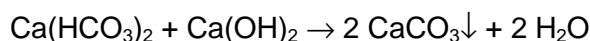
Metoda termicznego zmiękczenia ma zastosowanie w zakładach przemysłowych dysponujących dużą ilością pary wymagającej kondensacji. Metoda termiczna nie może całkowicie usunąć twardości węglanowej. Pozostaje zawsze resztkowa twardość wynikająca z pewnej, niewielkiej zresztą i zależnej od temperatury, rozpuszczalności węglanów wapnia i magnezu oraz wodorotlenku magnezu. Ogólnie rzecz biorąc metoda termiczna nadaje się do zmiękczenia wód o twardości wyłącznie węglanowej, lub o bardzo znacznej przewadze tej wartości nad niewęglanową, a także do wstępnego zmiękczenia przed innymi zabiegami uzdatniania wody.

Metody chemiczne

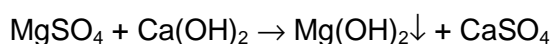
Metody chemiczne polegają na strąceniu na drodze chemicznej nierozpuszczalnych osadów lub wiązania w kompleksowe związki jonów wapnia i magnezu przy pomocy różnych reagentów jak np. wodorotlenku wapna (wapno), wodorowęglanu sodu (soda), wodorotlenku sodu (soda kaustyczna), fosforanów, soli baru i in.

a) Dekarbonizacja wapnem.

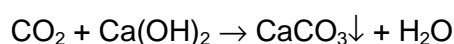
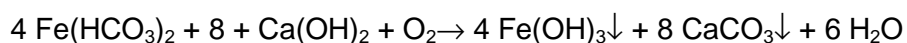
Najczęściej stosowaną metodą zmiękczenia jest dekarbonizacja wapnem. Jest prosta, tania i polega na wytrącaniu składników twardości węglanowej zgodnie z reakcjami:



Wodorowęglan magnezu, który początkowo daje z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zasadowy węglan, reaguje z nadmiarem wodorotlenku, tworząc trudniej rozpuszczalny wodorotlenek magnezu. Jeśli w wodzie znajdują się inne związki magnezu np. MgCl_2 lub MgSO_4 tworzące twardość magnezową – wówczas następuje zamiana na twardość niewęglanową wapniową – a równoważna ilość $\text{Mg}(\text{OH})_2$ strąca się:



Z wapnem reagują też inne składniki wody, takie jak dwutlenek węgla oraz wodorotlenek żelaza(II):



Jako dekarbonizatora używa się wody wapiennej (klarowny roztwór nasycony $\text{Ca}(\text{OH})_2$) lub mleka wapiennego (zawiesina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie). Woda wapienna jest dogodna ze względu na łatwość dokładnego dozowania, ale posiada tę wadę, że wymaga pojemników o wielkiej objętości, ponieważ nasycony roztwór $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ma bardzo małe stężenie (rozpuszczalność w wodzie w 20°C wynosi zaledwie 1,1 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/l$).

Toteż przeważnie stosuje się do dekarbonizacji mleko wapienne. Każdą z tych cieczy przyrządza się mieszając wapno ze znaczną ilością wody w dużym pojemniku (sytniku), a następnie dozując do reaktora, w którym zachodzi strącanie i usuwanie osadu.

Proces dekarbonizacji przebiega z różną szybkością, zależnie od warunków. Na zimno zachodzi powoli - w ciągu 3 ÷ 6 godzin; w temperaturze bliskiej 100 °C czas skraca się do około 10 minut.

Na szybkość procesu wpływają też inne warunki: twardość wody poddawanej dekarbonizacji, zawartość w niej związków organicznych, sposób mieszania wody z reagentem oraz obecność masy kontaktowej w postaci drobnego piasku, lub innych substancji drobno rozkruszonych, np. marmur, kwarc i in. Masa kontaktowa przyspiesza proces powstawania węglanu wapnia, dostarczając zarodków dla krystalizacji strącającego się CaCO_3 .

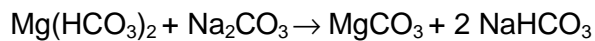
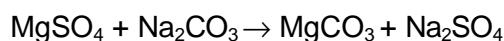
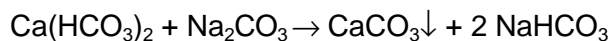
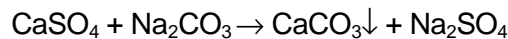
Ponieważ dla krystalizacji CaCO_3 na ziarnach masy kontaktowej najkorzystniejsza jest temperatura w granicach 20 ÷ 30°C, wobec tego proces dekarbonizacji prowadzi się w tym zakresie temperatur, zapewniając właściwe mieszanie i utrzymując część strącającego się osadu wraz z masą kontaktową w stanie zawiesiny w dolnej części reaktora.

b) Dekarbonizacja kwasem solnym.

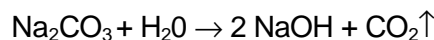
Ten sposób dekarbonizacji ma zastosowanie w uzdatnianiu wody, do chłodzenia - i w technice nosi nazwę "szczepienia kwasem". Zabieg szczepienia sprowadza się do zmiany twardości węglanowej na niewęglanową, co wprawdzie przeciwdziała tworzeniu się kamienia kotłowego, ale zwiększa własności korozyjne wody.

c) Zmiękczenie sodą.

Ten sposób dawniej dość rozpowszechniony ustępuje ostatnio miejsca metodom bardziej nowoczesnym. Polega na dodawaniu sody Na_2CO_3 , która reaguje z solami wapnia i magnezu zgodnie z równaniami reakcji:



Jakkolwiek z powyższych reakcji wynika, że soda usuwa oba rodzaje twardości, to jednak sposób ten ma zastosowanie do zmiękczenia wód posiadających prawie wyłącznie twardość niewęglanową i bardzo niewielką twardość magnezową. Szczególnie istotny jest warunek małej zawartości soli Mg, co ma uzasadnienie w tym, że MgCO_3 , ma dość dobra rozpuszczalność i może się strącać tylko częściowo jako sól zasadowa $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, powstająca w wyniku wtórnie zachodzącej hydrolizy. Natomiast rozpuszczona część MgCO_3 jest strącona dopiero w kotle, gdzie nadmiar sody użytej do zmiękczenia w wysokiej temperaturze ulega hydrolizie zgodnie z reakcją:



a powstający ług sodowy strąca nierozpuszczalny wodorotlenek magnezowy $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Aby nie dopuścić do strącania się tego osadu w kotle stosuje się zwykle zabieg zawracania wody kotłowej do reaktora, w którym odbywa się zmiękczenie wody surowej. Obecny w wodzie kotłowej NaOH strąca wówczas sole magnezowe, które razem z innymi osadami oddziela się na filtrach. Zmiękczenie wody sodą pozwala uzyskać spadek twardości nawet poniżej 1 st. tw.

d) Zmiękczenie wapnem i sodą (metoda "wapno-soda")

Ta metoda należąca dawniej do najbardziej rozpowszechnionych polega na jednoczesnym usuwaniu twardości węglanowej i niewęglanowej przez dodawanie wody wapiennej lub mleka wapiennego i 10 ÷ 20% roztworu sody, przy czym:

Ca(OH)₂ usuwa: twardość węglanową
wszystkie sole magnezowe
rozpuszczony dwutlenek węgla

Na₂CO₃ usuwa: twardość niewęglanową.

Znane z poprzednich metod reakcje zachodzą w zasadzie szybko, natomiast powolny jest wzrost powstających kryształów CaCO_3 , i zawiesiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$, który głównie determinuje szybkość procesu zmiękczenia. Toteż stosuje się następujące warunki:

- podgrzewanie wody do 70 ÷ 90°C,
- zwiększenie nadmiaru odczynników do 10 ÷ 20%;
- dodatek masy kontaktowej (CaCO_3 , kwarc).

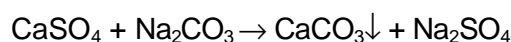
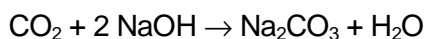
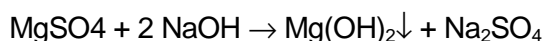
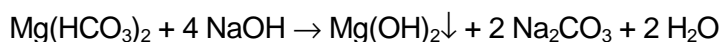
Wyższa temperatura sprzyja zwiększeniu szybkości procesu oraz osiągnięciu lepszych wyników zmiękczenia (mniejsza twardość szczytkowa).

Dodatek masy kontaktowej - np. sproszkowanego kamienia wapiennego znacznie skraca czas procesu zachodzącego w reaktorze. Masa kontaktowa może skrócić czas reakcji z 2 godzin do 30 minut nawet bez podgrzewania. Działanie masy kontaktowej polega na przyspieszeniu wzrostu powstającego osadu.

Czynnikami, który ujemnie wpływa na wyniki zmiękczenia są substancje organiczne koloidowe (głównie związki humusowe), które opóźniają reakcją i powodują mętność wody uchodzącej z reaktora i nawet mogą przechodzić przez filtr.

e) Zmiękczenie wody wodorotlenkiem sodowym (ługiem).

Zmiękczenie ługiem sodowym wody zawierającej oba rodzaje twardości sprowadza się do działania 2 czynników: NaOH i tworzącego się wtórnie Na_2CO_3 . według niżej podanych równań reakcji. Wodorotlenek sodowy usuwa twardość wapniową węglanową, twardość magnezową i dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie. Natomiast wtórnie powstająca soda likwiduje twardość wapniową niewęglanową. Widać to z reakcji:



Jak widać z bilansu wszystkich, tych reakcji, zmiękczenie ługiem sodowym nadaje się do tych wód, w których twardość węglanowa jest w przybliżeniu równa niewęglanowej. Jeśli twardość węglanowa przewyższa niewęglanową — wówczas w wodzie zmiękczonej zostaje pewien nadmiar utworzonego w reakcjach Na_2CO_3 . W niektórych przypadkach do ługu dodaje się sodę - mianowicie wtedy, gdy wtórnie utworzony Na_2CO_3 nie wystarcza do zlikwidowania twardości niewęglanowej.

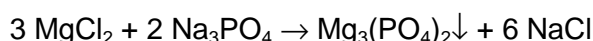
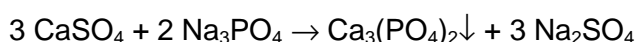
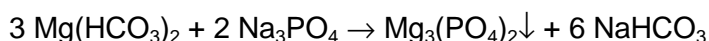
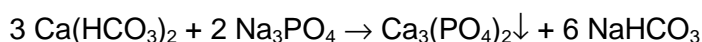
Czasami stosuje się zmiękczenie ługiem z dodatkiem taniego wapna, które zastępuje część kosztownego NaOH. W takim wypadku należy obliczyć ilość NaOH tak, aby ilość utworzonego wtórnie Na_2CO_3 wystarczyła do usunięcia twardości niewęglanowej. Tym sposobem można zmiękczać wody o dużej twardości węglanowej i małej niewęglanowej.

Metoda zmiękczenia ługiem jest kosztowna, ale dogodna, ponieważ przyrządzanie roztworu NaOH jest łatwe i nie wymaga dodatkowych urządzeń. Łatwe jest też ściśle dozowanie ługu.

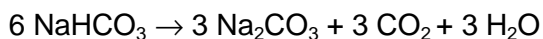
f) Zmiękczenie wody fosforanami.

Metoda fosforanowa polega na strącaniu praktycznie nierozpuszczalnych fosforanów wapnia i magnezu (ich iloczyny rozpuszczalności są wielokrotnie mniejsze od CaCO_3), dzięki czemu osiągalna jest bardzo mała twardość szczytkowa.

Do zmiękczenia stosuje się zwykle fosforan trójsodowy, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, który reaguje z solami wapnia i magnezu zgodnie z równaniami reakcji:

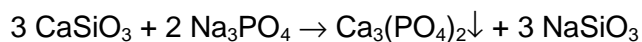


Powstający w reakcjach wodorowęglan sodowy w wyższych temperaturach rozkłada się z utworzeniem węglanu sodowego obojętnego, który może likwidować twardość niewęglanową, zmniejszając w ten sposób zużycie fosforanu. Rozkład termiczny NaHCO_3 zachodzi wg reakcji:



Metoda fosforanowa ma wiele zalet. Zapewnia 2 ÷ 3 krotnie większą szybkość procesu zmiękczenia niż np. metoda wapno-soda; nie wymaga też bardzo ściśle dozowania fosforanu, którego nadmiar nie tylko nie szkodzi, ale nawet jest pożądany. Fosforany bowiem nie korodują blachy żelaznej, a w wodzie zapobiegają tworzenia się kamienia kotłowego,

który może powstawać w postaci krzemianu z resztkowej twardości szczątkowej w obecności SiO₂. Jest to możliwe dzięki temu, że na np. Ca₃(PO₄)₂ jest trudniej rozpuszczalny od CaSiO₃ i zgodnie z ogólną regułą strącania osadów może nie tylko wytrącać się w pierwszej kolejności, ale nawet rozkładać krzemian wapniowy już istniejący zgodnie z reakcją:



w której tworzy się rozpuszczalny krzemian sodowy.

Podobnie zachowują się inne składniki kamienia kotłowego np. CaSO₄, ulegają rozkładowi pod wpływem fosforanów na tej samej zasadzie.

Mimo przytoczonych tu zalet metoda fosforanowa nie ma zastosowania do zmiękczenia wody surowej - jest na to za kosztowna. Natomiast nadaje się do usuwania twardości resztkowej, pozostałej po zmiękczeniu wstępnym innymi metodami. Często też używa się fosforanów do likwidowania minimalnej twardości resztkowej w kondensatach zasilających wysokoprężne kotły.

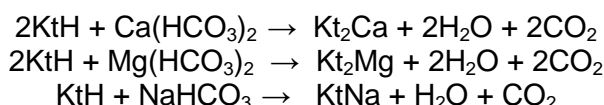
Najczęściej w metodzie fosforanowej używa się ortofosforanu trójsodowego znajdującego się w handlu w postaci soli uwodnionej Na₃PO₄·10H₂O. Można stosować również tańsze wodorofosforany NaH₂PO₄ i Na₂HPO₄, a nawet kwas fosforowy H₃PO₄ - ale pod warunkiem, że w wodzie znajdują się składniki alkaliczne (NaOH, Na₂CO₃), które zubożniają je.

g) Wymiana jonowa.

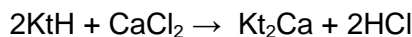
W zależności od wymaganego stopnia zmniejszenia twardości wody oraz rodzaju usuwanej twardości stosuje się wymianę jonową:

- w cyklu wodorowym na kationitach słabo kwaśnych – usuwanie twardości węglanowej;
- w cyklu sodowym lub wodorowym na kationitach silnie kwaśnych -usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej;
- w cyklu wodorowym i cyklu sodowym – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej;
- w cyklu wodorowym (kationit słabo kwaśny – dekarbonizacja + kationit silnie kwaśny – usuwanie twardości węglanowej i niewęglanowej);
- dekarbonizacja i dekationizacja na kationicie silnie kwaśnym pracującym w cyklu sodowym i anionicie zasadowym pracującym w cyklu chlorkowym.

Kationity słabo kwaśne wodorowe wymieniają kationy związane z resztami kwasowymi słabych kwasów, stąd zapewniają rozkład wodorowęglanów, a więc usuwanie twardości węglanowej zgodnie z reakcjami:



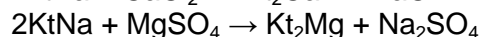
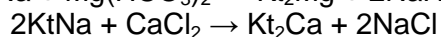
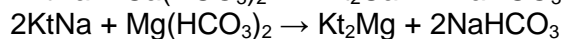
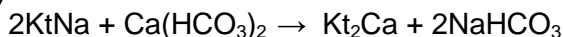
Kationity te, po regeneracji dużym nadmiarem regeneranta (najczęściej HCl), mogą wymieniać również część kationów w związanych z resztami kwasowymi silnych kwasów według reakcji:



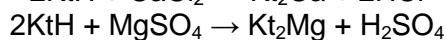
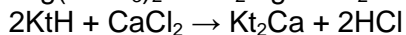
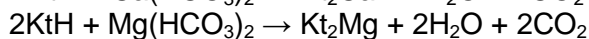
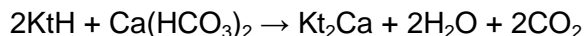
Woda po jonitowej dekarbonizacji zawiera CO₂ i pozbawiona jest twardości węglanowej. W wyniku wymiany jonowej usuwana jest również część twardości niewęglanowej, a w wodzie obecne są kwasy mineralne. Kationity słabo kwaśne pracujące w cyklu wodorowym stosowane są więc do zmiękczenia wody mającej dużą twardość węglanową i zawierającej NaHCO₃. W celu usunięcia CO₂ z wody stosuje się odgazowywacze.

Kationity silnie kwaśne pracujące w cyklu sodowym lub wodorowym zapewniają prawie całkowitą wymianę jonów Ca²⁺ i Mg²⁺ związanych z anionami silnych i słabych kwasów, a więc usuwanie zarówno twardości węglanowej, jak i niewęglanowej.

Wymiana w cyklu sodowym:



w cyklu wodorowym



W wyniku wymiany jonowej w cyklu sodowym lub wodorowym woda pozbawiona jest wszystkich jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} oraz innych kationów w tym radionuklidów i metali ciężkich.

Układ zawierający kationity pracujące w cyklu wodorowym (słaby lub silny) i sodowym (silny) zapewnia całkowite usunięcie twardości ogólnej, częściowe odsolenie wody oraz neutralizację kwasów mineralnych.

Oznaczanie twardości wody metodą wersenianową

Metoda wersenianowa oznaczania twardości wody polega na kompleksometrycznym miareczkowaniu próbki wody wersenianem dwusodowy (EDTA) wobec barwnika czerni eriochromowej T w środowisku alkalicznym (pH=10). Barwnik ten tworzy z kationami wapnia i magnezu związki kompleksowe o barwie czerwono-fioletowej. Ponieważ związki te są mniej trwałe niż związki wapnia i magnezu z wersenianem, w trakcie miareczkowania jony wapnia i magnezu uwalniają czerń eriochromową T, co prowadzi do zmiany zabarwienia roztworu z czerwono-fioletowego na niebieskie. W oznaczaniu przeszkadzają jony baru, cynku, kadmu, kobaltu, manganu, miedzi, niklu, ołowiu, strontu, żelaza oraz wysoka mętność i substancje organiczne. Większość z wymienionych jonów eliminuje się poprzez stosowanie odczynnika maskującego: siarczku sodu oraz chlorowodoru hydroksyloaminy $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

Literatura

1. Buczkowski R., *Wybrane zagadnienia proekologiczne w chemii*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2002.
2. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT Warszawa 1999.
3. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerze J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
4. Kiedryńska L., Papciak D., Granops M., *Chemia sanitarna*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2006.
5. Kowal A., Świdorska-Bróz M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2008.
6. Krzechowska M., *Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego. Ćwiczenia laboratoryjne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
7. Persona A. (red.), *Chemia analityczna. Podstawy klasycznej analizy ilościowej*, Wydawnictwo Medyk, Warszawa 2007.
8. Pokojka U., *Przewodnik metodyczny do analizy wód*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 1999.
9. Szyk E., Kurzawa M., Szydłowska-Czerniak A., Jastrzębska A., *Ilościowa analiza chemiczna. Metody wagowe i miareczkowe*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2005.
10. Szmał S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, 1997.

Ćwiczenie nr 3

KOMPLEKSOMETRIA. CHEMIA SANITARNA.

OZNACZANIE TWARDOŚCI WODY - instrukcja.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z podstawami oznaczeń kompleksometrycznych na przykładzie oznaczeń kompleksometrycznych.

Zakres ćwiczenia obejmuje wykonanie oznaczenia twardości ogólnej i wapniowej badanej wody metodą wersenianową.

Uwaga: roztworów mianowanych pobranych z butelki do biurety lub zlewki a nie wykorzystanych do analizy, **NIE WOLNO** wlewać z powrotem do butelki, w której są przechowywane.

A. Oznaczanie twardości ogólnej wody.

Zasada metody

Do próbki badanej wody wprowadza się roztwór wersenianu dwusodowego EDTA, który wiąże kompleksometrycznie kationy wapnia i magnezu. Miareczkowanie przeprowadza się w obecności wskaźnika – czerni eriochromowej T.

Odczynniki: bufor amonowy, 1% roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy, 5% Na_2S , 0,025 N EDTA, czern eriochromowa T

Szkło: kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipet

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 3 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- do każdej kolby dodać po 5 ml roztworu buforu amonowego, 2 ml 1%-ego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 1 ml 5%-ego roztworu siarczku sodu Na_2S ,
- do każdej kolby wsypać (bezpośrednio przed miareczkowaniem) szczyptę czerni eriochromowej T,
- miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego EDTA do zmiany zabarwienia z czerwono-fioletowego na niebieskie,



po dodaniu czerni eriochromowej T



po miareczkowaniu EDTA

- odczytać objętość zużytego roztworu EDTA i obliczyć twardość ogólną według poniższego wzoru:

$$T_{og} = \frac{2000 * n * V_{EDTA}}{V_{pr}} \quad [\text{mval/dm}^3]$$

gdzie: V_{EDTA} – objętość zużytego roztworu EDTA, ml

n - miano EDTA, $n = 0,025 \text{ N}$

V_{pr} – objętość próbki wody użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

B. Oznaczanie twardości wapniowej wody.

Zasada metody

Metoda polega na zmiareczkowaniu badanego roztworu zawierającego jony wapnia, przy pH 9-10 mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego w obecności wskaźnika – kalcesu. Kompleks chelatowy wapń - kalces o barwie czerwonej zostaje zastąpiony przez bardziej trwały kompleks wapń – wersenianu dwusodowy i roztwór przybiera barwę niebieską. Z ilości EDTA zużytego do związania jonów wapnia oblicza się twardość wapniową wody.

Odczynniki: 3 N NaOH, 1% roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy, 5% Na_2S , 0,025 N EDTA, kalces

Szkło: kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipet

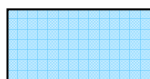
Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 3 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- do każdej kolby dodać pipetą wielomiarową po 2 ml 3N roztworu wodorotlenku sodu NaOH, 2 ml 1 % - ego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 1 ml 5% -ego roztworu siarczku sodu Na_2S ,
- do każdej kolby wsypać (bezpośrednio przed miareczkowaniem) szczyptę kalcesu,
- miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego EDTA do zmiany zabarwienia z czerwono-fioletowego na niebieskie,



po dodaniu kalcesu



po miareczkowaniu EDTA

- odczytać objętość zużytego roztworu EDTA i obliczyć twardość wapniową wg poniższego wzoru:

$$T_{Ca} = \frac{2000 * n * V_{EDTA}}{V_{pr}} \quad [mval/dm^3]$$

- gdzie: V_{EDTA} – objętość zużytego roztworu EDTA, ml
n - miano EDTA, n = 0,025 N
 V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

C. Oznaczanie twardości magnezowej wody.

- na podstawie oznaczeń twardości ogólnej i wapniowej, obliczyć twardość magnezową korzystając z poniższej zależności:

$$T_{Mg} = T_{og} - T_{Ca} \quad [mval/dm^3]$$

Wyniki otrzymane z oznaczeń twardości ogólnej i wapniowej wpisać do tabeli.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- stronę tytułową
- cel i zakres ćwiczenia
- opis wykonania ćwiczenia (zasada oznaczenia, odczynniki, szkło, sprzęt, materiały, wykonanie ćwiczenia)
- otrzymane wyniki (tabela podpisana przez prowadzącego ćwiczenia)
- wnioski – odnieść się do aktualnych przepisów prawnych dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz danych zawartych w Tabelach 8 i 9.

Tabela nr 8. Współczynniki przeliczeniowe jednostek twardości wody.

Jednostka twardości wody i jej oznaczenie	mval/dm ³	Stopnie twardości			ppm	mmol/dm ³
		niemiecki [n ^o]	francuski [f ^o]	angielski [a ^o]		
	28 mg CaO lub 50 mg CaCO ₃ /dm ³	10 mg CaO/dm ³	10 mg CaCO ₃ /dm ³	14,3 mg CaCO ₃ /dm ³	1mg CaCO ₃ /dm ³	100 mg CaCO ₃ /dm ³
1 mval/dm ³	1,00	2,8	5,0	3,50	50,0	0,50
1 ^o niemiecki	0,357	1,00	1,79	1,25	17,8	0,18
1 ^o francuski	0,200	0,56	1,00	0,70	10	0,10
1 ^o angielski	0,286	0,80	1,43	1,00	14,3	0,14
ppm	0,02	0,056	0,1	0,07	1	0,01
mmol/dm ³	2	5,6	10,0	7,02	100,0	1,00

Tabela 9. Skala twardości wody.

Twardość ogólna wody			Określenie opisowe
mmol/dm ³	mval/dm ³	n ^o	
0 - 0,89	0 - 1,72	0 - 5	woda bardzo miękka
0,9 - 1,78	1,73 - 3,57	6 - 10	woda miękka
1,79 - 2,67	3,8 - 5,35	11 - 15	woda o średniej twardości
2,68 - 3,56	5,36 - 7,13	16 - 20	woda o znacznej twardości
3,57 - 5,34	7,14 - 10,70	21 - 30	woda twarda
> 5,34	> 10,71	> 30	woda bardzo twarda

POLITECHNIKA LUBELSKA
Wydział Inżynierii Środowiska
Inżynieria Środowiska

SPRAWOZDANIE
Z ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z CHEMII

Nr ćwiczenia

3

Temat ćwiczenia

Kompleksometria. Chemia sanitarna.
Oznaczanie twardości wody.

Imię i nazwisko studenta

.....
.....
.....

Rok studiów

Semestr

Data

Imię i nazwisko prowadzącego
ćwiczenia

Uwagi prowadzącego:

Kompleksometryczne oznaczanie twardości wody

.....

 Imię i Nazwisko
 Grupa BDi
 Data.....

Oznaczenie twardości ogólnej $T_{W_{og}}$			
Nr próbki	V_1 EDTA [ml]	$T_{W_{og}}$ [mval/dm ³]	$T_{W_{og}}$ [mmol/dm ³]
1			
2			
3			
$T_{W_{og}} = \dots\dots\dots$ [mval/dm ³]			
Oznaczenie twardości wapniowej $T_{W_{Ca}}$			
Nr próbki	V_1 EDTA [ml]	$T_{W_{Ca}}$ [mval/dm ³]	$T_{W_{Ca}}$ [mmol/dm ³]
1			
2			
3			
$T_{W_{Ca}} = \dots\dots\dots$ [mval/dm ³]			
Oznaczenie twardości magnezowej $T_{W_{Mg}}$			
Nr próbki	$T_{W_{Mg}} = T_{W_{og}} - T_{W_{Ca}}$ [mval/dm ³]		$T_{W_{Mg}}$ [mmol/dm ³]
1			
2			
3			
$T_{W_{Mg}} = \dots\dots\dots$ [mval/dm ³]			

gdzie:

$$T_{W_{og}} = \frac{a * 2000 * V_{EDTA}}{V_{pr}} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

$$T_{W_{Ca}} = \frac{a * 2000 * V_{EDTA}}{V_{pr}} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

V_{EDTA} – objętość zużytego EDTA (ml),

a – miano EDTA, 0,025m,

V_{pr} - objętość próbki użytej do analizy (ml)

Uwaga: jako wynik podać średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń

PRACOWNIA nr 6

ANALIZA WYTRĄCENIOWA. CHEMIA SANITARNA. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CHLORKÓW.

Zagadnienia do kartkówki:

1. Miareczkowanie strąceniowe, wskaźniki w miareczkowaniu strąceniowym.
2. Argentometria, merkurometria– definicje.
3. Źródła chlorków w wodzie.
4. Metody oznaczania chlorków.
5. Argentometryczne oznaczanie chlorków; metoda Mohra i Volharda – opis metod, reakcje.
6. Iloczyn rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnych – zadania.

Analiza miareczkowa wytrąceniowa (precypitometria) polega na wydzielaniu określonej substancji w postaci trudno rozpuszczalnego osadu przy użyciu mianowanego roztworu titranta. W celu stwierdzenia końca miareczkowania tj. momentu, gdy miareczkowany roztwór nie zawiera już oznaczanego składnika, stosuje się odpowiednie wskaźniki, właściwe dla danego oznaczenia. Krzywa miareczkowania wytrąceniowego jest zależnością wykładnika stężenia jonu wytrącanego od objętości titranta.

Miareczkowanie wytrąceniowe nie stanowi zwartej całości jak np. alkacymetria. Najważniejszym działem precypitometrii jest **argentometria**. Obejmuje ona oznaczenia oparte na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych soli srebra. Rolę titranta w tej grupie oznaczeń pełni mianowany roztwór azotan(V) srebra. Metodami argentometrycznymi można oznaczyć jony chlorkowe, jodkowe, bromkowe, rodankowe, fosforany(V), srebro.

Merkurometria - metoda chemicznej analizy objętościowej, polegająca na dodawaniu mianowanego roztworu azotanu rtęci do roztworu substancji badanej w celu jej ilościowego oznaczenia.

W miareczkowaniu strąceniowym nie ma wskaźników uniwersalnych. Praktycznie dla każdej metody istnieje specjalny, właściwy dla niej sposób określania PK miareczkowania. Np. w przypadku oznaczania chlorków metodą Mohra jest nim powstanie brunatno-czerwonego osadu na tle białej zawiesiny chlorku srebra a w metodzie Volharda oznaczania chlorków pojawienie się czerwonego zabarwienia od utworzonego kompleksu Fe(III) z tioocyanianem. Najbardziej uniwersalnymi w argentometrii wskaźnikami są obecnie już rzadko stosowane **wskaźniki adsorpcyjne Fajansa**. Zasada działania tych wskaźników polega na tym, że powodują one zmianę zabarwienia nie w głębi roztworu lecz na powierzchni osadu - w punkcie równoważnikowym wskutek zmiany ładunku na powierzchni osadu następuje adsorpcja lub desorpcja wskaźnika, czemu towarzyszy zmiana zabarwienia lub fluorescencji.

Przykłady wskaźników adsorpcyjnych:

nazwa wskaźnika	titrant	oznaczany jon	zamiana barwy
fluoresceina	Ag ⁺	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻	żółtozielona → różowa
		J ⁻	żółtozielona → pomarańczowa
3,6-dichlorofluorosceina	Ag ⁺	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻	żółta → niebieska
		J ⁻	żółtozielona → niebieskozielona
fuksyna	Ag ⁺	Cl ⁻ ,	czerwonofioletowa → różowa
		Br ⁻ , J ⁻ ,	pomarańczowa → żółta
		SCN ⁻	niebieska → różowa
eozyna	Ag ⁺	Cl ⁻	pomarańczowa → różowa

Chlorki ze względu na swoją wysoką rozpuszczalność w wodzie (wyjątek AgCl , Hg_2Cl_2 , CuCl i PbCl_2) oraz szerokie rozpowszechnienie w skorupie ziemskiej w postaci naturalnych pokładów soli, stanowią podstawowy składnik wód naturalnych. Ich źródła w wodach mogą mieć charakter naturalny (geologiczny) oraz antropogeniczny. Chlorki o geologiczne pochodzą z gruntu, z naturalnych pokładów soli. Natomiast chlorki antropogeniczne obecne w wodzie świadczą o jej skażeniu ściekami, zarówno komunalnymi jak też i przemysłowymi. Stężenia chlorków w wodach naturalnych zmieniają się od ilości śladowych do kilkuset mg/dm^3 . Według wymagań sanitarno – higienicznych zawartość chlorków geologicznych w wodzie do picia nie powinna przekraczać 250 mg/dm^3 , przy czym wartość zalecana wynosi 25 mg/dm^3 . Chlorki innego pochodzenia czynią ją niezdatną do spożycia. Zawartość chlorków powyżej 100 mg/dm^3 w pewnych warunkach wzmacnia właściwości korozyjne wody.

Metody oznaczania chlorków:

- metoda miareczkowania argentometrycznego (metoda Mohra)
- metoda miareczkowania merkurometrycznego
- metoda potencjometryczna
- metoda turbidymetryczna

Metoda miareczkowania merkurometrycznego chlorków polega na miareczkowaniu roztworu zawierającego chlorki mianowanym roztworem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wobec difenylokarbazonu jako wskaźnika, w środowisku o $\text{pH}=2,3-2,8$. Jony chlorkowe reagują z jonami Hg^{2+} tworząc słabo zdysocjowany HgCl_2 . Dodany wskaźnik difenylokarbazon tworzy z nadmiarem jonów Hg^{2+} związek kompleksowy o fioletowym zabarwieniu.

Metoda turbidymetryczna oznaczania chlorków polega na ocenie zmętnienia spowodowanego wytrąceniem się koloidalnego osadu AgCl w wyniku reakcji AgNO_3 z jonami chlorkowymi.

Literatura

1. Buczkowski R., *Wybrane zagadnienia proekologiczne w chemii*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2002.
2. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT Warszawa 1999.
3. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerze J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
4. Kiedrzyńska L., Papciak D., Granops M., *Chemia sanitarna*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2006.
5. Krzechowska M., *Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego. Ćwiczenia laboratoryjne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
6. Persona A. (red.), *Chemia analityczna. Podstawy klasycznej analizy ilościowej*. Wydawnictwo Medyk, Warszawa 2007.
7. Pokojska U., *Przewodnik metodyczny do analizy wód*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 1999.
8. Szłyk E., Kurzawa M., Szydłowska-Czerniak A., Jastrzębska A., *Ilościowa analiza chemiczna. Metody wagowe i miareczkowe*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2005.
9. Szmal S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej* PZWL, 1997.

Ćwiczenie nr 4

ANALIZA WYTRĄCENIOWA. CHEMIA SANITARNA. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CHLORKÓW – instrukcja.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z podstawami oznaczeń stosowanych w analizie wytrąceniowej na przykładzie oznaczeń argentometrycznych.

Zakres ćwiczenia obejmuje wykonanie oznaczenia zawartości chlorków w badanej wodzie metodą Mohra i metodą Volharda.

Uwaga: roztworów mianowanych pobranych z butelki do biurety lub zlewki a nie wykorzystanych do analizy, **NIE WOLNO** wlewać z powrotem do butelki, w której są przechowywane.

A. Oznaczanie chlorków metodą Mohra.

Zasada metody

Metoda ta polega na bezpośrednim miareczkowaniu roztworu zawierającego jony chlorkowe mianowanym roztworem azotanu(V) srebra w obecności chromianu(VI) potasu jako wskaźnika w środowisku o pH =6,5-10. dy praktycznie cała obecna w roztworze ilość chlorków wydzieli się w postaci chlorku srebra (biały serowaty osad), nadmiar roztworu azotanu srebra wytrąca chromian(VI) srebra i następuje zmiana zabarwienia roztworu z żółtozielonkawego na czerwono-brunatne, co wskazuje na końcowy punkt miareczkowania. Metody Mohra nie można stosować w przypadku gdy roztwór zawiera inne aniony tworzące w środowisku obojętnym trudno rozpuszczalne sole srebra albo kationy, które dają związki trudno rozpuszczalne sole z jonami chromianowymi(VI), lub substancje redukujące azotan srebra do srebra metalicznego. Dodatkowo w oznaczaniu przeszkadzają: barwa roztworu powyżej 30 mgPt/dm³, mętność powyżej 20 mg/dm³, żelazo, siarczki, siarczany(VI), siarkowódór i fosforany. Metodą Mohra oprócz chlorków można jeszcze oznaczać bromki w miareczkowaniu bezpośrednim i jony srebra w miareczkowaniu pośrednim.

Odczynniki: 5% K₂CrO₄, 0,1 N AgNO₃

Szkło: kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipetowania

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 3 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- do każdej kolby dodać pipetą wielomiarową po 1 ml 5% -wego roztworu chromianu (VI) potasu K₂CrO₄,
- miareczkować 0,1 N roztworem AgNO₃ do zmiany zabarwienia na żółto-pomarańczowe,



po dodaniu K₂CrO₄



po miareczkowaniu AgNO₃

- odczytać objętość zużytego roztworu AgNO_3 i obliczyć zawartość chlorków wg poniższego wzoru:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1000 * n * 35,5 * (V_{\text{AgNO}_3} - 0,3)}{V_{pr}} \quad [\text{mg/dm}^3]$$

gdzie: V_{AgNO_3} – objętość zużytego roztworu AgNO_3 , ml
 n – miano roztworu AgNO_3 , $n = 0,1 \text{ N}$
 V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

B. Oznaczanie chlorków metodą Volharda.

Zasada metody polega na pośrednim oznaczaniu chlorków. Do zakwaszonego rozcieńczonym kwasem azotowym(V) roztworu zawierającego chlorki dodaje się nadmiar mianowanego roztworu azotanu(V) srebra. Wskutek tego praktycznie cały chlorek wytrąci się w postaci AgCl , a w roztworze pozostanie pewien nadmiar AgNO_3 . Ten nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiocyjanianem amonu lub potasu w obecności soli żelaza(III) – siarczan(VI) amonu i żelaza(III) lub azotanu(V) żelaza(III), które pełnią rolę wskaźników. Pojawienie się czerwonego zabarwienia roztworu oznacza, że całą ilość jonów srebra została odmiareczkowana i utworzył się kompleks tiocyjanianu z żelazem(III) – FeSCN^{2+} . Metodą Volharda można oznaczać jony srebra wykonując miareczkowanie bezpośrednie, oraz jony chlorkowe, bromkowe, jodkowe i rodankowe, prowadząc miareczkowanie pośrednie. W oznaczeniach nie przeszkadzają aniony fosforanowe(V), szczawianowe i arsenianowe(V) oraz kationy ulegające hydrolizie, np. glinu(III).

Odczynniki: HNO_3 (1+1), 0,1 N AgNO_3 , CHCl_3 , $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, 0,05 N KSCN

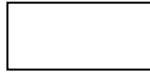
Szkło: kolby stożkowe z doszlifowanym korkiem o poj. 500 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipetowania

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 3 kolb stożkowych z doszlifowanymi korkami o pojemności 500 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- do każdej kolby dodać pipetą wielomiarową po 5 ml roztworu kwasu azotowego (V) HNO_3 (1+1) i po 25 ml (odmierzyć pipetą jednomiarową) roztworu AgNO_3 ,
- dodać po 3 ml chloroformu CHCl_3 i po 1 ml 10% -wego roztworu siarczanu amonu-żelaza (III) $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$,
- wytrząsać przez 3 minuty,

- nadmiar jonów Ag^+ odmiareczkować 0,05 N roztworem rodanku potasu KSCN do wystąpienia trwałego brunatno-pomarańczowego zabarwienia,



przed miareczkowaniem KSCN



po miareczkowaniu KSCN

- odczytać objętość zużytego roztworu rodanku potasu KSCN i obliczyć zawartość chlorków wg poniższego wzoru:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1000 * 35,5 * (n_1 * V_{\text{AgNO}_3} - n_2 * V_{\text{KSCN}})}{V_{pr}} \quad [\text{mg/dm}^3]$$

gdzie: V_{AgNO_3} – objętość zużytego roztworu AgNO_3 , ml
 n_1 – miano roztworu AgNO_3 , $n_1 = 0,1 \text{ N}$
 V_{KSCN} – objętość zużytego roztworu KSCN, ml
 n_2 – miano roztworu KSCN, $n_2 = 0,05 \text{ N}$
 V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

Wyniki otrzymane z oznaczeń zawartości chlorków metodami Mohra i Volharda wpisać do tabeli.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- stronę tytułową
- cel i zakres ćwiczenia
- opis wykonania ćwiczenia (zasada oznaczenia, odczynniki, szkło, sprzęt, materiały, wykonanie ćwiczenia)
- otrzymane wyniki (tabela podpisana przez prowadzącego ćwiczenia)
- wnioski – odnieść się do aktualnych przepisów prawnych dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

POLITECHNIKA LUBELSKA
Wydział Inżynierii Środowiska
Inżynieria Środowiska

**SPRAWOZDANIE
Z ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z CHEMII**

Nr ćwiczenia

4

Temat ćwiczenia

**Analiza wytrąceniowa. Chemia sanitarna.
Oznaczanie chlorków metodą Mohra i Volharda.**

Imię i nazwisko studenta

.....
.....
.....

Rok studiów

Semestr

Data

Imię i nazwisko prowadzącego
ćwiczenia

Uwagi prowadzącego:

Argentometryczne oznaczanie chlorków

.....

Imię i Nazwisko
 Grupa BDi
 Data.....

Oznaczanie chlorków metodą Mohra		
Nr próbki	V_1 AgNO ₃ [ml]	[Cl ⁻] [mg/dm ³]
1		
2		
3		
[Cl ⁻] = [mg/dm ³]		
Oznaczanie chlorków metodą Volharda		
Nr próbki	V_2 KSCN [ml]	[Cl ⁻] [mg/dm ³]
1		
2		
3		
[Cl ⁻] = [mg/dm ³]		

gdzie:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1000 * a * 35,5 * (V_1 - 0,3)}{V_{pr}} \text{ [mg/dm}^3\text{]} - \text{metoda Mohra}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1000 * 35,5 * (n_1 * V_1 - n_2 * V_2)}{V_{pr}} \text{ [mg/dm}^3\text{]} - \text{metoda Volharda}$$

V_1 – objętość roztworu AgNO₃ (ml),

V_2 – objętość roztworu KSCN (ml),

a – miano AgNO₃ – 0,1n

n_1 – normalność roztworu AgNO₃ – 0,1 n,

n_2 – normalność roztworu KSCN – 0,05 n,

V_{pr} - objętość próbki użytej do analizy (ml)

Uwaga: jako wynik podać średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń

PRACOWNIA nr 7

ALKACYMETRIA. CHEMIA SANITARNA.

OZNACZANIE ZASADOWOŚCI i KWASOWOŚCI WODY.

Zagadnienia do kartkówki:

1. Alkacymetria (podział metod alkacymetrycznych), wskaźniki alkacymetryczne.
2. Kwasowość – definicja, źródła, rodzaje, jednostki, metody oznaczania.
3. Zasadowość – definicja, źródła, rodzaje, jednostki, metody oznaczania.
4. Zależność między zasadowością, charakterem chem. związków zawartych w wodzie i pH.
5. Definicja pH, jednostka pH, skala pH, wskaźniki pH – przykłady. pH słabych i mocnych elektrolitów – zadania.

Alkacymetria obejmuje grupę metod analizy objętościowej opartych na reakcji zobojętniania. Metody alkacymetryczne stosuje się do oznaczania kwasów i zasad nieorganicznych i organicznych.

Alkacymetria obejmuje dwa działy:

- **alkalimetrię** – oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem zasady
- **acydymetrię** – oznaczanie substancji przez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu.

Wskaźniki pH – czyli indykatory pH, służą do wyznaczania PK miareczkowania alkacymetrycznego i określania pH roztworu. Są to związki chemiczne – najczęściej słabe kwasy lub zasady organiczne (stosowane w postaci roztworów wodnych lub alkoholowych), zmieniające barwę w określonym zakresie pH roztworu. W roztworach wodnych tworzą one układy sprzężone kwas –zasada. Jeżeli tylko jedna forma w układzie jest zabarwiona, co wynika z obecności grupy chromoforowej, wówczas mówi się o **wskaźnikach jednobarwnych** (np. fenoloftaleina). Jeżeli dwie formy układu mają różne zabarwienie, wtedy są to **wskaźniki dwubarwne** (np. oranż metylowy). Wyraźną zmianę barwy wskaźnika dwubarwnego zauważa się, gdy około 10% indykatora przejdzie w w postaci inacznej zabarwioną. Całkowita zmiana barwy wskaźnika występuje w zakresie dwóch jednostek pH. Zakres pH, w którym występuje przejściowe zabarwienie wskaźnika nazywa się zakresem zmiany barwy wskaźnika. W przypadku wskaźników jednobarwnych widoczna jest tylko jedna barwna postać wskaźnika.

W przypadku niektórych wskaźników trudno jest zauważyć zmianę barwy, dlatego stosuje się wskaźniki mieszane, czyli mieszaniny dwóch odpowiednio dobranych wskaźników kwasowo-zasadowych lub mieszaninę jednego wskaźnika z obojętnym barwnikiem, np. oranż metylowy można zmieszać z błękitem metylowym. Taka mieszanina ma barwę fioletową przy pH=3 a zieloną przy pH=5.

Najczęściej stosowane wskaźniki pH:

- oranż metylowy
- fenoloftaleina
- błękit tymolowy
- lakmus

Tabela 11. Zakresy zmiany barwy najczęściej stosowanych wskaźników pH.

Wskaźnik	zakres pH	zmiana barwy
fiolet metylowy	0,1 – 3,2	żółta – fioletowa
oranż metylowy	3,1 – 4,4	czerwona pomarańczowa – żółta
czerwień metylowa	4,2 – 6,3	czerwona - pomarańczowa – żółta
lakmus	5,2 – 8,0	czerwona - różowa - niebieska
błękit bromotymolowy	6,0 – 7,6	żółta – zielona – niebieska
fenoloftaleina	0,0 - 8,2 8,2 – 12,0 > 12,0	bezbarwna różowa bezbarwna
żółcień alizarynowa G	10,0 – 12,0	żółta – pomarańczowa - czerwona

pH za pomocą wskaźników należy mierzyć tylko w rozcieńczonych roztworach wodnych. Do określania pH roztworu stosuje się także wskaźniki w postaci papierków (pasków) wskaźnikowych, którymi są wysuszone kawałki bibuły filtracyjnej nasączone uprzednio roztworem wskaźnika. W laboratoriach znalazły także zastosowanie papierki uniwersalne. Są to kawałki bibuły nasączone mieszaniną różnych wskaźników i zmieniające barwę (kilkakrotnie) ze zmianą pH środowiska, od mocno kwaśnego do mocno zasadowego (z dokładnością do 0,5 jednostki pH). Dokładne pH roztworu można zmierzyć za pomocą urządzenia zwanego pehametrem.

Wartości pH roztworów znanych z życia codziennego:

- krew – 7,35-7,45
- mleko – 6,5
- sok żołądkowy – 1,0 – 2,0
- ocet – 3,0
- Coca cola – 2,3 – 3,0

Kwasowość wody naturalnej jest to zdolność do zubożniania silnych zasad mineralnych lub węglanów wobec umownych wskaźników. Kwasowość wód naturalnych jest wywołana głównie obecnością wolnego CO₂ (rozpuszczonego), a także obecnością słabych kwasów organicznych (np. kwasów humusowych) oraz produktów hydrolizy koagulantów (sole glinu i żelaza). Kwasowość wody jest niepożądana w przypadku wykorzystania jej do celów przemysłowych. Jeżeli pH wody jest mniejsze od 4,6 występuje wówczas tzw. **kwasowość mineralna** wody (wywołana mocnymi kwasami) w woda wykazuje silne właściwości korozyjne wobec betonu i żelaza. Ten rodzaj kwasowości bardzo rzadko występuje w wodach powierzchniowych. W zakresie pH = 4,6 – 8,3 oznacza się **kwasowość ogólną** wody (wywołaną przez sumę kwasów mocnych i słabych) współistniejącą z zasadowością ogólną. Kwasowość wody oznacza się za pomocą miareczkowania potencjometrycznego lub miareczkowania roztworem NaOH lub Na₂CO₃ wobec odpowiedniego wskaźnika. W przypadku kwasowości mineralnej jest nim oranż metylowy a dla kwasowości ogólnej – fenoloftaleina. W oznaczaniu kwasowości przeszkadzają sole żelaza w stężeniu powyżej 1 mg/dm³ oraz twardość węglanowa powyżej 3,6 mval/dm³. Czynniki przeszkadzające usuwa się poprzez dodanie przed miareczkowaniem do analizowanej próbki kilku kropeł roztworu winianu potasu u sodu. Jednostką kwasowości są mmol/dm³, a także mval/dm³.

Kwasowość wody do picia ma bezpośrednie znaczenie jedynie wówczas gdy jest wywołana przez kwasy mineralne. W czystych wodach naturalnych istnieje naturalny układ buforowy (wodorowęglany i kwas węglanowy), którego zadaniem jest utrzymywanie odpowiedniego pH wody po wprowadzeniu niewielkich ilości silnych kwasów.

Zdolność wody do zubożniania mocnych kwasów mineralnych w określonych warunkach nosi nazwę **zasadowości wody**. Właściwość tę nadają wodzie obecne w niej

wodorowęglany, węglany oraz rzadziej wodorotlenki, borany, ortokrzemiany i ortofosforany. Parametr ten jest ważny w analizie wód technologicznych (kotłowych, chłodniczych) i naturalnych (przy ocenie ich agresywności względem betonu). W ocenie higienicznej zasadowość ma znaczenie drugorzędne. Oznaczanie zasadowości polega na określeniu zawartości związków reagujących w wodzie zasadowo wobec odpowiedniego wskaźnika. Miareczkowanie kwasem solnym wodorotlenków, węglanów i wodorowęglanów wapnia, magnezu, sodu i potasu zawartych w wodzie, pozwala oznaczyć ich sumaryczne stężenie zwane **zasadowością ogólną**. Miareczkując te związki 0,1M HCl wobec oranżu metylowego do pH=4,5, określa się zasadowość ogólną wody (M, m lub Z_m). Natomiast **zasadowość mineralna** (F, p lub Z_p) pochodzi od wolnych jonów OH^- z dysocjacji zasad oraz od jonów OH^- powstających w wyniku hydrolizy węglanów i oznacza się ją przez miareczkowanie 0,1M HCl wobec fenoloftaleiny przy pH=8,3. W zależności od uzyskanych wyników miareczkowania próby wody kwasem solnym wobec fenoloftaleiny i oranżu metylowego, można określić udziały jonów OH^- , HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} (mmol/dm³) w zasadowości ogólnej w sposób podany w Tabeli 10.

Tabela 10. Współistnienie jonów OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- w wodach przy pH < 9.

zależność pomiędzy zasadowością p i m	Zasadowość spowodowana obecnością jonu (mval/dm ³)		
	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
p=0, m>0	0	0	m
2p<m	0	p	m - 2p
2p=m	0	p	0
2p>m	2p - m	m - p	0
p=m	m	0	0

Zależnie od związku, który nadaje wodzie charakter zasadowy, przy badaniach specjalnych rozróżnia się:

- zasadowość ogólną Z_m (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-)
- zasadowość z fenoloftaleiną Z_p (OH^- , CO_3^{2-})
- zasadowość węglanową (CO_3^{2-})
- zasadowość wodorowęglanową (HCO_3^-)
- zasadowość wodorotlenową (OH^-).

Zasadowość wody z punktu oceny sanitarnej nie ma większego znaczenia, natomiast ma istotne znaczenie w przypadku wód do celów przemysłowych.

Literatura

1. Buczkowski R., *Wybrane zagadnienia proekologiczne w chemii*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2002.
2. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT Warszawa 1999.
3. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerze J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
4. Kiedryńska L., Papciak D., Granops M., *Chemia sanitarna*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2006.
5. Krzechowska M., *Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego. Ćwiczenia laboratoryjne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
6. Pokojka U., *Przewodnik metodyczny do analizy wód*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 1999.
7. Szyk E., Kurzawa M., Szydłowska-Czerniak A., Jastrzębska A., *Ilościowa analiza chemiczna. Metody wagowe i miareczkowe*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2005.
8. Szmal S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej* PZWL, 1997.

Ćwiczenie nr 5

ALKACYMETRIA. CHEMIA SANITARNA.

OZNACZANIE ZASADOWOŚCI I KWASOWOŚCI WODY - instrukcja.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z podstawami miareczkowania alkacymetrycznego.

Zakres ćwiczenia obejmuje wykonanie oznaczenia zasadowości ogólnej i mineralnej oraz kwasowości ogólnej i mineralnej badanej wody.

Uwaga: roztworów mianowanych pobranych z butelki do biurety lub zlewki a nie wykorzystanych do analizy, **NIE WOLNO** wlewać z powrotem do butelki, w której są przechowywane.

A. Oznaczenie zasadowości mineralnej P i zasadowości ogólnej M wody.

Zasada metody

Oznaczanie zasadowości mineralnej Z_p polega na zobojętnianiu zawartych w wodzie związków zasadowych mianowanym roztworem HCl do pH=8,3, przy użyciu wskaźnika – fenoloftaleiny. Miareczkowanie kwasem prowadzi się do zaniku różowego zabarwienia próbki. Natomiast oznaczanie zasadowości ogólnej Z_m polega na miareczkowaniu badanej wody mianowanym roztworem HCl do pH=4,5, przy użyciu wskaźnika – oranżu metylowego. Miareczkowanie kwasem prowadzi się do zmiany zabarwienia próbki wody z żółtego na żółtoczerwone.

Odczynniki: 0,1 N HCl, fenoloftaleina, oranż metylowy

Szkło: kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipetowania

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 3 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- dodać 3 - 5 kropli fenoloftaleiny do uzyskania malinowego zabarwienia,
- miareczkować 0,1 N roztworem kwasu solnego HCl do odbarwienia miareczkowanego roztworu,



po dodaniu fenoloftaleiny



po miareczkowaniu HCl

Uwaga: jeżeli woda nie zabarwi się na różowo, oznacza to, że ten rodzaj zasadowości w badanej wodzie nie występuje, czyli $Z_p = 0 \text{ mval/dm}^3$

- odczytać objętość zużytego roztworu HCl,
- dodać 2 – 3 krople oranżu metylowego i miareczkować tym samym kwasem do zmiany zabarwienia z żółtej na cebulkową,



po dodaniu oranżu metylowego



po miareczkowaniu HCl

- odczytać objętość zużytego roztworu HCl i obliczyć zasadowość M i P ze wzoru:

$$P = \frac{1000 * n * V_1}{V_{pr}} \quad [\text{mval/dm}^3]$$

$$M = \frac{1000 * n * V_2}{V_{pr}} \quad [\text{mval/dm}^3]$$

gdzie: V_1 – objętość zużytego roztworu 0,1 N HCl na zmiareczkowania próbki wobec fenoloftaleiny, ml

V_2 – objętość zużytego roztworu 0,1 N HCl na zmiareczkowania próbki wobec oranżu metylowego, ml

n – normalność roztworu HCl - 0,1 N

V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

B. Oznaczanie kwasowości ogólnej K_{og} wody.

Zasada metody polega na zobojętnieniu mocnych i słabych kwasów zawartych w badanej wodzie (do pH=8,3) mianowanym roztworem NaOH w obecności wskaźnika – fenoloftaleiny. Miareczkowanie prowadzi się do powstania różowego zabarwienia roztworu.

Odczynniki: 0,1 N NaOH, fenoloftaleina, 33% sól Seignetta

Szkło: kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipetowania

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 2 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- dodać po 3 – 5 kropli fenoloftaleiny i 4 krople 33% -wego roztworu winianu potasu i sodu (soli Seignetta),
- miareczkować 0,1 N roztworem NaOH do uzyskania lekko różowej barwy roztworu,
- odczytać objętość zużytego roztworu NaOH i obliczyć kwasowość ogólną wg wzoru:

$$K_{Og} = \frac{1000 * a * V_1}{V_{pr}} \quad [\text{mval/dm}^3]$$

gdzie: V_1 – objętość zużytego roztworu 0,1 N NaOH na zmiareczkowania próbki, ml
 a - normalność wodorotlenku sodu NaOH - 0,1 N
 V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 2 oznaczeń

C. Oznaczanie kwasowości mineralnej K_m wody.

Zasada metody polega na zobojętnieniu mocnych kwasów zawartych w badanej wodzie (do pH=4,5) mianowanym roztworem NaOH w obecności metylooranżu do uzyskania żółtopomarańczowego zabarwienia.

Odczynniki: 0,1 N NaOH, oranż metylowy, 33% sól Seignetta

Szkło: kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipetowania

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 2 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- dodać po 3 – 5 kropli oranżu metylowego,
- miareczkować 0,1 N roztworem NaOH do zmiany barwy z czerwonego na żółto - pomarańczowe,
- odczytać objętość zużytego roztworu NaOH i obliczyć kwasowość mineralną wg wzoru:

$$K_m = \frac{1000 * a * V_1}{V_{pr}} \quad [\text{mval/dm}^3]$$

gdzie: V_1 – objętość zużytego roztworu 0,1 N NaOH na zmiareczkowania próbki, ml
 a – normalność NaOH - 0,1N
 V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 2 oznaczeń

Wyniki otrzymane z oznaczeń zasadowości i kwasowości wpisać do tabeli.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- stronę tytułową
- cel i zakres ćwiczenia
- opis wykonania ćwiczenia (zasada oznaczenia, odczynniki, szkło, sprzęt, materiały, wykonanie ćwiczenia)
- otrzymane wyniki (tabela podpisana przez prowadzącego ćwiczenia)
- wnioski – odnieść się do aktualnych przepisów prawnych dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

POLITECHNIKA LUBELSKA
Wydział Inżynierii Środowiska
Inżynieria Środowiska

SPRAWOZDANIE
Z ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z CHEMII

Nr ćwiczenia

5

Temat ćwiczenia

Alkacymetria. Chemia sanitarna.
Oznaczanie zasadowości i kwasowości wody.

Imię i nazwisko studenta

.....
.....
.....

Rok studiów

Semestr

Data

Imię i nazwisko prowadzącego
ćwiczenia

Uwagi prowadzącego:

Oznaczanie zasadowości i kwasowości wody

.....

 Imię i Nazwisko
 Grupa BDi
 Data.....

Oznaczanie zasadowości mineralnej P		
Nr próbki	V ₁ HCl [ml]	P [mval/dm ³]
1		
2		
3		
P = [mval/dm ³]		
Oznaczanie zasadowości ogólnej M		
Nr próbki	V ₂ HCl [ml]	M [mval/dm ³]
1		
2		
3		
M = [mval/dm ³]		
Oznaczanie kwasowości ogólnej K _{Og}		
Nr próbki	V ₁ NaOH [ml]	K _{Og} [mval/dm ³]
1		
2		
3		
K _{Og} = [mval/dm ³]		
Oznaczanie kwasowości mineralnej K _m		
Nr próbki	V ₂ NaOH [ml]	K _m [mval/dm ³]
1		
2		
3		
K _m = [mval/dm ³]		

gdzie:

$$P = \frac{1000 * n * V_1}{V_{pr}} \text{ [mval/dm}^3\text{]} \quad M = \frac{1000 * n * (V_1 + V_2)}{V_{pr}} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

$$K_{Og} = \frac{1000 * a * V_3}{V_{pr}} \text{ [mval/dm}^3\text{]} \quad K_m = \frac{1000 * a * V_4}{V_{pr}} \text{ [mval/dm}^3\text{]}$$

- V₁ - objętość HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki wobec fenoloftaleiny (ml), przy oznaczaniu zasadowości P,
 V₂ – objętość HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki wobec oranżu metylowego (ml), przy oznaczaniu zasadowości M,
 V₃, V₄ – objętość NaOH (ml), przy oznaczaniu kwasowości,
 n – normalność – 0,1 n,
 a – normalność roztworu NaOH – 0,1 n,
 V_{pr} - objętość próbki użytej do analizy (ml)

PRACOWNIA nr 8
REDOKSOMETRIA. CHEMIA SANITARNA.
OZNACZANIE TLENU ROZPUSZCZONEGO i CHROMU(VI).

Zagadnienia do kartkówki:

1. Reakcje utlenienia i redukcji, definicja utleniacza i reduktora, stopnie utlenienia pierwiastków w związkach chemicznych, zasady ich wyznaczenia.
2. Uzgadnianie reakcji redox.
3. Podstawy metod analitycznych opartych na reakcjach redox, miareczkowanie redoksometryczne, jodometria (definicja).
4. Źródła tlenu w wodzie, cel oznaczania zawartości O_2 w wodzie, zależność między zawartością tlenu w wodzie a czystością wód.
5. Stopnie utlenienia chromu w związkach chemicznych, podstawowe związki chromu oraz ich charakter redoks, źródła chromu (VI) w wodzie i ściekach.
6. Metoda jodometryczna oznaczania Cr(VI) – reakcje.

Reakcjami redoks, czyli reakcjami utleniania i redukcji nazywa się reakcje chemiczne przebiegające ze zmianą stopnia utlenienia reagujących ze sobą cząsteczek, atomów lub jonów. Przyczyną zmiany stopnia utlenienia substratów reakcji jest zmiana liczby elektronów związanych z atomem lub jonom, który uległ utlenieniu lub redukcji.

Utlenianiem (dezelektronacją) nazywa się wszystkie procesy chemiczne, w których cząsteczki, atomy lub jony tracą elektrony, czyli wzrasta ich stopień utlenienia. Natomiast w przypadku procesów **redukcji** (elektronacji) następuje przyłączanie elektronów i w konsekwencji obniżenie wartości stopnia utlenienia reagujących cząsteczek, atomów lub jonów. W rzeczywistości oba procesy są ze sobą sprzężone. Procesowi utleniania zawsze towarzyszy proces redukcji i dlatego nie istnieją procesy, które byłyby tylko reakcjami utleniania lub tylko reakcjami redukcji.

Substrat reakcji redoks oddający elektrony, a więc zawierający pierwiastek, w którym rośnie stopień utlenienia, nazywa się **reduktorem** (elektronatorem), ponieważ dostarcza elektronów innemu reagentowi. Analogicznie **utleniacz** (dezelektronator) to substrat pobierający elektrony, czyli zawierający pierwiastek, którego stopień utlenienia maleje. Cząsteczki powstające w rezultacie podwyższenia stopnia utlenienia nazywa się **formą utlenioną**, natomiast cząsteczki tworzące się w wyniku obniżenia stopnia utlenienia noszą nazwę **formy zredukowanej**.

Funkcję utleniacza w reakcjach redoks mogą pełnić pierwiastki na najwyższych stopniach utlenienia, np.:

- jony metali, które przyłączając elektrony przejdą w atomy lub jony na niższym stopniu utlenienia, np.: manganiany(VII), dichromiany(VI), sole cyny(IV), sole żelaza(III), jony metali szlachetnych (Ag^+ , Cu^{2+}),
- atomy niemetalu występujące w stanie wolnym lub w związkach na dodatnich stopniach utlenienia, np.: tlen, ozon, siarka, fluorowce, kwas azotowy(V), kwas chlorowy(VII), stężony kwas siarkowy(VI), H_2O_2 .

Funkcję reduktora w reakcjach redoks mogą pełnić substancje zawierające pierwiastki na możliwie najniższych stopniach utlenienia, czyli:

- atomy metali w stanie wolnym lub jony metali na niższych stopniach, np.: aktywne metale I i II grupy, sole cyny(II), żelaza(II),
- atomy niemetalu występujące w stanie wolnym lub w związkach na niższych stopniach utlenienia, np.: wodór, węgiel, fluorowce, siarczany(IV), azotany(III).

Właściwości utleniająco-redukujące danej substancji zależą nie tylko od jej charakteru chemicznego, ale także od środowiska reakcji i obecności innych substancji o właściwościach utleniająco-redukujących. Substancje zawierające pierwiastki na pośrednich stopniach utlenienia mogą w obecności silnego reduktora wykazywać właściwości utleniające, a w obecności silnego utleniacza właściwości redukujące. Takie substancje noszą nazwę **amfoterów redoks**.

Znajomość stopni utlenienia pozwala nie tylko określić tendencję do utleniania lub redukcji, ale także ułatwia ocenę niektórych właściwości chemicznych substancji, np.: moc elektrolitów oraz skłonność do tworzenia jonów. Wraz ze wzrostem stopnia utleniania pierwiastka wchodzącego w skład danego związku obserwuje się:

- wzrost właściwości utleniających
- wzrost mocy kwasów tlenowych,
- wzrost tendencji do tworzenia anionów,
- spadek właściwości redukujących,
- spadek mocy wodorotlenków,
- wzrost tendencji do tworzenia anionów.

Można więc oczekiwać, że jeśli pierwiastek grupy przejściowej występuje na kilku stopniach utlenienia, to jego tlenek na najniższym stopniu utlenienia powinien wykazywać właściwości zasadowe, tlenki na stopniach pośrednich – amfoteryczne, a na najwyższym – kwasowe. Takie stwierdzenie jest prawdziwe m.in. dla związków chromu i manganu.

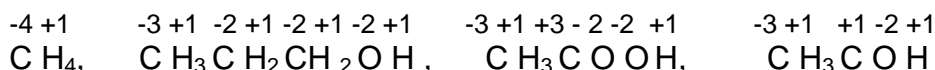
Stopień utlenienia pierwiastka wchodzącego w skład określonej substancji jest pojęciem umownym, definiowanym jako liczba dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisane zostałyby atomom tego pierwiastka, gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową. Stopień utlenienia wyznacza się na podstawie poniższych reguł:

1. Atomy pierwiastków w stanie wolnym mają stopień utlenienia równy zero, niezależnie od złożoności ich budowy, np.: Na, H₂, S₈.
2. Suma algebraiczna stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład obojętnej cząsteczki jest równa zero.
3. Suma stopni utlenienia pierwiastków tworzących jon jest równa ładunkowi tego jonu.
4. Fluor we wszystkich połączeniach ma stopień utlenienia -1.
5. Metale przyjmują w związkach dodatnie stopnie utlenienia, przy czym litowce mają zawsze stopień utlenienia +1, a berylłowce +2.
6. Wodór w związkach ma stopień utlenienia +1, z wyjątkiem wodoroków metali I i II grupy głównej, np.: NaH, CaH₂, w których stopień utlenienia wodoru wynosi -1.
7. Tlen w związkach przyjmuje stopień utlenienia -2, z wyjątkiem nadtlenków, np.: H₂O₂, BaO₂, w których stopień utlenienia tlenu wynosi -1, podtlenków, np.: KO₂, w których stopień utlenienia tlenu wynosi -0,5; fluorku tlenu OF₂, w którym stopień utlenienia tlenu wynosi +2.

W niektórych przypadkach stopień utlenienia może mieć wartość ułamkową, np. w jonie tetratationowym S₄O₆²⁻ stopień utlenienia siarki wynosi 5/2. Całkowity stopień utlenienia dla siarki wynosi +10 i jest to średni stopień utlenienia, który nie podaje rozmieszczenia elektronów w cząsteczce, ale może być wykorzystywany do bilansowania reakcji redoks.

Dla większości pierwiastków najwyższy dodatni stopień utlenienia równy jest liczbie elektronów na powłoce walencyjnej atomu, a najniższy, ujemny - odpowiada liczbie elektronów brakujących do wypełnienia tej powłoki.

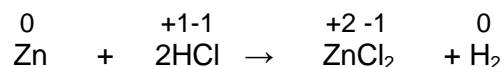
Przy ustalaniu stopni utlenienia w cząsteczkach związków organicznych analizuje się każdy atom węgla oddzielnie i korzysta z następującej zasady: suma stopni utlenienia atomu węgla i związanych z nim podstawników nie będących atomami węgla jest równa zero, np.:



Stopnia utlenienia nie można utożsamiać z wartościowością, np.: w kwasie szczawiowym H₂C₂O₄ stopień utlenienia węgla wynosi +3, podczas gdy atom węgla tworzy 4 wiązania. Zatem stopień utlenienia, choć często nie ma fizycznego sensu, jest przydatny do ustalania współczynników w równaniach redoks.

Typy reakcji redoks.

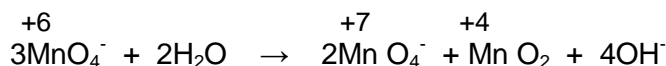
Reakcję chemiczną można sklasyfikować jako reakcję redoks jeżeli przemianie substratów w produkty towarzyszy zmiana stopnia utlenienia pierwiastków.



Powyższa reakcja będzie procesem redoks, ponieważ stopień utlenienia cynku po reakcji (+2) jest wyższy od stopnia utlenienia przed reakcją (0). Równocześnie ulega obniżeniu stopień utlenienia wodoru z +1 na 0. Podwyższenie stopnia utlenienia któregośkolwiek pierwiastka musi spowodować obniżenie stopnia utlenienia innego pierwiastka. Wynika to z faktu, że suma stopni utlenienia we wszystkich elektrycznie obojętnych cząsteczkach jest równa zeru.

Wśród reakcji redoks wyróżniamy także takie, w których następuje zmiana stopnia utlenienia tylko jednego pierwiastka. Są to reakcje:

- **dysproporcjonowania (dysmutacji)**, w których część atomów tego samego pierwiastka podwyższa, a część obniża stopień utlenienia, np.:



- **synproporcjonacji**, w których atomy tego samego pierwiastka z różnych stopni utlenienia przechodzą w jeden, wspólny stopień utlenienia, np.:



Redoksometria jest działem analizy miareczkowej opartym na reakcjach utlenienia i redukcji. **Metody oksydometryczne** służą do bezpośredniego oznaczania substancji o charakterze redukującym a stosowany w tych metodach titrant jest odczynnikiem o właściwościach utleniających. Do tej grupy metod należą: *manganometria*, *bromianometriami*, *chromianometria*. **Metody reduktometryczne** służą do oznaczania substancji o właściwościach utleniających a miareczkowanie prowadzi się titrantem o właściwościach redukujących.

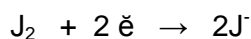
Zwykle przed miareczkowaniem redoks należy przeprowadzić oznaczaną substancję w postać zredukowaną (jeśli miareczkuje się roztworem utleniacza) lub w postać utlenioną (jeśli miareczkuje się roztworem reduktora). Najczęściej stosuje się takie roztwory utleniacza i reduktora, które następnie można łatwo usunąć z roztworu.

Do najważniejszych metod oksydometrycznych należą: manganometria, cerometria, chromianometria i bromianometria. W przypadku metod reduktometrycznych można wymienić: jodometrię i tytanometrię.

Najczęściej stosowaną metodą reduktometryczną jest **jodometria**, w której mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu odmiareczkuje się jod, wydzielany w równoważnej ilości w reakcji oznaczanej substancji utleniającej z jonami jodkowymi.

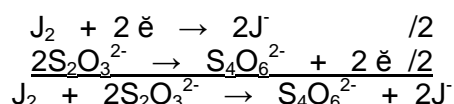
Oznaczenia jodometryczne można prowadzić za pomocą miareczkowania bezpośredniego i pośredniego ponieważ potencjał normalny układu redoks $\text{J}_2/2\text{J}^-$ znajduje się pomiędzy potencjałami mocnych utleniaczy i mocnych reduktorów.

W miareczkowaniu bezpośrednim titrantem jest mianowany roztwór jodu. W ten sposób można oznaczać reduktory, czyli substancje których potencjały utleniające są niższe od potencjału układu $\text{J}_2/2\text{J}^-$. Podczas miareczkowania zachodzi redukcja jodu przez oznaczane substancje:



Metodą bezpośredniego miareczkowania jodometrycznego można oznaczać jony: S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sn(II) , As(III) i Sb(III) .

W pośrednim miareczkowaniu jodometrycznym jako titrant wykorzystuje się mianowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Za jego pomocą odmiareczkuje się jod wydzielony z KJ przez substancje oznaczane w ilości równoważnej do ilości substancji oznaczanej. Tym sposobem oznacza się utleniacze, tj. substancje o potencjałach utleniających większych od potencjału układu $\text{J}_2/2\text{J}^-$. Podczas oznaczania jony jodkowe są utleniane przez oznaczane związki, a następnie jod utlenia titrant:



W pośrednim miareczkowaniu jodometrycznym oznaczane są jony BrO_3^- , JO_3^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Cl_2 , H_2O_2 , Cu(II) , Fe(III) i Ce(IV) .

Wskaźnikiem końca miareczkowania w jodometrii jest sam jod, który w wodnym roztworze jodku, może mieć w zależności od stężenia zabarwienie żółte lub brązowe. Znacznie intensywniejsze zabarwienie uzyskuje się w obecności roztworu skrobi jako wskaźnika. W reakcji jodu zeskrobia powstaje niebiesko zabarwiony związek adsorpcyjny.

Tlen rozpuszczony występuje we wszystkich wodach naturalnych stykających się z powietrzem atmosferycznym (wody powierzchniowe i płytkie wody podziemne). Głębokie wody podziemne zawierają tlen w niewielkich ilościach lub są go zupełnie pozbawione. Tlen rozpuszczony w wodzie pochodzi głównie z powietrza atmosferycznego a także z procesu fotosyntezy roślin wodnych (makrolitów, glonów, fitoplanktonu). Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodach naturalnych waha się w zakresie 0 – 14 mg O_2/dm^3 .

Ilość rozpuszczonego tlenu podawana w mg/dm^3 nie określa nasycenia wody tlenem w danych warunkach. Parametr ten jest bardzo ważny przy określaniu stopnia zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Nasycenie wody tlenem podawane jest najczęściej jako **procent nasycenia wody tlenem (N)** w danej temperaturze. Definiowany jest jako stosunek zawartości tlenu rozpuszczonego do maksymalnej zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie destylowanej w danej temperaturze przy ciśnieniu 1 atm (Tabela 12).

Tabela 12. *Rozpuszczalność tlenu w wodzie destylowanej stykającej się z powietrzem o zawartości 20,9% tlenu pod ciśnieniem 1013, 25hPa.*

Temperatura °C	Rozpuszczalność tlenu [mg · dm ⁻³]	Temperatura °C	Rozpuszczalność tlenu [mg · dm ⁻³]
0	14,64	18	9,46
1	14,22	19	9,27
2	13,82	20	9,08
3	13,44	21	8,90
4	13,09	22	8,73
5	12,74	23	8,57
6	12,42	24	8,41
7	12,11	25	8,25
8	11,81	26	8,11
9	11,53	27	7,96
10	11,26	28	7,82
11	11,01	29	7,69
12	10,77	30	7,56
13	10,53	31	7,43
14	10,30	32	7,30
15	10,08	33	7,18
16	9,86	34	7,07
17	9,66	35	6,95

Wody powierzchniowe czyste zawierają tlen w ilościach odpowiadających prawie 100 % nasycenia. Wody powierzchniowe zanieczyszczone w nieznacznym stopniu mają stopień nasycenia tlenem w granicach 80-95%, natomiast wyraźnie zanieczyszczone wykazują stopień nasycenia w granicach 40-50%. Jeżeli stopień nasycenia wody tlenem spadnie poniżej 30% może to skutkować śnięciem ryb. Przy obniżeniu stopnia nasycenia do zera ma miejsce deficyt tlenowy i w zbiorniku zaczynają dominować procesy beztlenowe. Przyczyną obniżenia stopnia nasycenia w wodach powierzchniowych jest wprowadzanie nadmiernych ilości zanieczyszczeń, w stężeniach przekraczających zdolność samooczyszczania danego zbiornika lub cieku wodnego. W wodach powierzchniowych stojących, zwłaszcza głębokich (jeziorach), zawartość tlenu uwarunkowana jest nie tylko zawartością zanieczyszczeń, ale także naturalną ich stratyfikacją. Im głębiej położona warstwa tym ilość rozpuszczonego tlenu jest mniejsza. W płytkich powierzchniowych wodach stojących przy silnym nasłonecznieniu zachodzi zjawisko **przesycenia wody tlenem**, czyli stopień nasycenia wody osiąga wartość powyżej 100% na skutek intensywnej fotosyntezy roślin wodnych. Dla takich zbiorników wodnych obserwuje się także dobową zmienność zawartości rozpuszczonego tlenu w wodzie – w ciągu dnia jest ona bardzo wysoka, natomiast nocą obniża się ze względu na brak fotosyntezy i zużywanie go przez plankton.

W wodach podziemnych obecność rozpuszczonego tlenu ma zarówno znaczenie dla oceny jej bezpieczeństwa sanitarnego jak również przy wykorzystaniu tej wody do celów przemysłowych. Płytkie wody podziemne zawierają nieznaczne ilość tlenu rozpuszczonego, wody głębokie są go praktycznie pozbawione. Jeżeli tlen w nich występuje w większych ilościach, może to świadczyć o ich zanieczyszczeniu wodami płytkimi (przebiecie warstwy wodonośnej). Przy ocenie właściwości korozyjnych wody podziemnej oprócz stężenia rozpuszczonego tlenu należy uwzględnić również stężenie agresywnego CO₂. Tlen w takim przypadku sprzyja korozji. Jeżeli w wodzie agresywny CO₂ nie występuje, obecny w niej tlen nie nadaje wodzie właściwości korodujących.

Do oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie stosuje się metodę Winklera lub przeprowadza się to oznaczenie przy użyciu sondy tlenowej.



Rys. 4. Galwaniczna sonda DurOx 325.

Chrom metaliczny i nierozpuszczalne związki chromu(III) uważa się za nieszkodliwe, natomiast właściwości kancerogenne, mutagenne i teratogenne wykazują związki chromu(VI). Najwyższe dopuszczalne stężenie chromu(VI) w wodzie przeznaczonych do spożycia wynosi $0,05 \text{ mg/dm}^3$. Źródłem chromu w wodach powierzchniowych są ścieki przemysłowe pochodzące z garbarni, galwanizerni, z zakładów lotniczych i przemysłu samochodowego. Natomiast w wodach podziemnych związku chromu występują rzadko.

Chrom może występować w wodzie w postaci sześciu – i trójwartościowego. Cr(III) jest trwały i w zwykłych warunkach nie zachodzi jego utlenianie do Cr(VI). W środowisku obojętnym sole chromu częściowo zhydrolizowane, w zależności od rodzaju anionu. W środowisku alkalicznym Cr(III) ulega wytraceniowi w postaci wodorotlenku. Cr(VI) może występować w roztworach alkalicznych w postaci jonów chromianowych i w kwaśnych – jako jony dwuchromianowe. W tej postaci chrom jest trwały w wodach nie zawierających substancji redukujących. Gdy środowisko będzie miało charakter redukujący nastąpi redukcja chromu(VI) do chromu(III).

W wodach wodociągowych związki chromu są rzadko spotykane. Ich obecność może być tłumaczona niedostatecznym oczyszczaniem wód powierzchniowych, zanieczyszczeniem ściekami przemysłowymi lub zanieczyszczeniem sieci wodociągowej wodami chłodniczymi, do których dodaje się związki chromu w celu ochrony rur przed korozją. Ze względu na toksyczne i rakotwórcze właściwości chromu(VI) dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do picia nie powinno przekraczać $0,05 \text{ mg/dm}^3$.

Do oznaczania chromu stosowane są następujące metody:

- miareczkowa jodometryczna
- kolorymetryczna z dwufenylokarbazydem.

Literatura

1. Buczkowski R., *Wybrane zagadnienia proekologiczne w chemii*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2002.
2. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT Warszawa 1999.
3. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerze J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
4. Kiedrzyńska L., Papciak D., Granops M., *Chemia sanitarna*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2006.
5. Krzechowska M., *Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego. Ćwiczenia laboratoryjne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
6. Pokojska U., *Przewodnik metodyczny do analizy wód*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 1999.
7. Szłyk E., Kurzawa M., Szydłowska-Czerniak A., Jastrzębska A., *Ilościowa analiza chemiczna. Metody wagowe i miareczkowe*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2005.
8. Szmal S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej* PZWL, 1997.

Ćwiczenie nr 6

REDOKSOMETRIA. CHEMIA SANITARNA.

OZNACZANIE TLENU ROZPUSZCZONEGO i CHROMU(VI) - instrukcja.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z miareczkowaniem redoksytrycznym na przykładzie oznaczeń jodometrycznych.

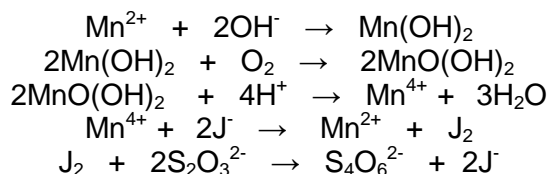
Zakres ćwiczenia obejmuje wykonanie oznaczenia zawartości tlenu rozpuszczonego metodą Winklera, obliczenie nasycenia wody tlenem oraz wykonanie oznaczenia zawartości chromu(VI) w badanej wodzie.

Uwaga: roztworów mianowanych pobranych z butelki do biurety lub zlewki a nie wykorzystanych do analizy, **NIE WOLNO** wlewać z powrotem do butelki, w której są przechowywane.

A. Oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego metodą Winklera.

Zasada metody

Oznaczanie tlenu rozpuszczonego przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie wprowadzony do zalkalizowanej roztworem jodku potasu (KJ + KOH) próbki badanej wody mangan w formie $MnSO_4$ wytrąca się w postaci białego, kłaczkowatego osadu $Mn(OH)_2$. Zawarty w wodzie tlen rozpuszczony utlenia mangan(II) do manganu(IV) – powstaje osad wodorotlenku manganu(IV) o barwie jasnobrązowej. W drugim etapie, po zakwaszeniu roztworu próbki kwasem siarkowym(VI), następuje rozpuszczenie osadu i redukcja manganu(IV) do manganu(II). W roztworze z dodanego KJ wydziela się wolny jod w ilości równoważnej zawartości tlenu rozpuszczonego, który następnie odmiareczkuje się tiosiarczanem sodu w obecności skrobi jako wskaźnika. Na podstawie ilości zużytego tiosiarczanu oblicza się zawartość tlenu w badanej wodzie. Przebieg procesów ilustrują poniższe reakcje:



Uwaga: pojawienie się białego osadu w pierwszej fazie oznaczania świadczy o braku tlenu w próbce.

Odczynniki: alkaliczny roztwór KJ, $MnSO_4$, H_2SO_4 , 0,0125 M $Na_2S_2O_4$, skrobia

Szkló: butelki inkubacyjne z ciemnego szkła z doszlifowanym, ukośnie ściętym korkiem, kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipetowania

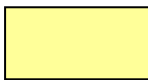
Sprzęt: termometr z podziałką o dokładności 0,1 °C

Materiał: woda wodociągowa

Wykonanie oznaczenia:

- wodę do oznaczenia pobrać z kranu – wylot kranu dokładnie umyć
- następnie wypuszczać wodę przez całkowicie otwarty w ciągu 10 minut

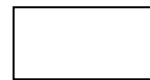
- pobrać próbkę wody wprost do przepłukanego nią naczynia
- po napełnieniu naczynia wylać nieco wody, tak by pod korkiem zostawić warstwę powietrza o grubości 4 cm, naczynie zamknąć,
- do 3 butelek inkubacyjnych o pojemności 250 ml nalać do pełna otrzymanej do analizy próbki, nadmiar cieczy usunąć zamykając butelkę korkiem tak, by pod korkiem nie pozostał pęcherzyk powietrza,
- do każdej butelki dodać po 2 ml roztworu $MnSO_4$ i po 2 ml alkalicznego roztworu jodku potasu $KJ + NaOH$ (wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię cieczy),
- zamknąć butelkę korkiem, tak aby nie powstał pęcherzyk powietrza pod korkiem,
- wymieszać (przekręcając butelkę 15 razy) i odstawić na 20 minut w ciemne miejsce, wydzielający się osad to $Mn(OH)_4$
- następnie dodać po 2 ml stężonego H_2SO_4 wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię cieczy,
- zamknąć butelkę korkiem i dokładnie wymieszać, aż osad się rozpuści,
- do 3 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml cieczy,
- miareczkować 0,0125 N roztworem $Na_2S_2O_3$ do uzyskania jasnożółtego zabarwienia, następnie dodać 1 ml roztworu skrobi i szybko miareczkować tym samym roztworem $Na_2S_2O_3$ do odbarwienia roztworu



jasnożółty



po dodaniu skrobi



po dodaniu $Na_2S_2O_3$

Uwaga: powtórzonego zabarwienia nie bierze się pod uwagę

- odczytać objętość zużytego roztworu $Na_2S_2O_3$ i obliczyć zawartość rozpuszczonego tlenu wg wzoru:

$$Z_{O_2} = \frac{a * V}{(V - b)} \quad [mg \ O_2/dm^3]$$

gdzie: V – objętość butelki inkubacyjnej, 250 ml
 a – objętość roztworu $Na_2S_2O_3$ zużyta na zmiareczkowanie jodu wydzielonego w 100 ml próbki, ml
 b – objętość dodanych roztworów $MnSO_4$, $KJ + NaOH$

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

B. Oznaczanie zawartości chromu (VI).

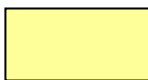
Odczynniki: 5% ZnSO₄, H₂SO₄, fenoloftaleina, 20% NaOH, 10% KJ, 0,0125 M Na₂S₂O₄, skrobia

Szkło: kolby stożkowe o poj. 200 – 300 ml, pipety wielomiarowe, biureta, cylinder miarowy 100 ml, podciągarka do pipetowania

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- do 3 zlewek o pojemności 250 ml przelać po ok. 170 ml otrzymanej do analizy próbki,
- dodać po 1 ml 5% roztworu ZnSO₄, dokładnie wymieszać,
- dodać 2 – 3 krople fenoloftaleiny,
- do każdej zlewki dodać (ciągle mieszając) kroplami roztwór NaOH do pojawienia się trwałego czerwonego zabarwienia, odstawić do sklarowania,
- do 3 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml klarownego roztworu znad osadu,
- dodać po 10 ml 10% roztworu KJ i po 1 ml roztworu H₂SO₄ (1+1),
- dobrze wymieszać i odstawić w ciemne miejsce na 10 minut,
- miareczkować 0,0125 N roztworem Na₂S₂O₃ do uzyskania jasnożółtego zabarwienia, następnie dodać 1 ml roztworu skrobi i szybko miareczkować tym samym roztworem Na₂S₂O₃ do odbarwienia roztworu,



jasnożółty



po dodaniu skrobi



po dodaniu Na₂S₂O₃

- odczytać objętość zużytego roztworu Na₂S₂O₃ i obliczyć zawartość Cr (VI) wg wzoru:

$$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = \frac{1000 * a * 17,35 * V_1}{V_{pr}} \quad [\text{mg/dm}^3]$$

gdzie: V₁ – objętość roztworu Na₂S₂O₃ zużyta na zmiareczkowanie próbki, ml

a – normalność roztworu Na₂S₂O₃, 0,0125 N

V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

Wyniki otrzymane z oznaczeń zawartości tlenu rozpuszczonego i chromu(VI) wpisać do tabeli.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- stronę tytułową
- cel i zakres ćwiczenia
- opis wykonania ćwiczenia (zasada oznaczenia, odczynniki, szkło, sprzęt, materiały, wykonanie ćwiczenia)
- otrzymane wyniki (tabela podpisana przez prowadzącego ćwiczenia)
- wnioski – odnieść się do aktualnych przepisów prawnych dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Przy opracowywaniu wniosków skorzystać z poniższej Tabeli 12.

Tabela 12 . Rozpuszczalność tlenu w wodzie destylowanej stykającej się z powietrzem o zawartości 20,9% tlenu pod ciśnieniem 1013, 25hPa.

Temperatura °C	Rozpuszczalność tlenu [mg · dm ⁻³]	Temperatura °C	Rozpuszczalność tlenu [mg · dm ⁻³]
0	14,64	18	9,46
1	14,22	19	9,27
2	13,82	20	9,08
3	13,44	21	8,90
4	13,09	22	8,73
5	12,74	23	8,57
6	12,42	24	8,41
7	12,11	25	8,25
8	11,81	26	8,11
9	11,53	27	7,96
10	11,26	28	7,82
11	11,01	29	7,69
12	10,77	30	7,56
13	10,53	31	7,43
14	10,30	32	7,30
15	10,08	33	7,18
16	9,86	34	7,07
17	9,66	35	6,95

POLITECHNIKA LUBELSKA
Wydział Inżynierii Środowiska
Inżynieria Środowiska

SPRAWOZDANIE
Z ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z CHEMII

Nr ćwiczenia

6

Temat ćwiczenia

Redoksymetria. chemia sanitarna.
Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą Winklera
i chromu(VI).

Imię i nazwisko studenta

.....
.....
.....

Rok studiów

Semestr

Data

Imię i nazwisko prowadzącego
ćwiczenia

Uwagi prowadzącego:

Oznaczanie tlenu rozpuszczonego i chromu (VI)

.....

Imię i Nazwisko
Grupa BDi
Data.....

Oznaczanie tlenu rozpuszczonego				
Nr próbki	a [ml]	Z _{o₂} [mg O ₂ /dm ³]		
1				
2				
3				
Z _{o₂} = [mg O ₂ /dm ³]				
Obliczanie stopnia nasycenia wody tlenem N [%]				
Nr próbki	Z _{o₂} [mg O ₂ /dm ³]	temp. wody [°C]	n [mg/ dm ³ O ₂]	N [%]
1				
2				
3				
N = [%]				
Oznaczanie zawartości chromu				
Nr próbki	V ₁ Na ₂ S ₂ O ₃ [ml]	[Cr ^{VI}] [mg/dm ³]		
1				
2				
3				
[Cr ^{VI}] = [mg/dm ³]				

gdzie:

$$Z_{O_2} = \frac{a * V}{(V - b)} \text{ [mg O}_2\text{/dm}^3\text{]} \quad N = \frac{Z_{O_2} * 100}{n} \text{ [%]} \quad Cr(VI) = \frac{1000 * c * 17,35 * V_1}{V_{pr}} \text{ [mg/dm}^3\text{]}$$

V₁ – objętość roztworu Na₂S₂O₃ zużyta na zmiareczkowanie próbki (ml),

V – pojemność butelki inkubacyjnej (250 ml),

a – objętość roztworu Na₂S₂O₃ zużyta na zmiareczkowanie jodu wydzielonego w 100 cm³ próbki (ml),

b – objętość dodanych roztworów MnSO₄, KJ + NaOH (ml),

n - liczba mg tlenu zawarta w 1 dm³ wody destylowanej potrzebna do nasycenia wody tlenem w danej temperaturze i p = 1013,25 hPa,

N – stopień nasycenia wody tlenem (%),

c - normalność roztworu Na₂S₂O₃ – 0,0125 n w oznaczaniu chromu ,

V_{pr} - objętość próbki wody użytej do analizy (ml)

Uwaga: jako wynik podać średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń

PRACOWNIA nr 9

WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA WODY. CHEMIA SANITARNA.

OZNACZANIE UTLENIALNOŚCI, BARWY, ZAPACHU, PRZEWODNICTWA i pH.

Zagadnienia do kartkówki:

1. Barwa – definicja, źródła, rodzaje barwy, jednostka, metody oznaczania.
2. Mętność – źródła, jednostki, metody oznaczania.
3. Podstawy kolorymetrii, nefelometria, turbidymetria.
4. Źródła i rodzaje zapachu, metody oznaczania, sposoby wyrażania intensywności i rodzaju zapachu.
5. Przewodnictwo - definicja, jednostka, metody pomiaru przewodnictwa, cel oznaczania przewodnictwa.
6. BZT_n – definicja, jednostka, metody oznaczania, cel oznaczania.
7. Fazy biochemicznego utleniania związków organicznych, krzywa przebiegu BZT_n.
8. ChZT – definicja, metody oznaczania ChZT, oznaczanie ChZT metodą dwuchromianową.
9. Utlenialność – definicja, źródła, jednostka, zależność między wartością utlenialności wody a jej czystością, metody oznaczania utlenialności.

Przy ocenie jakości wody ważną rolę odgrywają oznaczenia zarówno wskaźników fizycznych (barwa, mętność, zapach, temperatura, przewodnictwo właściwe) jak również wskaźników charakteryzujących zawartość związków organicznych (BZT, ChZT, utlenialność).

Barwa wody

Woda chemicznie czysta jest bezbarwna w cienkiej warstwie, natomiast w warstwie grubszej ma odcień niebieskawy. Wody naturalne całkowicie bezbarwne należą do rzadkości (wody potoków górskich). Wody podziemne i powierzchniowe wykazują barwę zielonkawożółtą o różnej intensywności. Zabarwienie to jest spowodowane obecnością związków chemicznych wylugowanych z gleby (np. związków żelaza) lub barwnych związków humusowych. Zabarwienie wody powierzchniowej może być też wywołane rozwijającymi się w niej organizmami. Taka sytuacja ma miejsce podczas zakwitów zbiorników wodnych – przy masowym rozwoju zielenic woda przybiera zabarwienie jasnozielone, w czasie rozwoju okrzemek zielonoszare a przy rozwoju sinic błękitnozielone. W przypadku wód powierzchniowych barwę mogą wywoływać odprowadzone do nich nieczyszczone ścieki przemysłowe.

Wyróżnia się następujące rodzaje barwy:

- **barwę pozorną** – wywołaną obecnością drobnej zawiesiny bogatej w żelazo, cząsteczki gliny; barwa ta zanika po odsączeniu zawiesiny,
- **barwę rzeczywistą** – wywołaną przez rozpuszczone w wodzie substancje.

Ponadto ze względu na rodzaj zanieczyszczenia można wyróżnić barwę:

- **naturalną** – spowodowaną naturalnymi zanieczyszczeniami lub domieszkami
- **specyficzną** – wywołaną obecnością ścieków przemysłowych.

Barwę można oznaczać:

- wg skali platynowo-kobaltowej
- wg skali dwuchromianowo-kobaltowej
- metodą opisową w przypadku barwy specyficznej
- metodą oznaczania liczby progowej
- metodą spektrofotometryczną.

Jednostką barwy jest zabarwienie, jakie nadaje 1 mg platyny zawartej w chloroplatynianie potasu K_2PtCl_6 rozpuszczonym w 1 dm³ wody destylowanej z dodatkiem 0,5 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Zasada oznaczania barwy z wykorzystaniem skali platynowo-kobaltowej i dwuchromianowo-kobaltowej polega na wizualnym porównaniu badanej próbki wody ze skalą wzorców. Jeżeli woda jest mętna należy usunąć zawiesinę poprzez odwirowanie lub sączenie na sączku ilościowym o średniej grubości. Jeżeli woda ma barwę odbiegającą od skali platynowo-kobaltowej należy próbkę rozcieńczyć do momentu aż jej intensywność będzie możliwa do oznaczenia wg dostępnej skali wzorców. Jeżeli barwa wody jest bardzo intensywna i odbiega od skali wzorców należy scharakteryzować ją w sposób opisowy.

Oznaczenie barwy wg liczby progowej (L_p) polega na ustaleniu objętości badanej wody rozcieńczonej do 100 ml wodą destylowaną, przy której po raz pierwszy zaobserwowano pojawienie się trwałego zabarwienia. Jako próbkę odniesienia używa się 100 ml wody destylowanej. Liczbę progową oblicza się ze wzoru:

$$L_p = \frac{100}{V}$$

gdzie:

V – objętość wody użyta do oznaczenia, przy której pojawił się zabarwienie

Najczęściej wody naturalne charakteryzują się barwą w zakresie 5 – 25 mg Pt/dm³. Spotykane są również wody o większej barwie – pochodzą one z terenów leśnych, bagnistych lub torfowiskowych. Dopuszczalna barwa wody wodociągowej zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi wynosi 15 mg Pt/dm³. Wszelkie odcienie wody poza zielonkawożółtym dyskwalifikują ją jako wodę pitną.

Mętność wody

Jest to optyczna właściwość wody, którą nadają jej drobne zawiesiny (cząstki gliny, ropy, związki żelaza, manganu, glinu, rozdrobnione substancje organiczne, plankton) powodujące zjawisko rozproszenia światła. Woda do picia powinna być klarowna i wykazywać mętność poniżej 1 NTU.

Mętność wody oznacza się następującymi metodami:

- **wizualną, turbidymetryczną** w zakresie 0 - 5 mg/dm³ i 5 - 50 mg/dm³
- **nefelometryczną**.

Oznaczenie mętności metodą wizualną polega na porównaniu intensywności przepuszczania światła przez próbkę wody w odniesieniu do skali wzorców.

Wody naturalne wykazują mętność powyżej 5 NTU.

Nefelometryczna metoda oznaczania mętności wody polega na porównaniu natężenia światła rozproszonego na koloidalnych cząstkach i drobnych zawiesinach z odpowiednio przygotowanymi wzorcami. Natężenie rozproszonego światła jest proporcjonalne do mętności badanej wody. Przyrządy wykorzystywane w tej metodzie noszą nazwę **nefelometrów**.

Za jednostkę mętności przyjmuje się mętność jaką posiada wzorzec sporządzony z 1 mg zawiesiny krzemionki rozpuszczonej w 1 dm³ wody destylowanej (1 mg SiO₂/dm³). Jako wzorzec można również zastosować formazynę. Jako jednostka mętności stosowana jest także jednostka NTU (*nephelometric turbidity unit*), która jest równoważna stosowanej w Polsce jednostce mg SiO₂/dm³.

Kolorymetria - technika analityczna polegająca na wykorzystywaniu zdolności badanych związków chemicznych do pochłaniania światła. Stężenie badanego roztworu badane jest przy pomocy sporządzonej krzywej wzorcowej. Krzywa ta jest funkcją absorpcji światła w zależności od stężenia roztworu. Zależność ta jest często liniowa.

Nefelometria - metoda analizy instrumentalnej polegająca na pomiarze stężenia roztworu na podstawie pomiaru natężenia światła rozproszonego przez zawiesinę, wykorzystująca efekt Tyndalla. Wiązka światła przechodząc przez roztwór koloidalny pod określonym kątem względem wiązki padającej, staje się widoczna w postaci tzw. stożka Tyndalla. Na tej podstawie oznacza się stężenie tej zawiesiny lub rozmiary tworzących ją cząstek.

Turbidymetria - jedna z metod spektrofotometrycznych w chemii analitycznej; służy do pomiaru mętności zawiesin. Istota metody jest analogiczna, jak w przypadku innych metod spektrofotometrycznych i opiera się na pomiarze relacji pomiędzy ilością światła emitowanego przez źródło, a ilością światła docierającą do detektora spektrofotometru, po przejściu przez komórkę (kuwetę) z badaną próbką.

Zapach wody

Zapach wody jest spowodowany lotnymi substancjami, które mogą mieć pochodzenie naturalne lub antropogeniczne (ścieki). Zapach w wodach powierzchniowych pochodzi najczęściej od substancji organicznych i gazów. Charakterystyczny zapach wodom powierzchniowym mogą nadawać wprowadzone do nich nieczyszczone ścieki zarówno komunalne jak i przemysłowe (zapach gnilny spowodowany siarkowodorem, indolem i skatolem) W przypadku wprowadzania ścieków rodzaj zapachu uzależniony jest od produkcji zakładu. Wody podziemne w większości przypadków są bezwonne.

Do naturalnych zapachów w wodzie powierzchniowej należą zapachy olejków eterycznych wydzielanych przez rośliny wodne, pleśnie, grzyby wodne i pierwotniaki. W wodach podziemnych najczęściej jego źródłem może być siarkowodór. Ogólnie zapachy dzieli się na **pochodzenia naturalnego** i **nienaturalnego**. Pierwszy rodzaj zapachów jest spowodowany w wodzie obecnością naturalnych substancji organicznych. Do tego rodzaju zapachów można zaliczyć zapach wilgotnej ziemi, korzy drzewnej, torfu, siana, olejków eterycznych wydzielanych przez plankton. Zapachy te pochodzą z gleby, osadów dennych zbiornika wodnego. Określa się je mianem **zapachów roślinnych (R)**. Zapachy te nie dyskwalifikują wody przeznaczonej do picia. Zapachy naturalne spowodowane obecnością substancji organicznych znajdujących się w stanie rozkładu i nadające wodzie przykry, czasem odrażający zapach zgniłych jaj, stęchły zapach gnijących ryb, zbutwiały, zapach pleśni, zapach fekalny należą do **zapachów gnilnych (G)**. Zapach gnilny świadczy o zanieczyszczeniu wody (z wyjątkiem zapachu siarkowodoru dla wód podziemnych) i nawet bardzo słaby zapach gnilny dyskwalifikuje przydatność wody do spożycia.

Do nienaturalnych zapachów należą wszystkie zapachy nie występujące w wodach naturalnych (zapach fenolu, benzyny, smoły). Określa się je jako **zapachy specyficzne (S)**, przy czym podaje się bliższe określenie zapachu, np. S (nafta).

Tabela 13. Grupy i rodzaje zapachów.

Grupa zapachu	Oznaczenie	Rodzaj zapachu
roślinny	R	ziemisty, trawiasty, kwiatowy, rybny, aromatyczny itp.
gnilny	G	stęchły, pleśni, feralny, siarkowodoru
specyficzny	S	fenolu, benzyny, chloru, nafty, smoły, lakieru

Do zapachów pochodzenia naturalnego zalicza się dwie grupy zapachów – roślinny (R) i gnilny (G). Do zapachów nienaturalnych zalicza się grupę zapachów specyficznych (S).

W celu pełnego opisu zapachu badanej wody oprócz podania grupy zapachu, należy wskazać jego intensywność w skali 0 – 5 (Tabela 14). Ponieważ zapach określa się metodą organoleptyczną w celu uniknięcia subiektywnych pomyłek oznaczenia tego powinno dokonywać równolegle kilka osób. Zapach wody do picia powinien być akceptowalny.

Tabela 14. Skala intensywności zapachów.

Intensywność zapachu	Wyczuwalność zapachu i jego znaczenie
0	brak zapachu
1	zapach bardzo słaby
2	zapach słaby
3	zapach wyraźny
4	zapach silny – dyskwalifikuje wodę do celów bytowo-gospodarczych
5	zapach bardzo silny – dyskwalifikuje wodę do celów bytowo-gospodarczych

Przewodnictwo właściwe wody

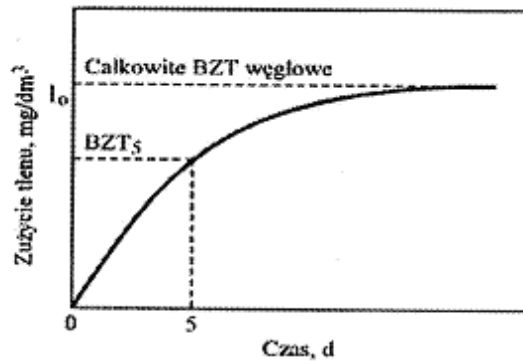
Parametr ten pozwala na szybki pomiar zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie. **Przewodnictwo właściwe wody κ** (inne określenia: konduktywność, przewodność właściwa) jest to zdolność roztworu wodnego do przewodzenia prądu elektrycznego. Definiuje się ją jako odwrotność oporu właściwego słupa cieczy zawartego pomiędzy elektrodami o powierzchni 1 cm^2 i odległości 1 cm . Jednostką tego parametru jest simens/cm (S/cm). Ponieważ roztwory cechuje bardzo małe przewodnictwo właściwe zazwyczaj wyraża się je w $\mu\text{S/cm}$. Świeża destylowana woda wykazuje przewodnictwo właściwe w zakresie $0,5 - 2,0 \mu\text{S/cm}$. Przewodnictwo właściwe wód naturalnych waha się w granicach $50 - 500 \mu\text{S/cm}$, a dla wód mineralnych może osiągać wartość $1000 \mu\text{S/cm}$. Wody naturalne zanieczyszczone przez ścieki przemysłowe wykazują przewodnictwo właściwe nawet $10\,000 \mu\text{S/cm}$. Oznaczenie przewodnictwa właściwego wody wykonuje się w celu stwierdzenia czystości wody destylowanej, zdemineralizowanej, kondensatów a także wody wodociągowej. Nagły wzrost przewodnictwa właściwego wody może świadczyć o jej zanieczyszczeniu związkami mineralnymi, gdyż przewodnictwo wody wynikające z obecności w niej związków organicznych jest niewielkie.

Na podstawie pomiaru przewodnictwa właściwego można określić przybliżoną zawartość kationów i anionów (w mval/dm^3) mnożąc wynik przewodnictwa w $\mu\text{S/cm}$ przez $0,01$.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) jest terminem umownym. Oznacza się go zarówno dla wody i ścieków. Określa ilość tlenu wyrażoną w mgO_2/dm^3 wody lub ścieków, potrzebną do utlenienia związków organicznych zawartych w wodzie lub w ściekach metodą biochemiczną, przy udziale mikroorganizmów, w warunkach tlenowych w temperaturze 20°C . Związki organiczne w wodach naturalnych mogą być pochodzenia autogenicznego (zanieczyszczenia naturalne – wymywane z gleb, produkty autotrofii, produkty przemiany materii organizmów zwierzęcych) oraz pochodzenia antropogenicznego (nieoczyszczone ścieki). W przypadku silnego zanieczyszczenia wody dużą ilością związków organicznych i brakiem tlenu rozwijają się mikroorganizmy beztlenowe powodujące anaerobowy rozkład związków organicznych (gnicie). Produktami rozkładu są siarkowodór, metan, amoniak i indol. W warunkach tlenowych rozwijają się natomiast organizmy aerobowe zdolne do rozkładu związków organicznych do dwutlenku węgla, wody, związków azotowych, siarczanów i innych produktów bezwonnych. Na początku ulegają biodegradacji związki łatwo degradowane (cukry proste, aminokwasy), później zaś związki złożone (cukry, lipidy, związki humusowe). Całkowity aerobowy rozkład związków organicznych może trwać nawet 100 dni. Przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie rozkładowi ulegają węglowodany (do 20 dni). Etap drugi dotyczy rozkładu organicznych związków azotu. Procesy biochemicznego utleniania związków organicznych najintensywniej w ciągu pierwszych 5 dni. W wodach powierzchniowych w tym okresie uzyskuje się BZT na poziomie 68%. Stąd też przyjęto w praktyce okres 5 dni za wystarczający do charakterystyki procesu biochemicznego rozkładu związków organicznych. Jest on opisany symbolem BZT_5 . Jeżeli BZT jest oznaczany w okresie innym niż 5 dni, to uwidacznia się to poprzez dodanie odpowiedniego indeksu liczbowego, np. jeżeli oznaczano BZT dla okresu 20 dni to zapis wygląda następująco - BZT_{20} . Do prawidłowego przeprowadzenia procesu BZT oprócz tlenu mikroorganizmy

potrzebują wielu substancji pożywkowych (głównie N i P), mikroelementów oraz odpowiedniego pH (optymalne 7 – 8). Wiele z obecnych w wodzie lub ściekach związków może działać toksycznie na mikroby, skutkując opóźnieniem w rozkładzie związków organicznych lub zahamowaniem procesu. Należą do nich metale ciężkie, pestycydy, detergenty.

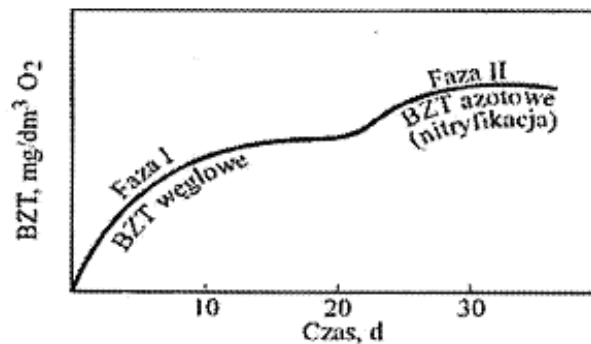
Krzywa przebiegu BZT



Rys. 5. Krzywa przebiegu BZT węglowego.

Podczas utleniania azotu anionowego następuje zużycie tlenu. Przy badaniu procesu BZT w warunkach laboratoryjnych obserwuje się na ogół dwie fazy :

- fazę I - tzw. BZT węglowe
- fazę II - tzw. BZT azotowe.



Rys. 6. Krzywa BZT węglowego i azotowego.

W fazie I zachodzi zużycie tlenu na rozkład związków organicznych i powstanie amoniaku. W fazie II zachodzi zużycie tlenu na utlenienie amoniaku do azotanów (nityfikacja). Jeśli woda zawiera duże ilości amoniaku, procesy te mogą się na siebie nakładać. Zużycie tlenu na nityfikację w wodach można określić, wykonując pomiary BZT wody z inhibitorem i bez inhibitora nityfikacji.

Do oznaczania BZT w wodzie i ściekach wykorzystuje się następujące metody:

- metodę rozcieńczeń
- metody manometryczne Sierpa i Warburga
- metody automatyczne (np. przy użyciu systemu OxiTop Control).

OZNACZENIE BZT METODĄ ROZCIEŃCZEŃ

W przypadku próbek wody lub ścieków bardziej zanieczyszczonych ilość tlenu w nich zawarta jest niewystarczająca, dlatego stosuje się rozcieńczanie wodą, która jest specjalnie przygotowana i stanowi źródło tlenu. Skład wody do rozcieńczeń: woda destylowana z dodatkiem: buforu fosforanowego, siarczanu magnezu, chlorku wapnia i chlorku żelaza. (pH = 7,2). W celu maksymalnego wysycenia przygotowanej wody tlenem należy przepuszczać przez nią powietrze minimum kilkanaście godzin. Odstawić w 20°C na 5-7 dni w celu stabilizacji. Zawartość tlenu w tak przygotowanej wodzie powinna wahać się w przedziale 8-9 mgO₂/dm³. Skalę rozcieńczenia przygotować zgodnie z tabelą 1. W celu oznaczenia BZT nappełnić dwie butelki inkubacyjne badaną rozcieńczoną próbką, zamknąć je korkami szklanymi w taki sposób by nie pozostał pęcherzyk powietrza. W jednej butelce oznaczyć zawartość tlenu niezwłocznie po napełnieniu (metodą Winklera), drugą inkubować w temperaturze 20°C przez okres 5 dni, po czym oznaczyć zawartość tlenu tą samą metodą. Równolegle oznaczyć zawartość tlenu w samej wodzie do rozcieńczeń (przed i po inkubacji).

Oznaczanie BZT w wodach zanieczyszczonych substancjami refrakcyjnymi oraz zawierających substancje toksyczne dla organizmów żywych (biorących udział w biodegradacji zanieczyszczeń organicznych) jest mało przydatne w ocenie jakości takiej wody. W wodzie używanej do celów komunalnych wartość BZT₅ nie powinna być większa niż 4,0 gO₂/m³.

SYSTEM OxiTop



Pomiary OxiTop[®] polegają na pomiarach ciśnienia w zamkniętym systemie: mikroorganizmy znajdujące się w próbce zużywają tlen i produkują przy tym CO₂, absorbowany przez NaOH. Powstaje podciśnienie, które jako wartość pomiarowa może być bezpośrednio odczytana w mg/l. Objętość próby może być regulowana w zależności od ilości tlenu do dyspozycji, aby móc przeprowadzić zupełny pomiar BZT.

Dzięki zróżnicowanym objętościom można dokonywać pomiaru w zakresie pomiarowym do 4000 mg/l. Główki OxiTop[®] (zielone i żółte) posiadają funkcję AutoTemp - kiedy temperatura próby jest za zimna, automatycznie następuje opóźnienie pomiaru, dopóki temperatura nie ustabilizuje się, najczęściej trwa to 1 godzinę. Obok automatycznej pamięci 5 wartości pomiarowych (1 wartość na dzień) można odczytywać wartości pomiarowe ręcznie zarówno w trakcie, jak również po upływie 5 dni, co usprawnia kontrolę (www.wtw.pl).

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)

Jest to ilość tlenu równoważna ilości utleniacza zużytego do utlenienia substancji zawartych w jednostce objętości badanej wody. W zależności od użytego środka utleniającego różni się zapotrzebowanie tlenu nadmanganianowe ChZT-Mn (utlenialność, indeks nadmanganianowy) oraz dwuchromianowe ChZT-Cr

ChZT-Cr polega na utlenianiu zawartych w wodzie związków organicznych i niektórych nieorganicznych za pomocą mieszaniny utleniającej składającej się z $K_2Cr_2O_7$ i stężonego H_2SO_4 a następnie odmiareczkowaniu $K_2Cr_2O_7$, który nie przereagował, za pomocą siarczynu żelaza(II) amonu wobec ferroiny jako wskaźnika. Utlenianie prowadzi się przy użyciu katalizatora Ag_2SO_4 w zestawie destylacyjnym z chłodnicą zwrotną utrzymując próbkę w stanie wrzenia przez 10 minut.

W oznaczaniu ChZT utleniane są głównie substancje organiczne i w ilości 95-100% wartości teoretycznej. Utlenieniu nie ulega jedynie benzen, toluen i pirydyna.

Utlenialność wody (U) – to umowny wskaźnik określający zdolność wody do pobierania tlenu z $KMnO_4$, w roztworze kwaśnym lub alkalicznym wskutek utleniania się obecnych w wodzie związków organicznych a także niektórych łatwo utleniających się związków nieorganicznych (np. sole żelaza(II), azotyny, siarczki, chlorki i inne). Utlenialność jest jedynie wskaźnikiem orientacyjnym, gdyż daje jedynie ogólną charakterystykę zanieczyszczenia próbki związkami organicznymi. Oznaczona tą metodą ilość związków organicznych, zwłaszcza azotowych, stanowi jedynie 60 – 70 % rzeczywistego stężenia tych substancji. Pełniejszą informację na temat zawartości związków organicznych w badanej próbce daje oznaczenie ChZT-Cr (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), gdyż przy zastosowaniu silniejszego utleniacza ulega utlenieniu więcej związków organicznych. Pomimo, że utlenialność jest jedynie wskaźnikiem orientacyjnym ilość związków organicznych zawartych w wodzie, jej wartość ma duże znaczenie przy ocenie stopnia zanieczyszczenia wód naturalnych związkami organicznymi.

Przy wysokiej utlenialności wywołanej obecnością związków organicznych pochodzenia zwierzęcego woda dodatkowo wykazuje podwyższone stężenie chlorków i związków azotowych, oraz opalizację przy niekoniecznie zwiększonej barwie. Gdy utlenialność wywołana jest przez organiczne związki pochodzenia roślinnego, obok podwyższonej utlenialności woda wykazuje podwyższoną barwę.

Z higienicznego punktu widzenia utlenialność wody ma istotne znaczenie wówczas, gdy wywołana jest związkami organicznymi pochodzenia zwierzęcego, co sugeruje zanieczyszczenie fekaliami i potencjalne zagrożenie mikrobiologiczne.

Wody naturalne niezanieczyszczone mają utlenialność od ułamka do 2-3 mgO_2/dm^3 (dotyczy to wód głębinowych i niezanieczyszczonych wód powierzchniowych). W przypadku zawartości dużej ilości substancji humusowych – utlenialność może osiągnąć wartość nawet do kilkuset mgO_2/dm^3 . Utlenialność wody do picia nie powinna przekraczać 3 mgO_2/dm^3 (wg rozporządzenia 5 mgO_2/dm^3). W przypadku wód zabarwionych utlenialność może być wyższa, pod warunkiem że inne cechy wody nie wskazują na jej zanieczyszczenie.

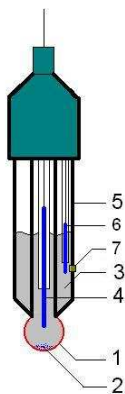
Do oznaczania utlenialności stosuje się dwie metody w zależności od stężenia chlorków w próbce analizowanej wody. Gdy stężenie chlorków nie przekracza 300 mg/dm^3 to utlenialność oznacza się w środowisku kwaśnym, a gdy chlorki występują w koncentracji powyżej 300 mg/dm^3 to stosuje się metodę opartą na utlenianiu w środowisku alkalicznym.

Odczyn wody (pH)

Odczyn wody jest ważnym wskaźnikiem składu chemicznego wody i ma duże znaczenie w procesach uzdatniania wody, kontroli korozyjności wody w wodociągach, a przede wszystkim dla organizmu człowieka. Zwykle wody naturalne powierzchniowe posiadają pH w zakresie 6,5 – 8,5 co odpowiada wymaganiom stawianym wodzie do picia.

Obniżenie odczynu dla tych wód jest spowodowane wprowadzeniem kwaśnych ścieków. Wysokie wartości pH są typowe po wprowadzeniu do wód powierzchniowych ścieków alkalicznych a także jest charakterystyczne dla zbiorników zeutrofizowanych. Na wartość pH wód podziemnych wpływa rodzaj podłoża – przy kontakcie z warstwami kwarcowymi wody mają odczyn kwaśny a gdy jest to podłoże wapienne – odczyn zasadowy.

Do oznaczania pH wody wykorzystuje się metodę elektrometryczną, której zasada polega na pomiarze siły elektromotorycznej SEM ogniwa złożonego z elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia zanurzonych w badanym roztworze. Zmierzony potencjał jest proporcjonalny do wartości pH.



Istnieje wiele różnych konstrukcji elektrod pH-metrów. Najbardziej rozpowszechnione są jednak pH-metry ze zintegrowanymi elektrodami (wzorcową i pomiarową) w jednej, szklanej sondzie, o kształcie rurki. Układ ten jest zwykle oparty na wzorcowym roztworze chlorku srebra i układzie elektrod wykonanych ze srebra:

1. kulka z porowatego szkła, przez którą mogą swobodnie przenikać jony hydroniowe odpowiadające za pH analizowanego roztworu
2. czasami na dnie kulki zbiera się nieco stałego chlorku srebra, co jest zjawiskiem normalnym, nie wpływającym na czułość pomiaru
3. wewnętrzny roztwór wzorcowy - zwykle 0,1 M HCl
4. elektroda pomiarowa - wykonana ze srebra
5. szklana obudowa całego układu elektrod
6. elektroda wzorcowa - wykonana ze srebra i zanurzona we wzorcowym roztworze chlorku srebra
7. membrana łącząca roztwór wzorcowy z roztworem, którego pH się mierzy - membrana ta jest zwykle wykonana z gęstego spieku ceramicznego, który zapobiega mieszanii się obu roztworów ale zapewnia ich elektryczne połączenie.

Literatura

1. Buczkowski R., *Wybrane zagadnienia proekologiczne w chemii*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2002.
2. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, WNT Warszawa 1999.
3. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerze J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
4. Kiedrzyńska L., Papciak D., Granops M., *Chemia sanitarna*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2006.
5. Krzechowska M., *Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego. Ćwiczenia laboratoryjne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
6. Pokojska U., *Przewodnik metodyczny do analizy wód*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 1999.
7. Szłyk E., Kurzawa M., Szydłowska-Czerniak A., Jastrzębska A., *Ilościowa analiza chemiczna. Metody wagowe i miareczkowe*, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika w Toruniu, Toruń 2005.
8. Szmal S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej* PZWL, 1997.

Ćwiczenie nr 7

WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA WODY. CHEMIA SANITARNA.

OZNACZANIE UTLENIALNOŚCI, BARWY, ZAPACHU, PRZEWODNICTWA i pH - instrukcja.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie ze wskaźnikami charakteryzującymi fizyczne właściwości wody (barwa, zapach, mętność, przewodnictwo właściwe) oraz ze wskaźnikami charakteryzującymi zawartość związków organicznych w wodzie (utlenialność, BZT, ChZT).

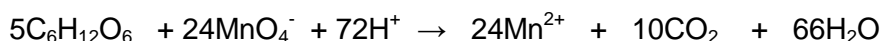
Zakres ćwiczenia obejmuje wykonanie oznaczenia utlenialności, barwy, zapachu, przewodnictwa i pH badanej wody.

Uwaga: roztworów mianowanych pobranych z butelki do biurety lub zlewki a nie wykorzystanych do analizy, **NIE WOLNO** wlewać z powrotem do butelki, w której są przechowywane.

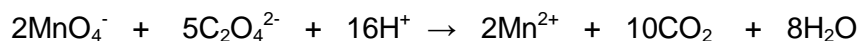
A. Oznaczanie utlenialności (chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą nadmanganianową w środowisku kwaśnym).

Zasada metody

Metoda oznaczania utlenialności polega na określeniu ilości KMnO_4 (w przeliczeniu na tlen) potrzebnej do utlenienia związków organicznych i niektórych łatwo utleniających się związków nieorganicznych obecnych w zakwaszonej kwasem siarkowym próbce wody. Manganian(VII) potasu utlenia związki organiczne do prostych związków wg reakcji:



Nadmiar manganianu(VII) potasu redukuje się dodanym w ilości równoważnej kwasem szczawianem sodu, którego nadmiar odmiareczkuje się KMnO_4 według reakcji:



Odczynniki: 0,0125N KMnO_4 , kwas siarkowy 1+3, 0,0125 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Szkło: kolby stożkowe poj. 200-300 ml, pipeta jednomiarowa 100 ml, pipety wielomiarowe, biureta.

Sprzęt: łaźnia wodna

Wykonanie oznaczenia:

- do 3 kolb stożkowych o pojemności 200 – 300 ml pobrać pipetą jednomiarową po 100 ml otrzymanej do analizy próbki,
- do każdej kolby dodać pipetą wielomiarową 10 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) (1+3) i 10 ml roztworu 0,0125N manganianu(VII) potasu KMnO_4 ,
- wymieszać zawartość kolby i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej przez 30 minut,
- po wyjęciu z łaźni natychmiast dodać 10 ml roztworu 0,0125N szczawianu sodu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i wymieszać,
- po odbarwieniu miareczkować na gorąco roztworem 0,0125N manganianu(VII) potasu KMnO_4 do wystąpienia lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez kilka minut,



po miareczkowaniu KMnO_4

- odczytać objętość zużytego roztworu KMnO_4 na zmiareczkowanie próbki i obliczyć utlenialność wg poniższego wzoru:

$$U = \frac{200 * V_1}{V_{pr}} \quad [\text{mg O}_2/\text{dm}^3]$$

gdzie: V_1 – objętość zużytego roztworu KMnO_4 na miareczkowanie próbki, ml
 V_{pr} – objętość próbki użytej do analizy, 100 ml

UWAGA: jako wynik podać średnią arytmetyczną z 3 oznaczeń

B. Oznaczanie barwy.

Zasada metody polega na wizualnym porównaniu barwy badanej próbki wody ze skalą wzorców.

Odczynniki: skala wzorców (platynowo-kobaltowa) o wartościach barwy: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg Pt/dm³

Szkló: cylindry Nesslera o poj. 100 ml

Sprzęt: statyw (komparator)

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

- otrzymaną do analizy próbką napełnić cylinder Nesslera o pojemności 100 ml,
- cylinder z badaną próbką umieścić w statywie,
- po obu stronach badanej próbki ustawić wzorce o barwie najbardziej zbliżonej do barwy próbki,
- barwę określić patrząc z góry na słup cieczy,
- wynik oznaczenia podać w mg Pt/dm³

Uwaga: jeżeli intensywność barwy badanej próbki wody przewyższa 100 mg Pt/dm³ należy próbkę rozcieńczyć – do cylindra Nesslera pobrać 50 ml badanej wody i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 100 ml. Próbkę należy rozcieńczać do momentu uzyskania

intensywności barwy mieszczącej się w skali wzorców. Przy obliczaniu barwy uwzględnić krotność rozcieńczeń.

$$B = \frac{100 * a}{V_{pr}} \quad [\text{mg Pt/dm}^3]$$

gdzie: a – odczytana ze skali wzorców barwa badanej wody, mgPt/dm³
V_{pr} – objętość badanej wody użyta do analizy, ml

np. jeżeli próbka analizowanej wody była rozcieńczana 2-krotnie to V_{pr} = 25 ml

lub
$$B = 2^n * a \quad [\text{mg Pt/dm}^3]$$

gdzie: a – odczytana ze skali wzorców barwa badanej wody, mg Pt/dm³
n – ilość rozcieńczeń

C. Oznaczenie zapachu metodą organoleptyczną bezpośrednią.

Zasada metody polega na określeniu za pomocą powonienia grupy zapachu (roślinny – R, gnilny – G, specyficzny – S) i jego intensywności według sześciostopniowej skali (0 – 5). Intensywność zapachu oznacza się na zimno w temperaturze 18 -20°C i na gorąco w temperaturze 60°C.

Szkło: kolby stożkowe z doszlifowanym korkiem o poj. 500 ml, butelka inkubacyjna, cylinder miarowy 100 ml, szkiełko zegarkowe

Sprzęt: łaźnia wodna

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia intensywności zapachu na zimno:

- do butelki inkubacyjnej o poj. 200 - 300 ml odmierzyć cylindrem miarowym 100 ml otrzymanej do analizy próbki wody
- otworzyć butelkę i natychmiast wąchać zawartość przy wylocie szyjki,
- wynik oznaczenia podać w postaci symbolu zawierającego informację o rodzaju i intensywności zapachu oraz o warunkach przeprowadzania próby (na zimno, gorąco, temperatura wykonania oznaczenia).

Wykonanie oznaczenia intensywności zapachu na gorąco:

- do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem o poj. 500 ml odmierzyć cylindrem miarowym 100 ml otrzymanej do analizy próbki wody,
- kolbę przykryć szkiełkiem zegarkowym i umieścić w łaźni wodnej,
- ogrzewać do temperatury 60°C,
- po wyjęciu z łaźni kolbę zamknąć korkiem i kilkakrotnie wstrząsnąć,

- otworzyć kolbę i natychmiast wąchać zawartość przy wylocie szyjki,
- wynik oznaczenia podać w postaci symbolu zawierającego informację o rodzaju i intensywności zapachu oraz o warunkach przeprowadzania próby -na zimno, gorąco, np. z 4R oznacza, że zapach określano na zimno, jest to zapach silny i należy do grupy zapachów roślinnych. Dla grupy zapachów specyficznych należy dodatkowo podać rodzaj zapachu, np. z 1S (benzyna).

Tabela 13. Grupy i rodzaje zapachów.

Grupa zapachu	Oznaczenie	Rodzaj zapachu
roślinny	R	ziemisty, trawiasty, kwiatowy, rybny, aromatyczny itp.
gnilny	G	stęchły, pleśni, feralny, siarkowodoru
specyficzny	S	fenolu, benzyny, chloru, nafty, smoły, lakieru

Tabela 14. Skala intensywności zapachów.

Intensywność zapachu	Wyczuwalność zapachu i jego znaczenie
0	brak zapachu
1	zapach bardzo słaby
2	zapach słaby
3	zapach wyraźny
4	zapach silny – dyskwalifikuje wodę do celów bytowo-gospodarczych
5	zapach bardzo silny – dyskwalifikuje wodę do celów bytowo-gospodarczych

D. Oznaczanie przewodności elektrolitycznej metodą konduktometryczną.

Zasada metody

Przewodność elektrolityczna roztworu określa jego zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. Przenośnikami prądu w roztworze są jony. Wielkość przewodności jest proporcjonalna do stężenia substancji mineralnych występujących w postaci jonowej. Ponieważ wielkość przewodności elektrolitycznej zależy od sposobu pomiaru, przyjęto posługiwać się ściśle zdefiniowaną przewodnością elektrolityczną właściwą, która odnosi się do słupa roztworu o przekroju 1 cm^2 i wysokości 1 cm . Jednostką przewodności jest simens (odwrotność oma), symbol S. Przewodność elektrolityczną właściwą wody podaje się zwykle w mS/cm lub przy niskiej mineralizacji $\mu\text{S/cm}$.

Szkło: zlewki poj. 25 ml

Sprzęt: konduktometr, czujnik konduktometryczny, tryskawka

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

Badaną próbkę wody wlać do zlewki. Elektrode konduktometru wyjąć z kolby, opłukać wodą destylowaną z tryskawki, osuszyć bibułą. Następnie według instrukcji obsługi konduktometru zmierzyć przewodność elektrolityczną właściwą i odczytać wartość temperatury. Po

wykonanym pomiarze dokładnie opłukać elektrodę konduktometru wodą destylowaną z tryskawki i osuszyć kawałkiem bibuły. Następnie elektrodę odstawić do kolby. Badanie wykonać w trzech powtórzeniach.

Uwaga: wynik pomiaru zależy od temperatury, w związku z czym należy zaznaczyć, jakiej temperatury dotyczy (np. zapis EC_{20} oznacza przewodność w temperaturze $20^{\circ}C$). Jako standardową temperaturę przyjmuje się $25^{\circ}C$.

Co pewien czas należy przeprowadzić kalibrację czujnika konduktometrycznego stosując w tym celu roztwór o znanej przewodności elektrolitycznej (najczęściej jest to 0,01 M KCl i $EC_{25} = 1,412$ mS/cm. Po dłuższej serii pomiarów zaleca się przepłukać elektrody konduktometru 2% HCl.

E. Oznaczanie odczynu (pH) roztworu metodą potencjometryczną.

Zasada metody

Oznaczanie pH roztworu metodą potencjometryczną polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia, które zanurzone są w badanej próbce. Pomiar pH powinien być wykonany bezpośrednio po pobraniu próbki wody.

Szkło: zlewki o poj. 25 ml

Sprzęt: pehametr laboratoryjny, elektroda zespolona do pomiaru pH, tryskawka z wodą destylowaną, bibuła do osuszania elektrody.

Materiał: badana woda

Wykonanie oznaczenia:

Elektrodę pehametru wyjąć z kolby, dokładnie opłukać wodą destylowaną z tryskawki, osuszyć bibułą. Do zlewki przelać odpowiednią ilość badanej wody, tak aby elektroda zespolona była w nim zanurzona powyżej punktu kontaktu. Uruchomić pehametr zgodnie z instrukcją obsługi. Odczytać wskazania pehametru - wartość pH i temperaturę. Po wykonanym pomiarze dokładnie opłukać elektrodę pehametru wodą destylowaną z tryskawki i osuszyć kawałkiem bibuły. Następnie elektrodę odstawić do kolby. Pomiar pH wykonać w trzech powtórzeniach.

Wyniki otrzymane z oznaczeń zawartości utlenialności, barwy, zapachu, przewodnictwa i pH wpisać do tabeli.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

- stronę tytułową
- cel i zakres ćwiczenia
- opis wykonania ćwiczenia (zasada oznaczenia, odczynniki, szkło, sprzęt, materiały, wykonanie ćwiczenia)
- otrzymane wyniki (tabela podpisana przez prowadzącego ćwiczenia)
- wnioski – odnieść się do aktualnych przepisów prawnych dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

SPRAWOZDANIE
Z ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z CHEMII

Nr ćwiczenia	7
Temat ćwiczenia	Wskaźniki zanieczyszczenia wody. Chemia sanitarna. Oznaczanie barwy, zapachu, pH, przewodnictwa właściwego i utlenialności wody.
Imię i nazwisko studenta
Rok studiów	
Semestr	
Data	
Imię i nazwisko prowadzącego ćwiczenia	

Uwagi prowadzącego:

Wskaźniki zanieczyszczenia wody

.....

 Imię i Nazwisko
 Grupa BDi
 Data.....

Oznaczenie barwy	
Barwa = [mgPt/dm ³]	
Ilość rozcieńczeń	

Oznaczenie zapachu			
Na zimno/ gorąco	Grupa zapachu	Rodzaj zapachu	Intensywność
.....

Oznaczenie pH		
Nr pomiaru	Wartość pH	Temperatura pomiaru [°C]
1		
2		
3		
pH =		

Oznaczenie przewodnictwa		
Nr pomiaru	Wartość przewodnictwa [S/cm]	Temperatura pomiaru [°C]
1		
$\kappa = \dots\dots\dots$ S/cm		
Zawartość kationów i anionów		
$Z = \dots\dots\dots$ [mval/dm ³]		

Oznaczenie utlenialności		
Nr próbki	V ₁ [ml]	U [mg O ₂ /dm ³]
1		
2		
3		
U = [mg O ₂ /dm ³]		