

Oznaczanie zawartości żelaza i manganu w wodzie

Żelazo

Zawartość żelaza w skorupie ziemskiej wynosi ponad 5% (czwarte miejsce wśród pierwiastków wchodzących w skład skorupy ziemskiej). Pierwiastek ten wchodzi w skład wszystkich skał osadowych i gleb, gdzie najczęściej występuje w postaci uwodnionych tlenków i wodorotlenków. Z tego względu związki żelaza w sposób powszechny występują w wodach powierzchniowych i podziemnych. Źródłem żelaza w wodzie mogą być także ścieki przemysłowe oraz procesy korozji rurociągów i innych konstrukcji żelaznych.

Żelazo w wodach naturalnych występuje w formie jonów Fe^{+2} i Fe^{+3} . Przy braku tlenu (wody podziemne) dominuje forma Fe^{+2} . Obecność tlenu rozpuszczonego w wodzie sprzyja utlenianiu jonów Fe^{+2} do jonów Fe^{+3} . Wodorotlenek żelaza $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest jednak bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie i w wodach naturalnych, ubogich w związki organiczne, żelazo trójwartościowe występuje w śladowych ilościach. Rozpuszczalność $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest zależna, między innymi, od odczynu wody. Przy odczynie $\text{pH}=4$ jego rozpuszczalność wynosi około $0,05 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, dla wyższych wartości pH jest jeszcze niższa. Obecność w wodach związków organicznych, głównie kwasów humusowych, prowadzi do utworzenia stosunkowo trwałych, rozpuszczalnych bądź koloidalnych, kompleksów zarówno z jonami Fe^{+2} jak i Fe^{+3} . W wodach takich żelazo dwu- i trójwartościowe może występować w znacznych ilościach.

Żelazo spotykane w wodach naturalnych, nie zanieczyszczonych, występuje w różnych stężeniach - od ilości śladowych do kilku $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Czasami spotyka się wody o zawartości kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, szczególnie w obecności związków organicznych, amoniaku i CO_2 . Wody powierzchniowe zawierają żelazo w setnych i dziesiętnych $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Wody podziemne mają go więcej - do $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Wody mineralne zawierają przeważnie około 1 g Fe w 1 m^3 , niekiedy ponad $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ - są to tzw. wody żelaziste. Bogate w żelazo są także wody towarzyszące pokładom alunów, łupków pirytowych i siarczkowych rud zawierających żelazo. Znaczne ilości żelaza występują w wodach pochodzących z torfowisk i w wodach bagiennych. W wodzie morskiej stężenie żelaza zmienia się w granicach od $0,01$ do $0,02 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Wody zawierające żelazo w znacznych ilościach wykazują przeważnie odczyn kwaśny (np. wody bagiennie bądź z torfowisk), gdyż żelazo w nich zawarte występuje w postaci humusanów i siarczanu żelaza (II), a w wodach podziemnych przede wszystkim w postaci $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.

Mangan

Zawartość manganu w skorupie ziemskiej wynosi ok. $0,1\%$ (jest zaliczany do pierwiastków powszechnie występujących w skorupie ziemskiej). Pierwiastek ten występuje w wielu rudach, które na ogół towarzyszą rudom żelaza. Mangan, w wodzie, może występować jako dwu-, trój-, cztero-, sześćo- lub siedmiowartościowy. W wodach naturalnych występuje na trzech stopniach utlenienia: Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} . Przy braku w wodzie tlenu rozpuszczonego i innych utleniaczy mangan może istnieć jako dwuwartościowy. Jest to forma niestabilna, która może występować jako Mn^{2+} , $[\text{MnOH}]^+$, $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{MnSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{MnHCO}_3]^+$. W środowisku kwaśnym i obecności dużych stężeń chlorków mogą tworzyć się kompleksy $[\text{MnCl}]^+$, $[\text{MnCl}_2]^0$ i $[\text{MnCl}_3]^-$. Mogą także powstawać kompleksy z siarczanami i węglanami $[\text{MnSO}_4]^0$ i $[\text{MnHCO}_3]^+$. Mangan tworzy również kompleksy z substancjami humusowymi. Związki Mn dwuwartościowego są zwykle rozpuszczalne w wodzie. Zawartość manganu dwuwartościowego w wodach powierzchniowych jest ograniczona głównie rozpuszczalnością MnCO_3 . Wodorotlenki manganu wyższych stopni utlenienia są nierozpuszczalne. W wodach zawierających tlen, mangan występuje zwykle na wyższych stopniach utlenienia.

Mangan powszechnie występuje w wodach naturalnych (zazwyczaj razem z żelazem). Zawartość jego zależy głównie od wymywania podłoża, a w mniejszym stopniu od dopływu ścieków.

Łatwo rozpuszczalny Mn^{2+} utlenia się trudniej do nierozpuszczalnego Mn^{4+} niż Fe^{2+} do Fe^{3+} . Powstałe produkty utlenienia - Fe_2O_3 lub $Fe(OH)_3$ wytrącają się więc szybciej niż MnO_2 lub $Mn(OH)_4$. Ponieważ mangan wytrąca się trudniej niż żelazo, dlatego też znaczne jego ilości dostają się do oceanów (stężenie manganu w wodzie morskiej wynosi 2 – 4 $g \cdot m^{-3}$).

Pierwiastek ten w wodach naturalnych może występować (podobnie jak żelazo) w postaci wodorowęglanów, węglanów, siarczanów, fosforanów, związków organicznych (humusanów). W wodach podziemnych znajduje się przede wszystkim w postaci wodorowęglanu $Mn(HCO_3)_2$ i siarczanu $MnSO_4$, a w wodach powierzchniowych również w postaci humusanów i niekiedy fosforanów. Zawartość manganu spotykana w wodach naturalnych zmienia się od 0,1 do 0,3 $g \cdot m^{-3}$ i rzadko przekracza 1 $g \cdot m^{-3}$.

Stężenia manganu w wodach podziemnych są na ogół większe niż w powierzchniowych, w których zachodzi proces utleniania manganu. W wodach podziemnych większe stężenie manganu jest spowodowane rozpuszczaniem się rud. Na ogół stosunek stężeń manganu do żelaza w wodach naturalnych wynosi od 1:5 do 1:10.

Zakres stężeń manganu występującego w wodach mineralnych zmienia się od ilości śladowych do 0,3 $g \cdot m^{-3}$, ale znane są również wody mineralne zawierające 40, a nawet 350 g manganu w 1 m^3 .

Źródła informacji:

1. Gomółka E., Szaynok A. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997
2. Migaszewski Z. M., Gałuszka A. Podstawy Geochemii Środowiska. WNT. Warszawa 2007
3. Dojlido R. J. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko. Białystok 1995.

Normatywne zawartości żelaza i manganu w wodach.

Zawartość żelaza i manganu w różnych rodzajach wody normowana jest, między innymi, następującymi aktami prawnymi:

1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. (Dz.U. 2002 nr 204 poz. 1728 nieobowiązujący - uchylona podstawa prawna)
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. (Dz.U. 2017 poz. 2294)
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dziennik Ustaw z 2004 r. Nr 32 poz. 284 - uznany za uchylony)

Ad.1.

Ustalono trzy kategorie jakości wody, w zależności od wartości granicznych wskaźników jakości wody, które z uwagi na ich zanieczyszczenie muszą być poddane standardowym procesom uzdatniania, w celu uzyskania wody przeznaczonej do spożycia:

- 1) kategoria A1 - woda wymagająca prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji;
 - 2) kategoria A2 - woda wymagająca typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, dezynfekcji (chlorowania końcowego);
 - 3) kategoria A3 - woda wymagająca wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym, dezynfekcji (ozonowania, chlorowania końcowego).
- Dla każdej z klas podano zalecane i dopuszczalne wartości graniczne wskaźników jakości wody, obejmujące także zawartość żelaza i manganu.

Ad.2.

Określono dopuszczalne zawartości, między innymi, żelaza i manganu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Ad.3.

Wprowadzono klasyfikację dla prezentowania stanu wód powierzchniowych obejmującą pięć klas jakości tych wód, z uwzględnieniem kategorii jakości wody A1, A2 i A3, określonych w przepisach w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia:

- 1) klasa I - wody o bardzo dobrej jakości:
 - a) spełniają wymagania określone dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, w przypadku ich uzdatniania sposobem właściwym dla kategorii A1,
 - b) wartości wskaźników jakości wody nie wskazują na żadne oddziaływania antropogeniczne;
- 2) klasa II - wody dobrej jakości:
 - a) spełniają w odniesieniu do większości wskaźników jakości wody wymagania określone dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, w przypadku ich uzdatniania sposobem właściwym dla kategorii A2,
 - b) wartości biologicznych wskaźników jakości wody wykazują niewielki wpływ oddziaływań antropogenicznych;
- 3) klasa III - wody zadowalającej jakości:
 - a) spełniają wymagania określone dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, w przypadku ich uzdatniania sposobem właściwym dla kategorii A2,
 - b) wartości biologicznych wskaźników jakości wody wykazują umiarkowany wpływ oddziaływań antropogenicznych;
- 4) klasa IV - wody niezadowalającej jakości:
 - a) spełniają wymagania określone dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, w przypadku ich uzdatniania sposobem właściwym dla kategorii A3,

- b) wartości biologicznych wskaźników jakości wody wykazują, na skutek oddziaływań antropogenicznych, zmiany ilościowe i jakościowe w populacjach biologicznych;
- 5) klasa V - wody złej jakości:
- a) nie spełniają wymagań dla wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia,
 - b) wartości biologicznych wskaźników jakości wody wykazują, na skutek oddziaływań antropogenicznych, zmiany polegające na zaniku występowania znacznej części populacji biologicznych.

Wprowadzono klasyfikację dla prezentowania stanu wód podziemnych obejmującą pięć klas jakości tych wód, z uwzględnieniem przepisów w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi:

- 1) klasa I - wody o bardzo dobrej jakości:
 - a) wartości wskaźników jakości wody są kształtowane jedynie w efekcie naturalnych procesów zachodzących w warstwie wodonośnej,
 - b) żaden ze wskaźników jakości wody nie przekracza wartości dopuszczalnych jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi;
- 2) klasa II - wody dobrej jakości:
 - a) wartości wskaźników jakości wody nie wskazują na oddziaływania antropogeniczne,
 - b) wskaźniki jakości wody, z wyjątkiem żelaza i manganu, nie przekraczają wartości dopuszczalnych jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi;
- 3) klasa III - wody zadowalającej jakości:
 - a) wartości wskaźników jakości wody są podwyższone w wyniku naturalnych procesów lub słabego oddziaływania antropogenicznego,
 - b) mniejsza część wskaźników jakości wody przekracza wartości dopuszczalne jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi;
- 4) klasa IV - wody niezadowalającej jakości:
 - a) wartości wskaźników jakości wody są podwyższone w wyniku naturalnych procesów oraz słabego oddziaływania antropogenicznego,
 - b) większość wskaźników jakości wody przekracza wartości dopuszczalne jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi;
- 5) klasa V - wody złej jakości:
 - a) wartości wskaźników jakości wody potwierdzają oddziaływania antropogeniczne,
 - b) woda nie spełnia wymagań określonych dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Dla każdej z klas, zarówno dla wody podziemnej jak i powierzchniowej określono graniczne zawartości, między innymi, żelaza i manganu. Rozporządzenie to straciło ważność, jednak wprowadzona opisowa klasyfikacja wód pozwala, na podstawie wartości poszczególnych wskaźników, na czytelną interpretację uzyskanych wyników.

Zasady wybranych metod oznaczania zawartości żelaza i manganu w wodach.

Oznaczanie żelaza ogólnego metodą z fenantroliną

Oznaczenie polega na redukcji żelaza (III) zawartego w wodzie do żelaza (II) za pomocą hydroksyloaminy i reakcji z 1,10-fenantroliną. Przy pH od 2,9 do 9,0 powstaje różowopomarańczowy związek o intensywności zabarwienia proporcjonalnej do stężenia jonów Fe (II). Maksymalne zabarwienie uzyskuje się przy pH od 2,9 do 3,5, dlatego też oznaczenie należy wykonywać przy takim odczynie.

W oznaczaniu przeszkadzają cyjanki, azotyny, fosforany, polifosforany, chrom i cynk w stężeniach 5 razy wyższych od żelaza, kobalt i miedź w stężeniach powyżej 5 mg/dm³, nikiel w stężeniu powyżej 2 mg/dm³ oraz bizmut, kadm, rtęć, molibden i srebro, które tworzą osad z fenantroliną, substancje organiczne i utleniające oraz barwa wody. Gotowanie próbki w środowisku kwaśnym przeprowadza polifosforany w mniej przeszkadzające ortofosforany oraz usuwa cyjanki i azotyny. Dodatek nadmiaru hydroksyloaminy eliminuje wpływ substancji utleniających. W przypadku obecności przeszkadzających metali konieczny jest duży nadmiar fenantroliny w celu skompensowania części fenantroliny związanej przez te metale.

Oznaczanie manganu metodą kolorymetryczną z nadsiarczaniem

Zasada oznaczania polega na utlenieniu związków manganu (II) do nadmanganianu wobec azotanu srebra jako katalizatora i siarczanu rtęci (II) jako czynnika kompleksującego chlorki. Intensywność powstałego zabarwienia KMnO₄ określa się wizualnie lub za pomocą spektrofotometru. Przykładowa reakcja:



W oznaczaniu przeszkadzają związki organiczne, lecz ujemny wpływ nieznacznych ich ilości można wyeliminować przez dodanie nadmiaru nadsiarczanu i dłuższe ogrzewanie. Dopuszczalna jest obecność tylko bardzo niewielkich ilości bromków i jodków. Przeszkadzają chlorki, lecz przez dodanie siarczanu rtęci(II) można skompleksować do 70 mg chlorków w próbce.

Źródło:

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Warszawa 1999 (wydanie drugie).

Sposób wykonania oznaczeń:

Oznaczanie żelaza ogólnego:

1. odmierzyć 50 ml próbki do kolby stożkowej
2. dodać 1 ml kwasu solnego (1+1) - HCl (zapis 1+1 oznacza stężony HCl rozcieńczony wodą w stosunku 1:1)
3. dodać 1 ml 10% hydroksyloaminy chlorowodoru - HONH₃Cl
4. ogrzać próbkę do wrzenia (na płytce kuchenki elektrycznej) i utrzymać w tym stanie 5 minut
5. ostudzić zawartość kolby stożkowej w strumieniu wodnym, po uprzednim przykryciu kolby szalką
6. dodać 5 ml r-r buforowego o pH 3,5 (250 g amonu octan - CH₃COONH₄, 700 ml kwasu octowego lodowatego - CH₃COOH, woda redestylowana do 1 dm³)
7. dodać 2 ml 1,1-fenantroliny - C₁₂H₈N₂ x H₂O
8. przenieść ilościowo do kolbki miarowej 50 ml
9. kolbkę 50 ml dopełnić do kreski i wymieszać
10. wykonać pomiar absorbancji (po upływie 10-15 minut, kuweta 5 cm, λ=510 nm).

Informacje dotyczące krzywej wzorcowej:

1. r-r wzorcowy podstawowy 1000 mg / dm³
2. krzywa wzorcowa w zakresie 0 – 0,8 mg/dm³

Oznaczanie manganu:

1. odmierzyć 50 ml próbki do kolby stożkowej
2. dodać 2,5 ml odczynnika specjalnego (75 g HgSO₄ - rtęci (II) siarczan, 400 ml stęż.HNO₃ – kwas azotowy 65 %, 200 ml H₃PO₄ – kwas orto-fosforowy 85% , 35 mg AgNO₃ – srebra azotan, woda redestylowana do 1 dm³).
3. dodać 0,5 g - amonu nadsiarczan - (NH₄)₂S₂O₈
4. ogrzać próbkę do wrzenia (na płytce kuchenki elektrycznej) i utrzymać w tym stanie 2 minuty.
5. ostudzić zawartość kolby stożkowej w strumieniu wodnym, po uprzednim przykryciu kolby szalką
6. przenieść ilościowo do kolbki miarowej 50 ml
7. kolbkę dopełnić do kreski i wymieszać
8. wykonać pomiar absorbancji (kuweta 5 cm, λ=525 nm).

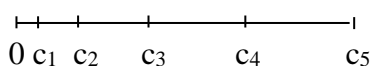
Informacje dotyczące krzywej wzorcowej:

1. r-r wzorcowy podstawowy 1000 mg / dm³
2. krzywa wzorcowa w zakresie 0 – 0,5 mg/dm³

Zasady przygotowania krzywych wzorcowych:

W celu określenia stężenia żelaza i manganu w badanych próbkach należy przygotować skalę wzorców obejmującą podany wcześniej zakres stężeń. Należy dobrać 5 (+ zerowe) różnych stężeń we wcześniej podanym wyżej zakresie skali wzorców. Sposób przygotowania skali wzorców polega na precyzyjnym odmierzeniu określonych objętości podstawowego roztworu roboczego tak aby w próbkach o przyjętej objętości uzyskać założone stężenia (po odmierzeniu określonej objętości r-ru wzorcowego do kolby stożkowej dolewa się wody w celu uzupełnienia do objętości nie przekraczającej 50 ml - precyzyjne dopełnienie objętości dokonywane będzie w kolbie miarowej w końcowej fazie analizy)

Przy ustalaniu kolejnych stężeń należy starać się dobierać je tak aby różnice pomiędzy kolejnymi stężeniami wzrastały wraz ze wzrostem stężenia np.:



Opracowując procedurę przygotowania skali wzorców należy pamiętać o praktycznych aspektach jej przygotowania mających istotny wpływ na dokładność późniejszych wyników:

- należy unikać odmierzania objętości mniejszych niż 0,5 - 1 ml
- najwyższą dokładność odmierzanych objętości roztworu uzyskamy korzystając z pipet jednomiarowych. W miarę możliwości należy dobierać stężenia skali wzorców tak aby można ją przygotować wykorzystując dostępne pipety jednomiarowe. Szczególnie istotne jest to przy przygotowywaniu krzywych wzorców – popełniony tu błąd będzie oznaczał błędy we wszystkich pomiarach.

Praktycznie, w celu przygotowania krzywych wzorcowych do oznaczeń żelaza i manganu należy:

- przyjąć stężenia poszczególnych wzorców (próbka zerowa składać się będzie z wody redestylowanej i odczynników)
- określić do jakiego stężenia roboczego należy rozcieńczyć r-r wzorcowy podstawowy (r-r jest, stosowanym w chemii, skrótem słowa *roztwór* oraz odmian tego słowa np. r-ru dla *roztworu* itp.)
- obliczyć jakie objętości r-ru wzorcowego roboczego powinny zostać odmierzone do poszczególnych wzorców aby po uzupełnieniu ich do wymaganej objętości uzyskać założone stężenia
- obliczyć jaka objętość r-ru wzorcowego roboczego będzie potrzebna do przygotowania skali wzorców (z uwzględnieniem odpowiedniego marginesu bezpieczeństwa)
- określić procedurę przygotowania r-ru wzorcowego roboczego
- określić procedurę przygotowania poszczególnych wzorców
- przygotować roztwór wzorcowy roboczy i poszczególne wzorce zgodnie z przepisem wykonania oznaczenia
- wykonać pomiary absorbancji wzorców i opracować krzywą wzorcową.

Sposób wykonania obliczeń związanych z przygotowaniem skali wzorców i opracowaniem matematycznym krzywej wzorcowej podany jest w opisie do ćwiczenia „Spektrofotometria w świetle widzialnym” (Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii sanitarnej oraz technologii wody i ścieków. Część I – w opracowaniu tym zawarte są także informacje dotyczące obsługi spektrofotometru Spekol 11, prawa Lamberta-Beera, absorbancji oraz jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi)

Uwagi praktyczne dotyczące przygotowania próbek do skali wzorców.

Poszczególne próbki stanowiące skale wzorców traktowane będą w taki sam sposób jak próbki badane. Różnica pomiędzy próbkami badanymi, a wzorcowymi polega na tym, że próbki w skali wzorców zawierają znane i ściśle określone ilości żelaza/manganu, a w próbkach badanych wód ilości te wymagają oznaczenia. Od strony analitycznej sposób postępowania z próbkami wzorcowymi jest taki sam jak z próbkami badanymi.

Ilość żelaza/manganu w próbkach wód badanych zależy od objętości tych próbek. Zgodnie z przepisem objętość ta powinna wynosić dokładnie 50 ml.

Ilość żelaza/manganu w próbkach stanowiących skale wzorców zależy od odmierzanego objętości roboczego roztworu wzorcowego. W celu przeprowadzenia żelaza/manganu w barwne związki, umożliwiające wykonanie oznaczeń metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie światła widzialnego (VIS), należy do próbek wprowadzić odpowiednie odczynniki zgodnie z przepisem roboczym. Aby reakcje przebiegały w jednakowych warunkach objętość każdej z próbek powinna wynosić około 50 ml. Do każdej z próbek wzorcowych należy dodać tyle wody redestylowanej aby doprowadzić jej objętość do np. około 45 ml. Ponieważ procedura oznaczania wymaga gotowania próbek, w czasie którego część wody odparowuje, precyzyjne ustalenie, na tym etapie, objętości 50 ml, dla próbek wzorcowych nie jest konieczne, a próbki odmierzone są do kolb stożkowych. Przygotowanie próbek w skali wzorców o objętości mniejszej niż 50 ml zmniejsza ryzyko przekroczenia dokładnej objętości 50 ml w końcowej fazie przygotowania próbki (dodawanie odczynników i przenoszenie ilościowe)

Praktycznie przygotowanie szeregu próbek (badanych i wzorcowych) do oznaczeń polega na:

- odmierzeniu do szeregu kolb stożkowych obliczonych objętości wzorcowego roztworu roboczego (należy pamiętać o próbce zerowej, czyli zawierającej samą wodę redestylowaną/dejonizowaną)
- uzupełnienie objętości poszczególnych wzorców do objętości np. ok. 45 ml wodą redestylowaną/dejonizowaną odmierzaną cylindrem (ze względów praktycznych bezpieczniej jest ustalić tę objętość na trochę mniejszą niż 50 ml)
- odmierzenie do kolb stożkowych dokładnie po 50 ml próbek badanych wód
- jednakowym „taśmowym” postępowaniu, z tak przygotowanymi próbkami, zgodnie z roboczym przepisem wykonania oznaczeń

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie się z wybraną metodą oznaczania żelaza i manganu w wodzie
- wykonywanie oznaczeń spektrofotometrycznych żelaza i manganu w wodzie
- opracowanie wyników oznaczeń
- identyfikacja pochodzenia próbek wody w oparciu o oznaczoną zawartość żelaza i manganu
- zapoznanie się z przepisami określającymi zawartość żelaza i manganu w różnych wodach

Przed zajęciami laboratoryjnymi należy zapoznać się z następującymi zagadnieniami:

- przeliczanie stężeń i rozcieńczanie roztworów (część przeliczeń należy wykonać przed zajęciami w laboratorium)
- prawo Lamberta-Beera
- absorbancja
- zasady wykonywania podstawowych czynności w laboratorium (opracowanie: Podstawowe wyposażenie i czynności laboratoryjne...)
- podstawowe czynności związane z obsługą spektrofotometru Spekol 11
- zakresy stężeń żelaza i manganu normowane przepisami dla różnego rodzaju wód (Źródło: Ogólnie dostępne serwisy internetowe informacji prawnych)

Przebieg ćwiczenia:

- a) analiza danych wejściowych
- b) ustalenie stężeń skali wzorców i przeliczenia odmierzanych objętości roztworów
- c) sporządzenie szeregu r-rów wzorcowych (skala wzorców)
- d) zapoznanie się z zasadami obsługi spektrofotometru
- e) dobór kuwety pomiarowej
- f) pomiary spektrofotometryczne roztworów wzorcowych i analizowanych próbek
- g) wstępna kontrola uzyskanych wyników

Ad a):

Zespół laboratoryjny otrzymuje trzy próbki wody wśród których może znajdować woda powierzchniowa, podziemna i/lub przeznaczona do spożycia przez ludzi. W celu zebrania dodatkowych informacji, które mogą być pomocne przy identyfikacji można zanotować takie cechy wody jak: barwa, zapach, wygląd itp.

Ad c):

Przygotowanie szeregu roztworów, o zazwyczaj niewielkich stężeniach, z roztworu o wysokim stężeniu, wymaga wielokrotnego rozcieńczenia. W celu minimalizacji błędów należy:

- jeżeli jest to tylko możliwe odmierzać objętości roztworów pipetami jednomiarowymi, dopiero w następnej kolejności należy stosować pipety wielomiarowe, a w ostateczności dzielić odmierzaną objętość na porcje
- pipety przepłukiwać odmierzonym roztworem
- kolby przepłukiwać wodą

Ad e):

Do pomiarów spektrofotometrycznych wykorzystywane są standardowo kuwety o długości drogi optycznej 1, 2 lub 5 cm. W obrębie poszczególnych typów kuwet mogą one jednak różnić się w niewielkim stopniu.

Ad f):

Należy wykonać pomiary absorbancji dla szeregu próbek skali wzorców oraz próbek badanych. Spektrofotometr jednowiązkowy wymaga kontroli i ustalania zerowej wartości absorbancji dla każdej serii wykonywanych pomiarów. W przystawce pomiarowej spektrofotometru umieszcza się kuwetę wypełnioną wodą redestylowaną/dejonizowaną i dla niej ustala się zerową wartość absorbancji. Następnie w samej kuwecie umieszcza się kolejno, zaczynając od najmniej zabarwionej, próbki i dokonuje pomiaru absorbancji. Wykonując pomiary w kolejności od stężenia najmniejszego do największego zmniejszymy błąd pomiaru – przy konieczności wykonania pomiaru próbki lekko zabarwionej, po wcześniejszym pomiarze próbek mocno zabarwionych, należy powtórnie dokonać ustawienia wartości zerowej absorbancji dla wody redestylowanej/dejonizowanej.

Ad g):

Bezpośrednio po zakończeniu pomiarów należy upewnić się czy uzyskane wyniki nie zawierają błędów. Z teoretycznego kształtu zależności $A=f(c)$ wynika, że w układzie współrzędnych $A; c$ uzyskane punkty pomiarowe powinny tworzyć linię prostą.

Opracowanie wyników pomiarów

Opracowanie wyników pomiarów polega na:

- określeniu sposobu wykonania skali wzorców (wraz z odpowiednimi przeliczeniami)
- wykreśleniu zależności $c=f(A)$
- obliczeniu metodą najmniejszych kwadratów współczynników prostej wzorcowej z podaniem wartości współczynnika korelacji
- obliczeniu stężenia żelaza i manganu w oznaczanych próbkach
- tabelarycznym zestawieniem uzyskanych wartości mierzonych i wyników obliczeń
- opracowaniu wniosków zawierających identyfikację pochodzenia wody w oparciu o wykonane pomiary i obserwacje.

Tabelaryczne zestawienia wartości obliczanych, mierzonych i wyników

Tab. 1. Dane wejściowe

Parametr		Wartość	Jednostka
Oznaczany metal			
Stężenie r-ru podstawowego			
Założone stężenia skali wzorców:	1	0	
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		
Pojemność kolb do przygotowania skali wzorców			

Tab. 2. Dane dotyczące przygotowania skali wzorców.

Parametr		Wartość	Jednostka
Przygotowanie roztworu (-ów) roboczych			
Pojemność kolby 1			
Odmierzona objętość r-ru podstawowego			
Pojemność kolby 2*			
Odmierzona obj. r-ru roboczego z kolby 1			
Skala wzorców			
Odmierzane, do kolejnych kolb, objętości r-ru roboczego	1	0	
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		

* w przypadku stosowania rozcieńczenia dwustopniowego

Tab. 3. Opis wyglądu próbek (przygotować w przypadku otrzymania próbek wśród, których znajdują się wody powierzchniowe/podziemne)

	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3
Barwa			
Wygląd			
Zapach			

Tab. 4. Wyniki pomiarów

Długość fali:.....

Roztwór do zerowania spektrofotometru:

Grubość kuwety:

Próbka	Zmierzona absorbcja
1	
2	
3	
4	
5	
6	
Badana 1	
Badana 2	
Badana 3	

Współczynniki prostej wzorcowej	
$C = k * A + m$	
k =	
m =	
Współczynnik korelacji prostej wzorcowej	
R ² =	
Stężenie oznaczanego metalu w analizowanych próbkach	
C _{x1} =	
C _{x2} =	
C _{x3} =	

Tę kartkę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Data:

Grupa:

Skład zespołu:

Przygotowujący sprawozdanie:

Pozostali członkowie zespołu:

Tab. 1. Dane wejściowe

Parametr		Wartość	Jednostka
Oznaczany metal			
Stężenie r-ru podstawowego			
Założone stężenia skali wzorców:	1	0	
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		
Pojemność kolb do przygotowania skali wzorców			

Tab. 2. Dane dotyczące przygotowania skali wzorców.

Parametr		Wartość	Jednostka
Przygotowanie roztworu (-ów) roboczych			
Pojemność kolby 1			
Odmierzona objętość r-ru podstawowego			
Pojemność kolby 2*			
Odmierzona obj. r-ru roboczego z kolby 1			
Skala wzorców			
Odmierzane, do kolejnych kolb, objętości r-ru roboczego	1	0	
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		

* w przypadku stosowania rozcieńczenia dwustopniowego

Tab. 3. Opis wyglądu próbek (przygotować w przypadku otrzymania próbek wśród, których znajdują się wody powierzchniowe/podziemne)

	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3
Barwa			
Wygląd			
Zapach			

Tab. 4. Wyniki pomiarów

Długość fali:.....
 Roztwór do zerowania spektrofotometru:
 Grubość kuwety:

Próbka	Zmierzona absorbcja
1	
2	
3	
4	
5	
6	
Badana 1	
Badana 2	
Badana 3	