



Politechnika Szczecińska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Inżynierii Sanitarnej



Zespół Inżynierii Sanitarnej i Systemów Ochrony Środowiska

**Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii
środowiska.**

Dr inż. Jacek Mazur



Grudzień 2008

Spis treści:

Wstęp.....	3
Ogólne wymagania dotyczące sprawozdań.	4
Oznaczanie zawartości żelaza i manganu w wodzie.....	6
Oznaczanie chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu	18
Korozyjność i agresywność i wody.....	41
Identyfikacja zanieczyszczeń organicznych w powietrzu. Chromatografia gazowa z detektorem mas (GC-MS).	61

Załączniki:

Załącz. 1. Zasady BHP w laboratorium chemicznym.....	63
Załącz. 2. Objaśnienia symboli zagrożeń oraz zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych	65
Załącz. 3. Podstawowe wyposażenie i czynności laboratoryjne wykonywane podczas ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu chemii sanitarnej, chemii budowlanej, chemii środowiska oraz oczyszczania wody i ścieków.....	70
Załącz. 4. Wskazówki dotyczące korzystania ze spektrofotometru SPEKOL – 11.....	82

Wstęp

Materiały obejmują informacje dotyczące ćwiczeń laboratoryjnych (jeden semestr – 15 godzin lekcyjnych zajęć laboratoryjnych), w zakresie Chemii środowiska realizowanych w Katedrze Inżynierii Sanitarnej na drugim stopniu kierunku studiów Inżynieria środowiska.

Materiały zawierają instrukcje do wykonania poszczególnych ćwiczeń laboratoryjnych, uproszczone instrukcje obsługi wykorzystywanych urządzeń, zasady BHP obowiązujące w laboratorium, objaśnienia zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych.

Opis wykonania poszczególnych ćwiczeń, oprócz praktycznych aspektów wykonania ćwiczenia, zawiera także przykładowe przeliczenia potrzebne do opracowania wyników pomiarów.

W załącznikach zamieszczono dodatkowe informacje, których znajomość jest wymagana do poprawnego wykonania niektórych ćwiczeń i opracowania uzyskanych wyników.



Jacek Mazur

Ogólne wymagania dotyczące sprawozdań.

Sprawozdanie należy przygotować w formie drukowanej (z ponumerowanymi stronami). Po wydrukowaniu, a przed oddaniem, sprawozdanie powinno zostać przeczytane i sprawdzone. Na stronie tytułowej należy podać nazwę przedmiotu (+rok, semestr, kierunek, grupa laboratoryjna), tytuł ćwiczenia, datę i godzinę wykonania ćwiczenia oraz skład zespołu wykonującego ćwiczenie z podpisami i zaznaczeniem osób przygotowujących sprawozdanie. Sprawozdanie powinno zostać oddane w ciągu 10 dni od daty wykonania ćwiczenia.

Poprawnie przygotowane sprawozdanie zawiera:

- krótki wstęp zawierający podstawowe informacje dotyczące badanego procesu i syntetyczny opis wykonania ćwiczenia
- zebrane w sposób czytelny wszystkie dane i wielkości pomierzone uzyskane w czasie zajęć oraz wyniki wymaganych przeliczeń,
- zebrane w sposób czytelny ostatecznie przyjęte wyniki
- wymagane wykresy
- wnioski
- wykaz źródeł i materiałów, które stanowiły źródło treści zamieszczonych w sprawozdaniu (fragmenty cytowane – w tym z innych sprawozdań – należy zaznaczyć podając źródło i autora oryginalnej treści)

Kryteria oceny sprawozdania:

- terminowość oddania
- kompletność (w zakresie ogólnych wymagań oraz opracowania wyników i wniosków zgodnie z tymi podanymi w instrukcji)
- poprawność wykonanych przeliczeń
- poprawność graficznego opracowania wyników (wykresy)
- zakres i poprawność sformułowanych wniosków oraz ich stopień powiązania z własnymi wynikami
- poprawność zastosowań fachowego słownictwa
- poprawność językowa opisów
- forma

Każde oddane sprawozdanie jest sprawdzane i komentowane są popełnione błędy. Sprawozdania oddawane przez następne zespoły i zawierające powielone fragmenty bez poprawienia błędów będą zwracane do poprawy.

Sprawozdania po poprawieniu należy oddawać łącznie z poprzednim egzemplarzem zawierającym naniesione uwagi.

Do każdego sprawozdania należy dołączyć, wypełnioną i podpisaną, listę sprawdzającą.

Wzór strony tytułowej sprawozdania i listy sprawdzającej, w formie pliku Word-a, można pobrać z sieci lub otrzymać w laboratorium.

LISTA SPRAWDZAJĄCA

Nr.		TAK/NIE*
1.	Sprawozdanie zostało wydrukowane z <u>ponumerowanymi stronami</u> .	
2.	Po wydrukowaniu sprawozdanie zostało <u>przeczytane</u> .	
3.	Wszystkie zawarte w sprawozdaniu informacje dotyczą <u>tego ćwiczenia, które wymienianie jest na stronie tytułowej</u> .	
4.	<u>Zamieszczono wykaz źródeł i materiałów, które stanowiły źródło treści zamieszczonych w sprawozdaniu</u>	
5.	<u>Fragmenty cytowane – w tym z innych sprawozdań – zostały zaznaczone z podaniem źródła i autora oryginalnej treści</u>	
6.	W powielanych fragmentach sprawozdania <u>poprawione zostały, zaznaczone wcześniej przez prowadzącego, błędy</u> .	
7.	Strona tytułowa zawiera <u>komplet</u> informacji.	
8.	Na stronie tytułowej znajduje się lista i <u>podpisy</u> osób wykonujących <u>to ćwiczenie</u>	
9.	Znana jest mi treść instrukcji dotyczącej tego ćwiczenia i określony w niej zakres opracowania wyników i wniosków.	
10.	Sprawozdanie zawiera krótki wstęp z podstawowymi informacjami dotyczącymi badanego procesu i syntetyczny opis wykonania ćwiczenia.	
11.	W sprawozdaniu podano wyniki <u>własnych</u> pomiarów i <u>sprawdzone</u> ich zgodność z notatkami z zajęć.	
12.	W sprawozdaniu umieszczono <u>wszystkie dane i wielkości pomierzone</u> .	
13.	Zakres wykonanych przeliczeń jest <u>zgodny z instrukcją</u>	
14.	Sprawozdanie zawiera, czytelnie zebrane, wyniki <u>wszystkich</u> wymaganych przeliczeń (zgodnie z instrukcją)	
15.	Sprawozdanie zawiera wszystkie wymagane wykresy (<u>zgodnie z instrukcją</u>)	
16.	<u>Zakres wniosków jest zgodny z wymaganiami podanymi w instrukcji</u>	

* wpisać odpowiednio TAK lub NIE

Jeśli, w którejś z rubryk wpisano „NIE” niżej należy podać wyjaśnienie:

Nr	Wyjaśnienie

Podpis(y) przygotowujących sprawozdanie.....

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 dziesiątych $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 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 bagienne 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-, sześć- 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 $2 - 4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$).

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 $0,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ i rzadko przekracza $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

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 $0,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, 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)
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. (Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417)
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 - rozporządzenie obecnie nieobowiązujące)

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 wodonosnej,
 - 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 KMnO_4 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
3. dodać 1 ml 10% hydroksyloaminy chlorowodoru - HONH_3Cl
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 szklaną szalką
6. przenieść ilościowo do kolbki miarowej 50 ml
7. dodać 5 ml r-r buforowego o pH 3,5 (250 g amonu octan - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 700 ml kwasu octowego lodowatego - CH_3COOH , woda redestylowana do 1 dm³)
8. dodać 2 ml 1,1-fenantroliny - $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \times \text{H}_2\text{O}$
9. kolbkę 50 ml dopełnić do kreski i wymieszać
10. wykonać pomiar absorbancji na Spekolu 11 (po upływie 10-15 minut, kuweta 5 cm, $\lambda=510$ 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 szklaną szalką
6. przenieść ilościowo do kolbki miarowej 50 ml
7. kolbkę dopełnić do kreski i wymieszać
8. wykonać pomiar absorbancji na Spekolu 11 (kuweta 5 cm, λ=525 nm).

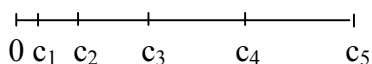
Informacje dotyczące krzywej wzorcowej:

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 odmierzaniu 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)

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.

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
- 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)

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie się z wybranymi metodami 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 kuwet pomiarowych
- 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 odmierzającym roztworem
- kolby przepłukiwać wodą

Ad e):

Do pomiarów spektrofotometrycznych wykorzystywana jest para kuwet pomiarowych. Powinny one w jednakowy sposób absorbować promieniowanie świetlne. Podstawowym warunkiem są więc jednakowe grubości warstwy roztworu. Praktycznie do pomiarów spektrofotometrycznych wykorzystywane są kuwety o długości drogi optycznej 1, 2 lub 5 cm. W obrębie poszczególnych typów kuwet mogą one jednak różnić się w niewielkim stopniu. Do pomiarów należy dobrać parę o dokładnie tej samej długości drogi optycznej.

Ad f):

Należy wykonać pomiary absorbancji dla szeregu próbek skali wzorców oraz próbek badanych. Spektrofotometr jednowiązkowy wymaga kontroli i ustalania zerowej wartości absorbancji dla każdego wykonywanego pomiaru. W przystawce pomiarowej znajdują się dwie kuwety, z których jedna napełniona jest roztworem dla którego ustalamy zerową wartość absorbancji (np. wodą redestylowaną), a druga badanym roztworem. Przed każdym pomiarem na drodze wiązki promieniowania umieszcza się kuwetę odnośną i zeruje spektrofotometr, a następnie wykonuje się pomiar absorbancji próbki badanej. Wykonując pomiary w kolejności od stężenia najmniejszego do największego zmniejszy błąd pomiaru.

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

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

Tab. 4. Wyniki pomiarów

Długość fali:.....
 Roztwór do zerowania spektrofotometru:
 Grubość pary kuwet:

Próbka	Zmierzona absorbancja
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

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

Tab. 4. Wyniki pomiarów

Długość fali:.....
 Roztwór do zerowania spektrofotometru:
 Grubość pary kuwet:

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

Oznaczanie chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie się z wybranymi metodami oznaczania zanieczyszczeń organicznych
- wykonywanie oznaczeń BZT₅ metodą manometryczną
- wykonanie oznaczeń ChZT_{Cr}
- zapoznanie się z obliczeniami dotyczącymi zapotrzebowania tlenu
- określenie stopnia podatności na biodegradację badanych próbek

Przed zajęciami laboratoryjnymi należy zapoznać się z następującymi zagadnieniami:

- metody wskaźnikowego oznaczania substancji organicznych w wodach i ściekach
- zasady oznaczeń BZT i ChZT
- metodyka oznaczania BZT₅ metodą manometryczną rtęciową
- metodyka oznaczania ChZT_{Cr}
- obliczenia stechiometrycznego zapotrzebowania na tlen (**wykonać przeliczenia dla roztworów wymienionych w dalszej części instrukcji**)
- zasady obliczania wyników analiz BZT i ChZT

Przebieg ćwiczenia:

- a) analiza danych wejściowych (ustalenie spodziewanych wartości BZT₅ i ChZT_{Cr} badanych próbek)
- b) ustalenie sposobu rozcieńczenia próbek (jeśli jest wymagane)
- c) zapoznanie się z manometrycznym aparatem do oznaczeń BZT
- d) zapoznanie się ze stanowiskiem do oznaczania ChZT_{Cr}
- e) przygotowanie próbek do oznaczeń BZT₅ rtęciową metodą manometryczną
- f) przygotowanie próbek do oznaczeń ChZT_{Cr}
- g) nastawienie próbek do oznaczeń BZT₅ rtęciową metodą manometryczną (odczyt wyniku po 5 dobach)
- h) wykonanie oznaczenia ChZT_{Cr}

Szczegóły dotyczące poszczególnych punktów przedstawione są w dalszej części instrukcji

Oznaczenia wskaźnikowe zanieczyszczeń

Jedną z podstawowych klasyfikacji zanieczyszczeń i domieszek występujących w wodach opiera się o ich podział na związki organiczne lub nieorganiczne.

Duża różnorodność substancji występujących w wodach (szczególnie dotyczy to substancji organicznych, których w wodach daje się zidentyfikować ok. 2 000, a ogólna ich liczba w wodach szacowana jest na kilkaset tysięcy) powoduje, że oznaczenie poszczególnych związków może być utrudnione lub nawet niemożliwe. Na potrzeby analityki wody wprowadzono pojęcie umownych wskaźników pozwalających w prosty i szybki sposób oszacować zawartość w wodzie grup różnego rodzaju związków.

W analityce wody wskaźnikowe, ilościowe oznaczenie grup związków nieorganicznych i organicznych możliwe jest dzięki różnym ich właściwościom w zakresie podatności na dysocjację, utlenianie tlenem, adsorpcję na węglu aktywnym oraz rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych.

Jedną z bardziej charakterystycznych cech rozpuszczonych związków nieorganicznych występujących w wodach naturalnych, wykorzystywaną do wskaźnikowego oznaczania tej grupy substancji, jest ich zdolność do dysocjacji. Powstające w wyniku dysocjacji aniony i kationy powodują zwiększenie przewodnictwa wody. Prosty pomiar przewodnictwa pozwala na oszacowanie zawartości soli mineralnych rozpuszczonych w wodzie.

Cechą, która pozwala na wskaźnikowe oznaczenie, domieszek i zanieczyszczeń wody należących do grupy związków organicznych jest ich podatność na utlenianie tlenem atmosferycznym, tlenem rozpuszczonym w wodzie lub zawartym w chemicznych utleniaczach.

Oznaczenia takie mają charakter wskaźnikowy ponieważ część związków nieorganicznych może być oznaczana jako związki organiczne i odwrotnie (np. część związków organicznych ulega w pewnym stopniu dysocjacji zwiększając przewodnictwo wody, część związków nieorganicznych ulega utlenieniu zużywając tlen, część związków nieorganicznych, przy prażeniu, powoduje zmianę masy próbki itp.)

Substancje organiczne w wodach

Substancje organiczne powszechnie występują w wodach naturalnych. Z reguły większe ilości substancji organicznych zawierają wody powierzchniowe (w stosunku do wód podziemnych). Występowanie tych substancji może być związane z procesami naturalnymi zachodzącymi w zbiornikach wodnych (substancje autochtoniczne) lub mogą one pochodzić z zewnątrz (allochtoniczne). Mogą to być związki pochodzenia naturalnego lub sztucznego.

Występowanie w wodach związków organicznych może być powodowane przez:

- procesy syntezy i rozkładu substancji roślinnych i zwierzęcych
- opady
- spływy powierzchniowe
- odprowadzanie ścieków
- wprowadzanie do wód substancji wykorzystywanych do oczyszczania ścieków lub uzdatniania wody (lub powstające w procesach oczyszczania ścieków lub uzdatniania wody)

Wśród występujących w wodach naturalnych związków organicznych można wyróżnić:

- węglowodany (monosacharydy, oligosacharydy, polisacharydy, dekstryny, glikogen, celuloza, pektyny)
- tłuszcze (woski, tłuszcze złożone)
- białka
- lignina i kwasy ligninosulfonowe
- fenole i garbniki
- substancje humusowe
- policykliczne węglowodory aromatyczne
- pestycydy
- związki powierzchniowo czynne

Wskaźniki zawartości substancji organicznych w wodach

Wskaźniki ogólnej zawartości substancji organicznych w wodach obejmują, między innymi, oznaczenia:

- biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT, BOD – *biochemical oxygen demand*)
- chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT, COD – *chemical oxygen demand*)
- strat masy przy prażeniu temperaturze 550 °C
- ogólnego zapotrzebowania tlenu (OZT)
- ogólnego węgla organicznego (OWO, TOC – *total organic carbon*)
- absorpcji w ultrafiolecie
- ekstraktu węglowo-chloroformowego (EWCh)
- ekstraktu węglowo-alkoholowego (EWA)

Ogólne zasady dotyczące wykonywania wymienionych oznaczeń podano w tabeli.

Wskaźnik	Zasada oznaczenia	Cechy związków organicznych oznaczanych wskaźnikiem
Biochemiczne zapotrzebowania tlenu	W próbce wody, zawierającej zanieczyszczenia organiczne, tlen rozpuszczony w wodzie oraz bakterie, oznacza się zawartości tlenu rozpuszczonego w chwili przygotowania próbki i po (najczęściej) pięciu dobach. Ubytek tlenu jest ilość tlenu zużyta przez mikroorganizmy na utlenienie zanieczyszczeń organicznych w próbce. Wynik podawany jest jako BZT ₅ w mg O ₂ /dm ³ .	Przyswajalność przez mikroorganizmy zawarte w próbce (związki organiczne pobierane są jako pokarm i następnie spalane, przy użyciu tlenu, wytwarzając energię niezbędną do procesów życiowych)
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	Do badanej próbki wody wprowadzana jest określona ilość chemicznego utleniacza oraz niezbędne katalizatory i substancje pomocnicze. Następnie, w ściśle określonych warunkach i czasie, prowadzony jest proces utleniania. Po utlenianiu oznaczana jest pozostała ilość utleniacza. Ubytek utleniacza, po przeliczeniu na ilość tlenu, podawany jest jako ChZT w mg O ₂ /dm ³ .	Podatność na utlenianie chemicznymi utleniaczami
Straty masy przy prażeniu	Próbkę wody poddaje się odparowaniu i wysuszeniu, waży, a następnie praży w temperaturze powyżej 550 °C. Różnica mas pomiędzy pozostałością po suszeniu a pozostałością po prażeniu (straty przy prażeniu [mg/dm ³]) jest wskaźnikiem zawartości związków organicznych.	Związki organiczne, w odpowiednio wysokiej temperaturze, spalają się w powietrzu, do pozostałości gazowych.
absorbancja w ultrafiolecie	Po usunięciu zawiesin mierzy się absorbancję próbki wody przy długości fali z zakresu ultrafioletu. Wyniki przedstawia się jako wartość absorbancji z zaznaczeniem długości fali.	Budowa wiązań w związkach organicznych powodująca absorpcję promieniowania o energii na poziomie ultrafioletu.

Wskaźnik	Zasada oznaczenia	Cechy związków organicznych oznaczanych wskaźnikiem
ogólne zapotrzebowanie tlenu	Próbka utleniana jest w temperaturze 950 °C w obecności katalizatora. Do komory spalania doprowadza się określoną ilość tlenu i mierzy ubytek tlenu zużytego w procesie. Oznacza pełną zawartość związków organicznych. Wynik podaje się w mgO ₂ /dm ³ .	Podatność na spalanie
ogólny węgiel organiczny	Próbkę utlenia się w temperaturze ok. 950°C, w obecności tlenu i katalizatora, do dwutlenku węgla. Wydzielony CO ₂ oznacza się spektrofotometrycznie w podczerwieni. Metoda pozwala na oznaczenie całkowitej zawartości węgla organicznego, a więc pośrednio na pełne oznaczenie zawartości związków organicznych. Wyniki podaje się w mgC/dm ³ .	Zawartość węgla spalającego się w tlenie do dwutlenku węgla
ekstrakt węglowo-chloroformowy	Dużą objętość wody przepuszcza się przez filtr z węglem aktywnym. Związki organiczne zaadsorbowane na węglu ekstrahuje się chloroformem, następnie chloroform odparowuje się i pozostałość waży. Do ekstrakcji można stosować także alkohol. Wówczas oznaczenie ma nazwę ekstraktu węglowo-alkoholowego (EWA). Metoda jest stosowana głównie do badania wody do picia.	Podatność na adsorpcję na węglu aktywnym Rozpuszczalność w chloroformie lub alkoholu
ekstrakt węglowo-alkoholowy	Wyniki podaje się w mg/dm ³ .	

Oznaczanie wskaźników biochemicznego zapotrzebowania tlenu

Związki organiczne w wodach naturalnych można podzielić na trwałe biologicznie i nietrwałe - ulegające rozkładowi biochemicznemu, mineralizacji. Proces ten odbywa się przy współdziałaniu bakterii w środowisku tlenowym i beztlenowym. W przypadku silnego zanieczyszczenia i nieobecności tlenu rozpuszczonego w wodzie dominują bakterie beztlenowe powodujące anaerobowy rozkład związków organicznych, którego produktami są między innymi siarkowodór, amoniak, metan. Proces gnicia w powierzchniowych wodach naturalnych jest zjawiskiem nienormalnym, wskazującym na silne ich zanieczyszczenie i nieobecność rozpuszczonego tlenu. W środowisku tlenowym natomiast rozwijają się bakterie tlenowe, a produktami aerobowego rozkładu związków organicznych są dwutlenek węgla, woda, związki azotowe (azotany III i V), siarczany i inne bezwonne produkty tlenowe.

W mieszaninie naturalnych i syntetycznych związków organicznych w pierwszej kolejności ulegają biodegradacji (utlenieniu) związki łatwo rozkładające się, jak np. węglowodany, cukry proste, białka, aminokwasy, skrobia, później zaś trudniej rozkładające się: tłuszcze, celuloza, lignina, pektyny, związki humusowe i inne. Wody naturalne (i ścieki) zawierają mieszaniny różnych związków organicznych o zróżnicowanej podatności na biochemiczny rozkład. Dlatego

całkowite utlenienie takiej mieszaniny może zachodzić bardzo powoli. Biochemiczne utlenianie substancji organicznych w wodach naturalnych nie odbywa się ze stałą szybkością: początkowo proces ten przebiega bardzo szybko, następnie coraz wolniej.

Do zmineralizowania substancji organicznych potrzebna jest pewna, ściśle określona (stechiometryczna) ilość tlenu. Ta ilość tlenu nazywa się biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT). Dlatego przebieg biochemicznego utleniania mieszaniny związków organicznych w wodach naturalnych lub w ściekach można określić za pomocą wartości BZT; tlen jest wspólnym substratem wszystkich reakcji zachodzących podczas biochemicznego utleniania mieszaniny związków organicznych znajdujących się w wodzie.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jest pojęciem umownym i określa ilość tlenu, wyrażoną w gramach na 1 m^3 wody (ścieków) potrzebną do utlenienia związków organicznych w wodzie naturalnej lub ściekach metodą biochemiczną w warunkach aerobowych w temperaturze 293 K.

Całkowite biochemiczne utlenianie związków organicznych w wodzie naturalnej w temperaturze 293 K zachodzi w czasie około 20 dób. Najintensywniej jednak procesy te przebiegają w ciągu pierwszych pięciu dób (BZT₅). Dla wód powierzchniowych biochemiczne zapotrzebowanie tlenu w tym czasie wynosi ok. 70% całkowitego biochemicznego zapotrzebowania. W praktyce ten właśnie pięciodobowy czas inkubacji przyjęto za wystarczający do oceny stopnia zanieczyszczenia wody naturalnej (lub ścieków) substancjami organicznymi. A zatem BZT₅ jest to ilość tlenu w gramach, jaka zostaje zużyta na utlenienie związków organicznych zawartych w 1 m^3 wody (ścieków) przez mikroorganizmy aerobowe w ciągu pięciu dób w temperaturze 293 K. BZT₅ jest więc wskaźnikiem stężenia substancji organicznych w wodzie naturalnej lub ściekach. Wskaźnik ten ma zasadnicze znaczenie dla oceny stopnia zanieczyszczenia wody naturalnej (lub ścieków) substancjami organicznymi, rozkładanymi biochemicznie. BZT₅ oznacza się, aby ustalić wymagany stopień oczyszczania ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych, kontroli pracy oczyszczalni ścieków, oceny stanu sanitarnego zbiorników wodnych i ich zdolności do samooczyszczania.

(powyższa treść jest cytowana wg. Gomółka E., Szaynok A. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997)

Oznaczanie BZT₅ polega na odpowiednim przygotowaniu badanej próbki w taki sposób aby znalazły się w niej:

- tlen w ilości przekraczającej stechiometryczną ilość tlenu potrzebną do biochemicznego utlenienia zawartych w próbce związków organicznych
- bakterie tlenowe
- substancje pożywkowe

W przygotowanych próbkach oznaczana jest, najczęściej metodą Winklera, początkowa ilość tlenu rozpuszczonego. Następnie próbki poddawane są 5 dobowej inkubacji w temperaturze 20 °C. Po inkubacji ponownie oznaczana jest ilość rozpuszczonego tlenu. Ubytek tlenu przeliczany jest na mg (g) zużytego tlenu na dm^3 (m^3) badanej wody/ścieków i podawany jako BZT₅ [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, $\text{g O}_2/\text{m}^3$, $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$, mg/dm^3 , g/m^3 , $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$].

Wśród popularnie stosowanych metod oznaczania BZT₅ można wymienić metody:

- rozcieńczeń
- bez rozcieńczania próbki
- manometryczną

Metoda rozcieńczeń (wg normy PN-84/C-04578.05)

Przy oznaczaniu BZT, do utleniania substancji organicznych, bakterie wykorzystują tlen rozpuszczony w wodzie/ściekach. W przypadku zanieczyszczonych wód i ścieków

zapotrzebowanie na tlen, z reguły, przekracza ilość tlenu dostępną w próbce (próbki poddawane są inkubacji w kolbkach napełnionych „pod korek” i szczelnie zamkniętych, bez kontaktu z powietrzem - dostępna jest tylko ta ilość tlenu rozpuszczonego, która zawarta była w próbce bezpośrednio przez jej zamknięciem). Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie, w temperaturze 20 °C, nie przekracza wartości kilkunastu mg O₂/dm³, podczas gdy BZT₅ może przekraczać wartości kilkudziesięciu lub kilkuset mg O₂/dm³. W czasie oznaczania BZT₅ dostępna ilość tlenu rozpuszczonego musi przewyższać stechiometryczną ilość tlenu potrzebną do biochemicznego utlenienia zawartych w próbce związków organicznych. Metoda rozcieńczeń polega na rozcieńczeniu badanej próbki, w stopniu zależnym od przewidywanej wartości BZT₅, tak aby w rozcieńczonej próbce zapewnić wymagany nadmiar tlenu rozpuszczonego. Stosowana do rozcieńczeń woda jest wodą natlenioną (z zawartością tlenu rozpuszczonego bliską stanu nasycenia), zawiera także substancje pożywkowe (N, P) oraz może być zaszczerpiona mikroorganizmami (w przypadku, gdy badana próbka nie zawiera ich dostatecznej liczby). Wprowadzenie do próbki tlenu rozpuszczonego, pożywek oraz mikroorganizmów pozwala spełnić warunki konieczne do skutecznego oznaczenia BZT₅. Przy obliczeniu wartości BZT₅ należy uwzględnić ilość tlenu zużywaną przez zanieczyszczenia zawarte w wodzie do rozcieńczeń (równoległe z oznaczaną próbką należy wykonać oznaczenie BZT₅ wody stosowanej do rozcieńczeń).

Metoda bez rozcieńczania próbki (wg normy PN-84/C-04578.04)

Metoda ta może być stosowana do wód, jeżeli przewidywana wartość BZT₅ nie przekracza 6 mg O₂/dm³. W przypadku kiedy badana woda zawiera mniej niż 7 mg O₂/dm³ należy ją przed badaniem natlenić przepuszczając przez nią powietrze. Zasada wykonania oznaczenia jest analogiczna jak w przypadku metody rozcieńczeń (z tą różnicą, że nie jest wymagane rozcieńczanie próbki – tlen rozpuszczony w próbce wystarcza do utleniania zawartych w niej związków organicznych).

Metoda manometryczna

W metodzie manometrycznej próbki przygotowywane są w częściowo napełnionych badaną wodą/ściekami butelkach podłączonych szczelnie do manometru/czujnika ciśnienia. W czasie inkubacji zużywany jest tlen rozpuszczony w wodzie, a jego ubytek w wodzie (do osiągnięcia stanu równowagi) uzupełniany jest z powietrza znajdującego się w butelce. W trakcie biochemicznego utleniania wydzielany jest dwutlenek węgla (jeden mol zużytego tlenu powoduje powstanie 1 mola dwutlenku węgla co oznacza, że objętość gazów w czasie procesu utleniania nie zmienia się). W wyniku utleniania zmienia się w powietrzu zawartość tlenu i dwutlenku węgla, aby możliwe było określenie ilości zużytego tlenu, powstający dwutlenek węgla pochłaniany jest przez wodorotlenek litu. W rezultacie ubytek ilości tlenu, w układzie pomiarowym (próbka ciepla + powietrze zamknięte szczelnie w butelce) rejestrowany jest jako spadek ciśnienia. Spadek ciśnienia przeliczany jest bezpośrednio na wartość BZT i wyświetlany lub odczytywany z odpowiedniej skali manometru.



Bezręciowy system manometrycznego oznaczania BZT

Oznaczanie BZT przy użyciu aparatu ręcznego, który będzie wykorzystywany na ćwiczeniach, opisane jest szczegółowo w dalszej części instrukcji.

Oznaczanie wskaźników chemicznego zapotrzebowania tlenu

Zawartość związków organicznych w wodzie lub w ściekach można również określić przez oznaczenie ilości tlenu potrzebnego do ich utlenienia metodą chemiczną. Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) jest to pojęcie umowne i oznacza ilość tlenu pobranego z chemicznego utleniacza (w umownych warunkach) na utlenienie związków organicznych. Najczęściej stosowane utleniacze to dwuchromiany lub nadmanganiany. Rozróżnia się zatem zapotrzebowanie tlenu: nadmanganianowe i dwuchromianowe - to ostatnie określa się potocznie jako ChZT, a zapotrzebowanie tlenu nadmanganianowe przyjęto nazywać utlenialnością (lub indeksem nadmanganianowym). Utlenialność jest więc umownym wskaźnikiem zawartości w wodzie substancji utleniających się za pomocą KMnO_4 . Należą do nich przeważnie bezazotowe związki organiczne (zwłaszcza węglowodany).

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu polega na:

- dodaniu do badanej próbki ściśle określonej ilości chemicznego utleniacza, zapewniającej nadmiar tlenu potrzebnego do utlenienia związków organicznych zawartych w próbce
- przeprowadzeniu procesu utleniania (najczęściej w środowisku kwaśnym, w podwyższonej temperaturze, z dodatkiem katalizatorów)
- oznaczeniu pozostałej w próbce ilości utleniacza (najczęściej metodą miareczkową)
- oznaczeniu stężenia roztworu titranta (miareczkowo - w przypadku kiedy jest to substancja nietrwała)
- równoległym oznaczeniu próbki kontrolnej (z wodą destylowaną w miejsce badanej)
- przeliczeniu ubytku utleniacza na ilość tlenu odniesioną do jednostkowej objętości badanej wody/ścieku, z korektą uwzględniającą wynik dla próbki kontrolnej,
- podaniu wyniku oznaczenia jako ChZT_{Cr} lub ChZT_{Mn} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, $\text{g O}_2/\text{m}^3$, $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-3}$, mg/dm^3 , g/m^3 , $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$].

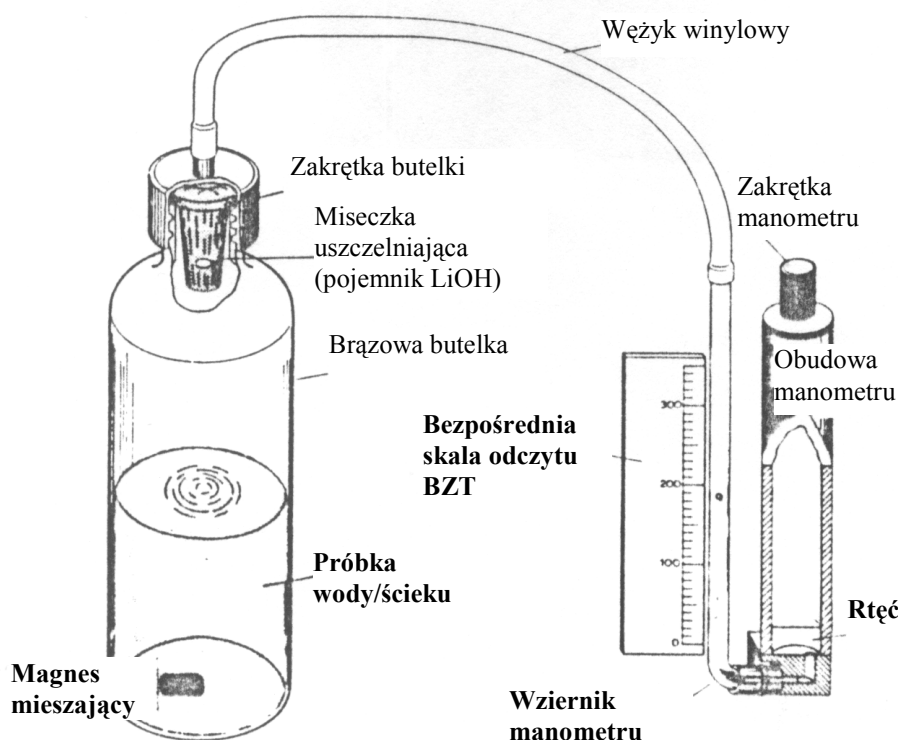
Jeżeli woda zawiera wyłącznie związki organiczne łatwo rozkładalne przez mikroorganizmy, to wartości BZT i ChZT są zbliżone. Można więc przyjąć, że w takim przypadku $\text{BZT} = \text{ChZT}$ oraz $\text{BZT}_5 = 0,7 \cdot \text{ChZT}$. Utlenialność tej wody niewiele różni się od wartości BZT_5 . Gdy woda lub ścieki zawierają również związki organiczne, które trudno rozkładają się metodą biochemiczną, wartość ChZT może być znacznie większa od wartości BZT. Oznaczenie ChZT jest konieczne wówczas, gdy woda zawiera związki organiczne nierozkładalne przez mikroorganizmy lub substancje toksyczne dla drobnoustrojów. W tych warunkach wartości BZT_5 są zaniżone w porównaniu ze stężeniem związków organicznych w wodzie.

(Powyższa treść zawiera obszernie cytaty z pozycji: Gomółka E., Szaynok A. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997)

Oznaczanie ChZT, metodą dwuchromianową, która będzie stosowana na ćwiczeniach, opisane jest szczegółowo w dalszej części instrukcji.

Oznaczanie BZT₅ rtęciową metodą manometryczną

Zasadę wykonywani oznaczenia BZT metodą manometryczną (rtęciową) przedstawia rysunek (zaczepnięty z instrukcji obsługi aparatu BZT model 2173 firmy HACH).



Manometryczne oznaczenie BZT

Do butelki wprowadzana jest odpowiednia (zależna od spodziewanej wartości BZT₅) ilość badanej wody/ścieków. W butelce umieszczane jest mieszadło, a w miseczce uszczelniającej umieszcza się wodorotlenek litu. Butelkę łączy się z manometrem i po osiągnięciu równowagi, dokręca się nakrętki uszczelniając układ pomiarowy. Spadek ciśnienia w szczelnym układzie, powodowany zużyciem tlenu, wskazywany jest na skali manometru bezpośrednio jako wartość BZT. Odczytana po 5 dobach wartość jest wartością BZT₅.

Oznaczanie ChZT metodą dwuchromianową (ChZT_{Cr} – wg normy PN-74/C-04578.03)

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową polega na określeniu ilości miligramów dichromianu potasowego ($K_2Cr_2O_7$) w przeliczeniu na O_2 zużytego na utlenianie związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych obecnych w analizowanej wodzie lub ściekach. Utlenianie przeprowadza się w środowisku kwasu siarkowego (H_2SO_4) w obecności siarczanu srebrnego (Ag_2SO_4) jako katalizatora. W celu wyeliminowania przeszkadzającego wpływu chlorków do badanej próbki dodawany jest siarczan rtęci ($HgSO_4$).

Oznaczenie pozostałej po utlenianiu ilości dichromianu potasu dokonywane jest za pomocą miareczkowania solą Mohra (heksa hydrat siarczan(VI) amonu i żelaza(II), $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$) wobec siarczanu ferroiny jako wskaźnika ($C_{36}H_{24}FeN_6SO_4$). Sól Mohra jest związkiem nietrwałym, w związku z czym, każdorazowo w dniu wykonywania oznaczenia, należy oznaczyć stężenie roztworu soli Mohra. Oznaczenie to wykonuje się przez

miareczkowanie, roztworem soli Mohra, ściśle określonej ilości dichromianu potasu wobec siarczanu ferroiny jako wskaźnika.

Równoległe z wykonywanym oznaczeniem ChZT badanych próbek należy wykonać oznaczenie próbki kontrolnej.

Zebrane wyniki, wyżej wymienionych oznaczeń, pozwalają na obliczenie wartości ChZT analizowanej wody/ścieku.

Próbki do badań

W czasie zajęć laboratoryjnych wykonywane będą analizy ChZT_{Cr} i BZT₅ surowych ścieków miejskich oraz przygotowanych w laboratorium roztworów wodnych substancji o różnym stopniu podatności na biodegradację.

Wykonanie analiz należy poprzedzić oszacowaniem spodziewanych wartości BZT₅ i ChZT_{Cr} analizowanych ścieków.

W przypadku analiz ścieków, szacowane wartości BZT₅ i ChZT_{Mn}, (oraz zalecane stopnie rozcieńczenia ścieków - do oznaczeń BZT metodą rozcieńczeń) określone są w normie PN-84/C-04578.05:

Rodzaj próbki	ChZT _{Mn} w przeliczeniu na O ₂ oznaczone wg PN-72/C-04578.02 mg/l	Stopień rozcieńczenia	Przewidywane BZT ₅ w przeliczeniu na O ₂ mg/l
Woda powierzchniowa, ścieki miejskie biologicznie oczyszczone	7-15	1:1	5-12
	15-40	1:4	10-30
Ścieki miejskie biologicznie oczyszczone	40-80	1:9	20 - 60
Ścieki miejskie po oddzieleniu zawiesin, nieznacznie zanieczyszczone ścieki przemysłowe	60-160	1:19	40 - 120
Ścieki miejskie surowe. Ścieki miejskie po oddzieleniu zawiesin, nieznacznie zanieczyszczone ścieki przemysłowe	150-360	1:49	100-300
Ścieki miejskie surowe. Ścieki miejskie po oddzieleniu zawiesin, nieznacznie zanieczyszczone ścieki przemysłowe	260-720	1:99	200-600
Ścieki miejskie surowe, silnie zanieczyszczone ścieki przemysłowe	480-1500	1:199	400-1200
Silnie zanieczyszczone ścieki przemysłowe	-	1:499	1000-3000
	-	1:999	2000-6000

Dla oszacowania spodziewanych wartości BZT₅ i ChZT_{Cr} roztworów wodnych substancji o różnym stopniu podatności na biodegradację można posłużyć się metodą polegającą na obliczeniu stechiometrycznego zapotrzebowania na tlen oraz ocenie stopnia utlenienia w warunkach oznaczania BZT (podatność na rozkład biologiczny) i w warunkach oznaczania ChZT_{Cr} (podatność na rozkład chemiczny). Przy obliczaniu stechiometrycznego zapotrzebowania na tlen, przy pełnym utlenieniu, można przyjąć, że węgiel utlenia się całkowicie do dwutlenku węgla, wodór do wody, a azot do dwutlenku azotu. Należy przy tym uwzględnić tlen wchodzący w skład utlenianej substancji. Ocena stopnia podatności na utlenianie może zostać oszacowana na podstawie danych literaturowych dotyczących danego związku lub ogólniej, grupy związków do której należy analizowana substancja.

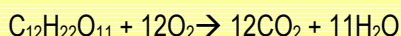
Przykładowo przedstawiono obliczenia dla roztworu sacharozy i etanolu.

Obliczenia przykłady:

Roztwór sacharozy o stężeniu 20 g/dm³.

Sacharoza jest dwucukrem o wzorze sumarycznym C₁₂H₂₂O₁₁, jest to węglowodan łatwo przyswajalny przez większość mikroorganizmów oraz łatwo ulegający chemicznemu utlenieniu w środowisku kwaśnym w obecności dwuchromianu potasu. Oznacza to, że obliczone stechiometryczne zapotrzebowanie tlenu będzie szacunkowo równe wartości ChZT_{Cr}, a szacunkowa wartość BZT₅ może wynosić do ok. 70% wartości ChZT.

Stechiometryczną ilość tlenu, do pełnego utlenienia sacharozy, można obliczyć na podstawie zapisu reakcji spalania:

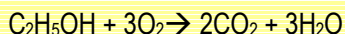


z zapisu reakcji wynika, że do utleniania 342 g sacharozy potrzebne jest 384 g tlenu – do utlenienia 20 g sacharozy potrzebne jest więc 22,5 g tlenu. Teoretyczne zapotrzebowanie tlenu do utlenienia 1 dm³ roztworu zawierającego 20 g sacharozy wynosi 22 500 mg O₂/dm³. Przyjmując, że sacharoza ulega prawie pełnemu utlenieniu, w warunkach stosowanych przy oznaczaniu ChZT_{Cr}, wartość ChZT_{Cr} tego roztworu może wynosić do 22 500 mg O₂/dm³. Wartość BZT₅ może być szacowana na poziomie do 70% wartości ChZT_{Cr}, czyli do ok. 15 750 mg O₂/dm³.

Roztwór etanolu o stężeniu 30g/dm³.

Etanol jest alkoholem o wzorze sumarycznym C₂H₅OH, jest to alkohol alifatyczny łatwo ulegający utlenieniu w warunkach stosowanych przy oznaczaniu ChZT. Jego przyswajalność przez bakterie zależy od stężenia roztworu. W stężeniach niskich jest łatwo przyswajalny natomiast stężenia wyższe mają działanie dezynfekcyjne.

Stechiometryczną ilość tlenu, do pełnego utlenienia etanolu, można obliczyć na podstawie zapisu reakcji spalania:



z zapisu reakcji wynika, że do utleniania 46 g etanolu potrzebne jest 96 g tlenu – do utlenienia 30 g etanolu potrzebne jest więc 62,6 g tlenu. Teoretyczne zapotrzebowanie tlenu do utlenienia 1 dm³ roztworu zawierającego 30 g etanolu wynosi 62 600 mg O₂/dm³. Przyjmując, że sacharoza ulega prawie pełnemu utlenieniu, w warunkach stosowanych przy oznaczaniu ChZT_{Cr}, wartość ChZT_{Cr} tego roztworu może wynosić do 62 600 mg O₂/dm³. Wartość BZT₅ może być szacowana na poziomie od 0 do 70% wartości ChZT_{Cr} (w zależności od odporności mikroorganizmów obecnych w badanej próbce na toksyczne działanie etanolu), czyli od 0 do ok. 43 800 mg O₂/dm³.

Często w praktyce, ze względu na niepełne utlenianie w warunkach oznaczania BZT i ChZT, uzyskiwane wyniki mogą być niższe od obliczonych teoretycznych wielkości stechiometrycznych.

W czasie ćwiczeń oznaczane będą ChZT_{Cr} i BZT₅ dwóch roztworów wodnych (woda destylowana) zawierających w 1 dm³ roztworu:

- A. 0,5 g glukozy (C₆H₁₂O₆)
- B. 0,28 g fenolu (C₆H₅OH)

Szacowane wartości zapotrzebowania na tlen, wyżej wymienionych roztworów, należy przeliczyć przed zajęciami.

Oznaczenia ChZT_{Cr} i BZT₅ zostaną wykonane także dla ścieków miejskich. W celu zebrania danych do obliczenia wartości BZT₅ należy wykonać też oznaczenia BZT₅ wody do rozcieńczeń (natlenionej i zawierającej bakterie) – jeżeli będzie stosowana. Na zajęciach do tego celu może zostać użyta, odpowiednio przygotowana, woda akwariowa, woda z dodatkiem pożywek, woda z dodatkiem pożywek zaszczepiona zdekantowanymi z nad osadu ściekami bytowymi lub ścieki bytowe.

Wykonanie oznaczeń BZT₅**Ostrzeżenia !!**

Pary rtęci są trujące i niebezpieczne. Unikać ich wdychania. Unikać kontaktu rtęci ze skórą i z oczami. Obchodzić się z maksymalną uwagą. Naczynia z rtęcią powinny być zamknięte. Jeżeli rtęć się rozleje, należy ją niezwłocznie zebrać.

Wodorotlenek litu jest substancją żrącą i toksyczną. Nie dopuszczać do kontaktu ze skórą i oczami. Zachować ostrożność. Stosować odpowiednią odzież ochronną.

Oznaczenie BZT₅ należy wykonać dla roztworów A i B oraz ścieków bytowych (po dwie próbki). Wartość BZT₅ wody stosowanej do rozcieńczeń należy uzyskać u prowadzącego zajęcia.

Ścieki bytowe, jeśli jest to konieczne, należy rozcieńczyć wodą nie szczepioną, zawierającą odpowiednie pożywki. Wymagany stopień rozcieńczenia i objętość próbki ścieku zależy od dostępnej skali aparatu i spodziewanego BZT₅ badanych ścieków.

Roztwory A i B należy, bez względu na spodziewaną wartość BZT₅, rozcieńczyć zaszczepioną, napowietrzoną wodą zawierającą także pożywki (roztwory A i B nie zawierają mikroorganizmów i pożywek, których obecność jest niezbędna do oznaczenia BZT) lub ściekami bytowymi. Stopień rozcieńczenia i objętość badanej próbki należy dobrać w zależności od spodziewanej wartości BZT₅ i dobranej skali aparatu. W przypadku jeśli spodziewane wartości BZT₅ i zawartość tlenu rozpuszczonego w roztworach A i B oraz ścieku bytowym pozwalają na to, można do zaszczepienia roztworów A i B użyć ścieku bytowego.

Zależność objętości próbki od spodziewanej wartości BZT₅

Spodziewane BZT ₅ próbki Wymagana skala	Wymagana objętość próbki
0 – 35 mg O ₂ /dm ³	420 ml
0 – 70 mg O ₂ /dm ³	355 ml
0 – 350 mg O ₂ /dm ³	160 ml
0 – 700 mg O ₂ /dm ³	95 ml

Oznaczenie BZT₅ wykonać według instrukcji obsługi aparatu BOD model 2173B (HACH):

- za pomocą czystego cylindra miarowego odmierzyć żadaną objętość próbki (np. 420 ml dla zakresu 0-35 mg/l) do butelki pomiarowej.

- b. Przed pomiarami próbkę należy ogrzać lub schłodzić do temperatury odpowiadającej ± 2 °C wartości stosowanej w oznaczaniu (wynosi ona zwykle 20 °C).
- c. W każdej butelce pomiarowej z badaną próbką umieścić mieszadełko magnetyczne.

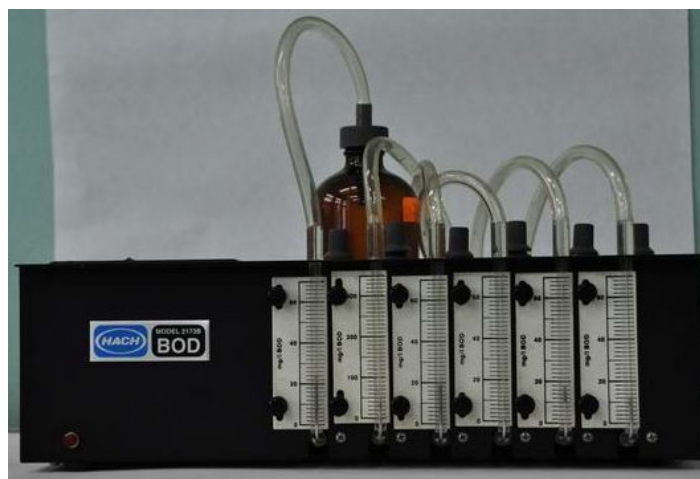


Butelka, mieszadełko i miseczka uszczelniająca

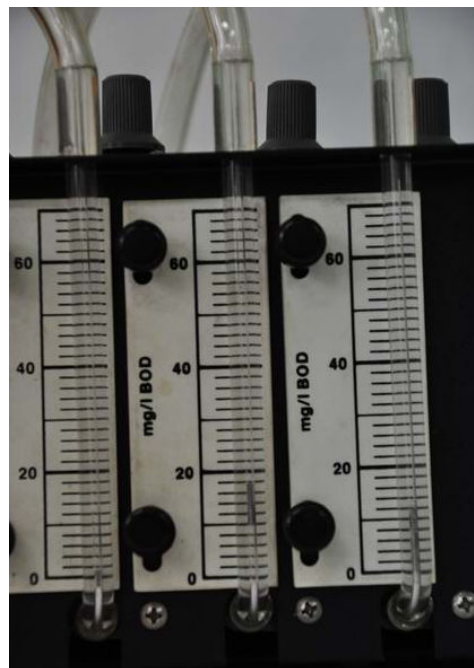
- d. Dla optymalnego rozwoju bakterii do każdej butelki można dodać bufor pożywkowy do oznaczania BZT. Jeżeli pożądana jest większa symulacja warunków naturalnych w oznaczaniu, nie dodawać buforu pożywkowego.
- e. Nanieść warstweczkę smaru na krawędź i miseczkę każdej butelki, w celu ich uszczelnienia.
- f. Posługując się lejkiem, do każdej miseczki uszczelniającej wprowadzić wodorotlenek litu (ilość odmierzyć dołączoną miarką). Umieścić miseczkę w szyjce butelki pomiarowej. Zwracać uwagę, aby kryształki wodorotlenku litu nie przedostały się do próbki. Jeżeli to nastąpi, próbkę trzeba wylać i odmierzyć nową objętość.
- g. Butelki ustawić na podstawie aparatu. Uruchomić silnik przez włączenie wtyczki elektrycznej.



Butelka na podstawie aparatu



- h. Niekiedy butelka może mieć nieregularnie nachylone dno, co przeszkadza w działaniu mieszadła magnetycznego. Sprawdzić, czy wszystkie mieszadła poruszają się.
- i. Przy otwartych nakrętkach manometrów nałożyć i luźno dokręcić nakrętki butelek. Nakrętek tych nie zaciskać. Odczekać około 30 minut (jest to czas zwykle niezbędny do osiągnięcia równowagi temperaturowej). Odkręcić nakrętki na butelkach. Powoli zacisnąć nakrętki na manometrach, a następnie nakrętki na butelkach. Jeżeli próbka nie osiągnęła stanu termicznej równowagi, szybko mogą pojawić się dodatnie lub ujemne wartości wskazań manometrów. Jeżeli wskazania takie wystąpią, to należy poluzować nakrętki na butelkach i na manometrach. Z kolei ponownie wolno zacieśnić nakrętki na manometrach i na butelkach. Niezwłocznie przystąpić do wykonywania czynności opisanych w następnym punkcie.
- j. Poluzować gałki na skalach manometrów i ustawić w jednej linii znaki zera z wierzchołkami kolumnienek rtęciowych. Jeżeli poziomu rtęci nie można ustawić w jednej linii ze znakiem zera, poluzować nakrętki na butelkach i manometrach, a następnie nakrętki zacieśnić i ponownie ustawić skalę.
- k. Zanotować skład każdej próbki oraz datę i godzinę rozpoczęcia oznaczania. Na wykres ujmujący zależność stężenia BZT od czasu wprowadzać można okresowo rejestrowane wartości odczytu manometrów.
- l. Po pięciu dobach odczytać, na skalach aparatu wartości BZT₅, dla każdej z nastawionych próbek.



Na podstawie odczytanych wartości (oraz podanych wartości BZT₅ dla wody do rozcieńczeń obliczyć BZT₅) obliczyć wartości BZT₅ badanych roztworów A i B oraz ścieku.

Dla zapewnienia dokładności oznaczania BZT, po przeprowadzeniu każdego testu należy aparat oczyścić. Zaleca się wykorzystanie następujących sposobów czyszczenia:

Butelki do próbek

Po każdym oznaczaniu należy butelki opróżnić i wielokrotnie przepłukać ciepłą wodą. Mycie butelek szczotką oraz ciepłą wodą z detergentem usuwa osady nagromadzone na ścianach wewnętrznych. Przepłukać następnie butelki kilka razy wodą wodociągową i na końcu wodą destylowaną. Przez przepłukiwanie należy usunąć z butelek detergenty, których pozostałości mogą wykazywać określoną wartość BZT.

Mieszadła magnetyczne

Przemyć mieszadła magnetyczne wielokrotnie ciepłą wodą z detergentem. Ewentualny osad usunąć szczotką. Następnie przemyć kilka razy wodą wodociągową i na końcu wodą destylowaną.

Miseczki uszczelniające

Dla usunięcia pozostałości alkaliów przemyć miseczki ciepłą wodą z detergentem. Dokładnie przemyć i wysuszyć.

Wykonanie oznaczeń ChZT_{Cr} (wg PN-74/C-04578.03)**Ostrzeżenia !!**

Wykonanie oznaczenia ChZT_{Cr} wymaga stosowania stężonego kwasu siarkowego. Oznaczenie wykonywane jest przez gotowanie próbek. Należy zachować szczególną ostrożność. Oznaczenie wykonywać pod wyciągiem. Stosować odpowiednią odzież ochronną, rękawice i okulary.

W trakcie wykonywania oznaczenia wykorzystywane są także związki rtęci i srebra zaliczane do substancji niebezpiecznych dla ludzi i środowiska. Z próbkami należy obchodzić się ze szczególną ostrożnością. Nie dopuszczać do kontaktu ze skórą.

Pozostałości po wykonaniu analiz zlewać do oznaczanego pojemnika.

Oznaczenie ChZT_{Cr} należy wykonać dla roztworów A i B oraz ścieków bytowych (po dwie próbki). Równolegle należy wykonać oznaczenie próbki kontrolnej (2x) oraz oznaczyć stężenie stosowanego roztworu soli Mohra (2x).

Objętości próbek, ilości i stężenia dodawanych roztworów, przy oznaczaniu ChZT_{Cr}, zależą od przewidywanej wartości ChZT_{Cr}.

Przewidywane ChZT _{Cr} [mg O ₂ /dm ³]	Obj. badanej próbki [cm ³]	Objętość H ₂ SO ₄ z Ag ₂ SO ₄ [cm ³]	Stężenie roztworu [val/ dm ³]	
			Dichromianu potasu	Soli Mohra
10 ÷ 30	50	80	0,025	0,01
30 ÷ 70	20	40	0,025	0,01
50 ÷ 140	10	27	0,025	0,01
100 ÷ 280	50	80	0,25	0,125
250 ÷ 700	20	40	0,25	0,125

W czasie ćwiczeń, o ile będzie to możliwe, należy tak dobrać ewentualne rozcieńczenia aby wykonywać analizę dla zakresu ChZT_{Cr} 250 ÷ 700 mg O₂/dm³.

Przedstawiony poniżej opis wykonania oznaczenia dotyczy zakresu 250 ÷ 700 mg O₂/dm³. W przypadku doboru innego zakresu, ilości i stężenia podane w przepisie należy zmodyfikować zgodnie z danymi w tabeli.

Przebieg oznaczenia stężenie soli Mohra:

- odmierzyć 100 ml wody destylowanej do kolby stożkowej
- dodać 30 ml stęż. H₂SO₄ - kwasu siarkowego
- ostudzić zawartość kolby stożkowej w strumieniu wodnym, po uprzednim przykryciu kolby szklaną szalką
- dodać 10 ml 0,25 n K₂Cr₂O₇
- dodać 5 kropli ferroiny
- miareczkować titrantem ~ 0,125 n sól Mohra, do zmiany zabarwienia na kolor brązowo-brązowy

na podstawie objętości zużytego, w czasie miareczkowania, roztworu soli Mohra i użytej objętości roztworu dichromianu potasu obliczyć stężenie w val/dm³ roztworu soli Mohra (ilość gramorównoważników soli Mohra musi być równa ilości gramorównoważników dichromianu potasu)

próbówka mineralizatora, chłodniczka i porcelanki

Przebieg oznaczenia ChZT_{Cr}

- odmierzyć 20 ml badanej próbki do próbówki mineralizatora
- dodać 0,2 g HgSO_4 - rtęci (II) siarczan (jeżeli zawartość chlorków w odmierzonej próbce jest większa od 20 mg to ilość HgSO_4 należy zwiększyć o 0,1 g na każde 10 mg Cl)
- dodać 10 ml 0,25 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - potasu dichromian
- wrzucić kilka kawałeczków porcelany lub szklany pręcik
- natychmiast po dodaniu 40 ml H_2SO_4 kwasu siarkowego z rozpuszczonym Ag_2SO_4 połączyć próbówkę z chłodnicą, wymieszać



- ogrzewać próbkę do wrzenia w mineralizatorze, utrzymać w stanie wrzenia dokładnie 10 minut

mineralizator (blok grzewczy i sterownik)



ogrzewanie próbówki w mineralizatorze

- próbki z mineralizatora umieścić w stojaku na ok.10 minut
następnie ostudzić zawartość w strumieniu wodnym
- przenieść ilościowo próbkę do kolby stożkowej za pomocą 50 ml wody destylowanej w następujący sposób: przepłukując chłodnicę dwoma porcjami ok.10 ml wody, resztę wody w trzech porcjach wykorzystujemy do przepłukania próbki mineralizatora i przeniesieniu całej jej zawartości do kolby stożkowej
- dodać 5 kropli ferroiny
miareczkować titrantem $\sim 0,125$ n sól Mohra, do zmiany zabarwienia na kolor brunatno-brązowy



chłodzenie próbek (w stojaku)

Przebieg oznaczenia próbki kontrolnej:

- odmierzyć 20 ml wody destylowanej do próbek mineralizatora
- dalej postępować w taki sam sposób jak z próbką badaną (różnica pomiędzy próbka badaną polega na tym, że próbka kontrolna zamiast badanego roztworu zawiera tą samą ilość wody destylowanej)

Zebrane wyniki dotyczące oznaczenia stężenia soli Mohra, próbki kontrolnej (zużycie tlenu do utlenienia zanieczyszczeń, które mogą być zawarte w odczynnikach) oraz próbki badanej (łącznie zużycie tlenu do utlenienia zanieczyszczeń, które mogą być zawarte w odczynnikach oraz zanieczyszczeń zawartych w badanych próbkach) pozwalają na obliczenie wartości $ChZT_{Cr}$ badanych próbek.

Przykład obliczeń:

Do kolby odmierzone 10 ml roztworu dichromianu potasu o stężeniu $0,3 \text{ val/dm}^3$, a do jego zmiareczkowania zużyto 15 ml roztworu soli Mohra (oznaczenie stężenia roztworu soli Mohra).

Przy wykonywaniu oznaczeń użyto próbek o objętości 25 ml wprowadzając do nich po 5 ml r-ru dichromianu potasu o stężeniu $0,3 \text{ val/dm}^3$. Po przeprowadzeniu utleniania, do zmiareczkowania próbki kontrolnej zużyto 7 ml r-ru soli Mohra, a do zmiareczkowania próbki badanej 2 ml r-ru soli Mohra.

Obliczenia:

Do oznaczenia stężenia soli Mohra zastosowano $10 \text{ ml} \cdot 0,3 \text{ mval/ml} = 3 \text{ mvale}$ dichromianu potasu. W 15 ml r-ru soli Mohra znajduje się więc taka sama ilość soli Mohra, a stężenie jej roztworu wynosi:

$$\frac{3 \text{ mvale}}{15 \text{ ml}} = 0,2 \frac{\text{mval}}{\text{ml}} = 0,2 \frac{\text{val}}{\text{dm}^3}$$

Do próbek wprowadzono po $5 \text{ ml} \cdot 0,3 \text{ mval/ml} = 1,5 \text{ mvala}$ dichromianu potasu.

W próbce kontrolnej, po utlenianiu, pozostało $7 \text{ ml} \cdot 0,2 \text{ mval/ml} = 1,4 \text{ mvala}$ dichromianu potasu (ilość mvali zużytej soli Mohra jest równa ilości mvali dichromianu potasu). Do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w stosowanych odczynnikach zużyto więc $1,5 \text{ mvala} - 1,4 \text{ mvala} = 0,1 \text{ mvala}$ dichromianu potasu. Ilość ta odpowiada:

$$0,1 \text{ mval} \cdot 8 \text{ mg/mval} = 0,8 \text{ mg O}_2 \text{ (1 val O}_2 \text{ to 8 g O}_2\text{)}$$

W próbce badanej po utlenianiu, pozostało $2 \text{ ml} \cdot 0,2 \text{ mval/ml} = 0,4 \text{ mvala}$ dichromianu potasu (ilość mvali zużytej soli Mohra jest równa ilości mvali dichromianu potasu). Do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w stosowanych odczynnikach i badanej próbce zużyto więc $1,5 \text{ mvala} - 0,4 \text{ mvala} = 1,1 \text{ mvala}$ dichromianu potasu. Ilość ta odpowiada:

$$1,1 \text{ mval} \cdot 8 \text{ mg/mval} = 8,8 \text{ mg O}_2 \text{ (1 val O}_2 \text{ to 8 g O}_2\text{)}$$

Do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w badanej próbce zużyto więc:

$$8,8 \text{ mg O}_2 - 0,8 \text{ mg O}_2 = 8 \text{ mg O}_2$$

ta ilość tlenu została zużyta do utleniania zanieczyszczeń zawartych w 25 ml badanej próbki, w przeliczeniu na 1 dm^3 ilość ta wynosi:

$$\frac{8 \text{ mg O}_2}{25 \text{ ml}} = 0,32 \frac{\text{mg O}_2}{\text{ml}} = 320 \frac{\text{mg O}_2}{\text{dm}^3}$$

Oznaczone ChZT_{Cr} badanej próbki wynosi $320 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Opracowanie wyników:

Opracowanie wyników powinno zawierać:

Obliczenia teoretycznego zapotrzebowania tlenu (dla badanych roztworów)

Obliczenia stopni rozcieńczenia badanych próbek (jeśli są wymagane)

Obliczenia stężenia roztworu soli Mohra i wartości ChZT_{Cr} próbek badanych

Obliczenia wartości BZT_5 badanych próbek

Przykład obliczeń:

Szacowane BZT_5 roztworu badanej substancji wynosi $800 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, ścieku bytowego $400 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a zaszczipionej wody do rozcieńczeń $1 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Bez względu na spodziewaną wartość BZT_5 , badany roztwór należy rozcieńczyć w celu zapewnienia w badanej próbce odpowiedniej ilości mikroorganizmów. Do rozcieńczenia można użyć zaszczipionej wody do rozcieńczeń lub ścieku bytowego (jego spodziewana wartość jest niższa od $700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ w związku z tym po wymieszaniu z badanym roztworem BZT próbki zmieści się w maksymalnym zakresie pomiarowym $0-700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$). Zastosowanie do rozcieńczenia ścieku bytowego zapewni obecność w badanej próbce dużej ilości mikroorganizmów, które w środowisku powodują biodegradację zanieczyszczeń.

Przyjmijmy, że próbkę do badań przygotowujemy mieszając 4 części ścieku z 1 częścią badanego roztworu. Spodziewana wartość BZT_5 tak przygotowanego rozcieńczenia wyniesie:

$$(4/5) \cdot 400 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 + (1/5) \cdot 800 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 = 480 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$$

Po odpowiednim przygotowaniu i nastawieniu próbek (rozcieńczony roztwór i ściek bytowy), po 5 dobach, odczytane zostały wyniki:

rozcieńczony roztwór – $500 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$

ściek bytowy – $450 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$

Odczytana, dla ścieku bytowego, wartość jest bezpośrednio jego wartością BZT_5 (ściek nie był rozcieńczany).

Określenie wartości BZT_5 badanego roztworu substancji wymaga dokonania przeliczeń. Wartość tę można obliczyć w sposób analogiczny do obliczeń spodziewanej wartości BZT_5 (gdzie X jest szukaną wartością BZT_5):

$$(4/5) \cdot 450 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 + (1/5) \cdot X \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 = 500 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3 \rightarrow X = 700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$$

Wykresy zależności wartości BZT , dla poszczególnych próbek, od czasu

Określenie stopnia podatności na biodegradację zanieczyszczeń w badanych próbkach

Porównanie zmierzonych i obliczonych wartości zapotrzebowania tlenu

Sprawozdanie powinno zawierać wnioski dotyczące:

- praktycznych aspektów wykonania ćwiczenia
- zgodności/niezgodności obliczonych/szacowanych i zmierzonych wartości zapotrzebowania tlenu
- przebiegu procesu biochemicznego utleniania (na podstawie wykresów zależności wartości BZT od czasu)
- porównania szacowanych i wynikających z pomiarów podatności na biodegradację zanieczyszczeń w badanych próbkach

Źródła informacji:

4. Gomółka E., Szaynok A. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997
5. PN-74/C-04578.03. Woda i ścieki. Badanie zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową.
6. PN-84/C-04578.05. Woda i ścieki. Badanie zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_n) metodą rozcieńczeń.
7. PN-84/C-04578.04. Woda i ścieki. Badanie zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_n) bez rozcieńczania próbki.
8. Instrukcja obsługi aparatu BZT (BOD) model 2173B HACH

Tabelaryczne zestawienia wartości obliczanych, mierzonych i wyników

Tab. 1. Dane dotyczące badanych próbek

Parametr	Próbka nr 1		Próbka nr 2		Próbka nr 3	
Skład/rodzaj próbki						
Obliczone teoretyczne zapotrzebowanie tlenu [mg O ₂ /dm ³]						
Szacowana podatność na biodegradację (opisowo)						
Szacowane wartości [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅	ChZT _{Cr}	BZT ₅	ChZT _{Cr}	BZT ₅	ChZT _{Cr}
Zamierzone rozcieńczenia próbek:	do BZT	do ChZT	do BZT	do ChZT	do BZT	do ChZT
Stopień rozcieńczenia						
Medium do rozcieńczenia						
BZT ₅ medium zastosowanego do rozcieńczeń [mg O ₂ /dm ³]						

Tab.2. Wyniki oznaczeń ChZT_{Cr} badanych próbek

	Próbka nr 1		Próbka nr 2		Próbka nr 3	
Objętość rozcieńczonej próbki [ml]						
Objętość badanego roztworu/ścieku zawarta w analizowanej próbce [ml]						
Objętość dodanego roztworu dwuchromianu potasu [ml]						
Stężenie dodanego roztworu dwuchromianu potasu [val/dm ³]						
zużyta objętość roztworu soli Mohra [ml]						

Tab.3. Wyniki oznaczeń ChZT próbki kontrolnej i stężenia roztworu soli Mohra

Parametr	Próbka kontrolna		Oznaczenie stężenia roztworu soli Mohra	
Objętość wody [ml]				
Objętość dodanego roztworu dwuchromianu potasu [ml]				
Stężenie dodanego roztworu dwuchromianu potasu [val/dm^3]				
zużyta objętość roztworu soli Mohra [ml]				

Tab. 4. Wyniki obliczeń wartości ChZT

	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3
Stężenie roztworu soli Mohra [val/dm^3]			
Średnia objętość roztworu soli Mohra [ml]			
Zużycie tlenu w próbce kontrolnej [mg]			
Zużycie tlenu w analizowanej próbce (rozcieńczonej z odczynnikami) [mg]			
Ilość tlenu zużyta do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w badanej próbce [mg]			
Objętość badanego roztworu/ścieku zawarta w analizowanej próbce [ml]			
Obliczona wartość ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]			

Tab. 5. Wyniki oznaczeń BZT₅ badanych próbek

	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3
Dobrana skala			
Objętość badanej próbki [ml]			
Odczyty wartości BZT: po 1 dobie*			
po 2 dobach*			
po 3 dobach*			
po 4 dobach*			
po 5 dobach			
Objętość badanego roztworu/ścieku zawarta w analizowanej próbce [ml]			
BZT ₅ medium użytego do rozcieńczenia			
Obliczona wartość BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]			

* odczyty wartości BZT po czasie 1 – 4 dób dokonywać jeśli będzie taka możliwość (w zależności od dnia tygodnia na który przypada odczyt)

Tab. 6. Zestawienie wartości obliczonych i zmierzonych

	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3
Obliczone teoretyczne zapotrzebowanie tlenu [mg O ₂ /dm ³]			
Szacowana wartość ChZT _{Cr} [mg O ₂ /dm ³]			
Szacowana wartość BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]			
$\frac{BZT_5}{ChZT_{Cr}}$ (szacowane)			
Zmierzona wartość ChZT _{Cr} [mg O ₂ /dm ³]			
Zmierzona wartość BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]			
$\frac{BZT_5}{ChZT_{Cr}}$ (zmierzone)			

Tę kartkę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Data:

Grupa:

Skład zespołu:

Przygotowujący sprawozdanie:

Pozostali członkowie zespołu:

Dane dotyczące badanych próbek

Parametr	Próbka nr 1		Próbka nr 2		Próbka nr 3	
Skład/rodzaj próbki						
Obliczone teoretyczne zapotrzebowanie tlenu [mg O ₂ /dm ³]						
Szacowana podatność na biodegradację (opisowo)						
Szacowane wartości [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅	ChZT _{Cr}	BZT ₅	ChZT _{Cr}	BZT ₅	ChZT _{Cr}
Zamierzone rozcieńczenia próbek:	do BZT	do ChZT	do BZT	do ChZT	do BZT	do ChZT
Stopień rozcieńczenia						
Medium do rozcieńczenia						
BZT ₅ medium zastosowanego do rozcieńczeń [mg O ₂ /dm ³]						

Wyniki oznaczeń ChZT próbki kontrolnej i stężenia roztworu soli Mohra

Parametr	Próbka kontrolna		Oznaczenie stężenia roztworu soli Mohra	
Objętość wody [ml]				
Objętość dodanego roztworu dwuchromianu potasu [ml]				
Stężenie dodanego roztworu dwuchromianu potasu [val/dm ³]				
zużyta objętość roztworu soli Mohra [ml]				

Wyniki oznaczeń ChZT_{Cr} badanych próbek

	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3
Objętość rozcieńczonej próbki [ml]			
Objętość badanego roztworu/ścieku zawarta w analizowanej próbce [ml]			
Objętość dodanego roztworu dwuchromianu potasu [ml]			
Stężenie dodanego roztworu dwuchromianu potasu [val/dm^3]			
zużyta objętość roztworu soli Mohra [ml]			

Wyniki oznaczeń BZT_5 badanych próbek

	Próbka nr 1	Próbka nr 2	Próbka nr 3
Dobrana skala			
Objętość badanej próbki [ml]			
Odczyty wartości BZT: po 1 dobie*			
po 2 dobach*			
po 3 dobach*			
po 4 dobach*			
po 5 dobach			
Objętość badanego roztworu/ścieku zawarta w analizowanej próbce [ml]			

* odczyty wartości BZT po czasie 1 – 4 dób dokonywać jeśli będzie taka możliwość (w zależności od dnia tygodnia na który przypada odczyt)

Korozyjność i agresywność i wody.

Najważniejsze czynniki mające wpływ na korozyjność wody to zawartość tlenu rozpuszczonego, obecność chloru, zawartość siarczanów i chlorków, odczyn (pH), twardość wody, zawartość dwutlenku węgla, temperatura i obecność mikroorganizmów (wpływających na zmianę odczynu i obecność np. H₂S).

Ocena agresywnego i korozyjnego oddziaływanie wód dokonywana jest najczęściej w oparciu o określanie skłonności wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia.

Podstawowa reakcja w oparciu, o którą pod tym kątem, dokonywana jest ocena właściwości wody to równowagowa reakcja wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia:



W wodzie wymagana jest pewna ilość dwutlenku węgla zapewniająca równowagę pomiędzy rozpuszczonymi wodorowęglanami, a nierozpuszczonym węglanem wapnia. Zwiększenie zawartości CO₂ w wodzie spowoduje przesunięcie reakcji w prawą stronę (w kierunku rozpuszczania CaCO₃), a zmniejszenie zawartości CO₂ spowoduje wydzielanie osadu CaCO₃. Wydzielający się osad powoduje powstanie warstwy chroniącej powierzchnie przed korozją. W takim przypadku mówimy o właściwościach inkrustacyjnych wody. Odkładające się osady mogą jednak ograniczać przepływ wody w rurach lub pogarszać warunki wymiany ciepła. Woda o skłonności do rozpuszczania osadu węglanu wapnia to woda o charakterze agresywnym mogąca powodować korodowanie konstrukcji metalowych i betonowych. W wąskim przedziale pomiędzy charakterem agresywnym, a inkrustacyjnym znajduje się woda stabilna, która nie wykazuje skłonności ani do rozpuszczania ani do wytrącania węglanu wapnia.

Ze względu na fakt, że zjawiska korozji są przyczyną powstawania uszkodzeń konstrukcji metalowych i betonowych, a ich naprawa jest bardzo kosztowna opracowano wiele metod pozwalających na szacowanie własności korozyjnych wody.

Zgodnie z przedstawioną wcześniej reakcją, minimalna ilość informacji musi obejmować zawartość wodorowęglanów oraz zawartość dwutlenku węgla w wodzie. Ponieważ zawartość wodorowęglanów i zawartość dwutlenku węgla w wodzie określa odczyn wody, teoretycznie znajomość odczynu i zawartości wodorowęglanów pozwala na wstępne oszacowanie charakteru wody.

Najprostsze metody opierają się o określenie kilku podstawowych parametrów wody, które pozwalają sklasyfikować wodę jako wodę o charakterze agresywnym, inkrustacyjnym lub stabilnym.

Wstępnego zaklasyfikowania wody do wód korozyjnych lub niekorozyjnych można dokonać na podstawie znajomości dwóch spośród trzech parametrów wody: zawartości wolnego dwutlenku węgla (kwasowości ogólnej wody), odczynu, twardości węglanowej wody (parametr ten dla większości wód może zostać zastąpiony zasadowością ogólną wody). Można w tym celu skorzystać np. z wykresu Tillmana.

Do prostych metod można również zaliczyć wnioskowanie oparte o określenie twardości wody i zawartości rozpuszczonego dwutlenku węgla w wodzie (wolnego CO₂, kwasowości wody). Twardość wody oznacza zawartość w wodzie wielowartościowych kationów metali, z dominującą ilością kationów wapnia i magnezu, które występują w większości wód w połączeniu z anionami wodorowęglanowymi. Przedstawiając opisowo wodę jako:

wg twardości:

- bardzo miękka - twardość ogólna 0 – 1,8 mval/l (0 - 5°N)
- miękka - twardość ogólna 1,8 – 3,6 mval/l (5 - 10°N)
- twardą - twardość ogólna 3,6 – 7,2 mval /l (10 - 20°N)
- bardzo twardą - twardość ogólna ponad 7,2 mval /l (ponad 20°N)

wg zawartości wolnego dwutlenku węgla (kwasowość wody)

- nie agresywną - zawartość CO₂ wolnego poniżej 5 mg/l
- mało agresywną - zawartość CO₂ wolnego 5 - 10 mg/l
- średnio agresywną - zawartość CO₂ wolnego 10 - 20 mg/l
- bardzo agresywną - zawartość CO₂ wolnego ponad 20 mg/l

pod względem korozji lub powstawania osadów można szacować, że jeżeli:

- woda jest bardzo miękka i agresywna to głównym problemem będzie korozja
- woda jest bardzo twarda i nie agresywna to mogą wystąpić problemy z osadami („kamień kotłowy“)
- woda jest średnio twarda i równocześnie średnio agresywna to mogą, z mniejszą intensywnością, występować oba problemy razem.

Znane od dawna negatywne zjawiska związane z twardością wody i jej właściwościami korozyjnymi sprawiły, że stosowane są bardzo różne jednostki określające twardość, kwasowość i zasadowość wody. Podane wyżej jednostki twardości °N oznaczają stopnie niemieckie (poza nimi stosowane są także stopnie francuskie, angielskie i amerykańskie). Poniżej w tabeli podano definicję tych jednostek twardości i sposób ich przeliczania.

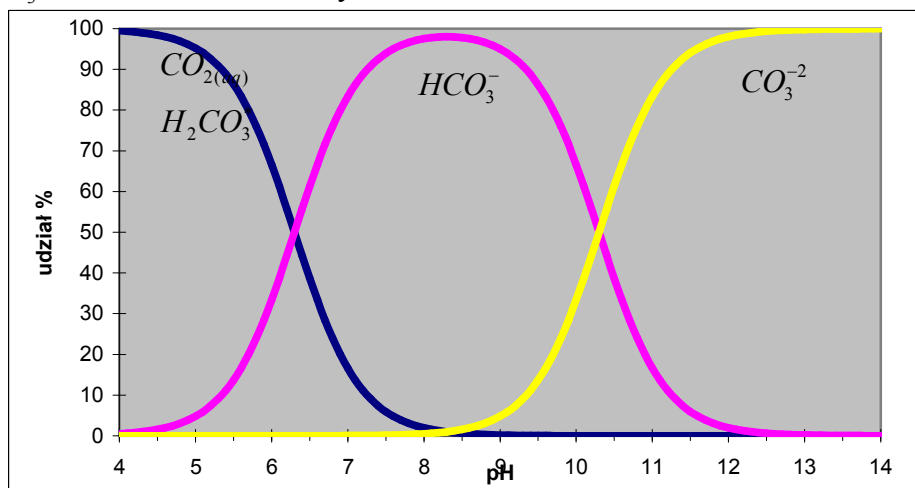
Stopień Twardości	mval/dm ³	Stopień twardości			
		niemiecki	francuski	angielski	amerykański
		10 mg CaO/dm ³	10 mg CaCO ₃ /dm ³	100 mg CaCO ₃ /galon	100 mg CaCO ₃ /galon
mval/dm ³	1	2,8	5	3,5	3,23
niemiecki	0,357	1	1,79	1,25	1,04
francuski	0,2	0,56	1	0,7	0,58
angielski	0,286	0,8	1,43	1	0,83
amerykański	0,343	0,96	1,71	1,20	1

Dokładniej skłonność wody do korozji powierzchni metalowych i betonowych lub do wydzielania osadów można oszacować stosując pojęcie odczynu równowagi wapniowej.

Pojęcie to zostało wprowadzone przez Langelier'a i zdefiniowane jako odczyn wody będącej w równowadze z wydzielonym osadem węglanu wapnia (pH_s). Porównanie aktualnego odczynu wody z tym jaki woda miałaby po osiągnięciu stanu równowagi pozwala określić charakter wody. Reakcja rozpuszczania/wydzielania CaCO₃ jest reakcją równowagową i będzie dążyła do

osiągnięcia stanu równowagi przez wydzielanie lub rozpuszczanie węglanu wapnia co będzie powodowało zmiany zawartości wodorowęglanów i dwutlenku węgla. Zmiany zawartości wodorowęglanów (zasadowość wody) i dwutlenku węgla (kwasowość wody) będą wywoływać zmiany odczynu wody.

Poniżej przedstawiono diagram obrazujący zależność występowania w wodzie CO_2 , HCO_3^- i CO_3^{2-} w zależności od odczynu



Jeżeli osiągnięcie równowagi wymusza przebieg reakcji ze strony lewej na prawą (czyli rozpuszczanie $CaCO_3$) to, w wyniku przebiegu reakcji, zmniejsza się zawartość CO_2 a rośnie zawartość HCO_3^- . Jak wynika z diagramu towarzyszy temu wzrost odczynu od wartości aktualnej do odczynu równowagi.

Wnioskować z tego należy że jeżeli aktualny odczyn (pH) jest mniejszy od pH_s to woda dążąc do osiągnięcia równowagi będzie rozpuszczała $CaCO_3$ czyli będzie wykazywała charakter agresywny.

Jeżeli natomiast osiągnięcie równowagi wymusza przebieg reakcji ze strony prawej na lewą (czyli wytrącanie $CaCO_3$) to, w wyniku przebiegu reakcji, zmniejsza się zawartość HCO_3^- , a rośnie zawartość CO_2 . Jak wynika z diagramu towarzyszy temu spadek odczynu od wartości aktualnej do odczynu równowagi.

Wnioskować z tego należy że jeżeli aktualny odczyn (pH) jest większy od pH_s to woda dążąc do osiągnięcia równowagi będzie wydzielala $CaCO_3$ czyli będzie wykazywała charakter inkrustracyjny.

W najprostszym przypadku wartość pH_s można wyliczyć w oparciu o znaną zasadowość wody (czyli zawartość związanego w formie wodorowęglanów dwutlenku węgla):

$$pH_s = 11,39 - 2 \log Z_{og}$$

gdzie Z_{og} jest zasadowością ogólną wody (związany dwutlenek węgla) wyrażoną w $mgCO_2/dm^3$ (przelicznik zasadowości ogólnej z $mval/dm^3$ na $mgCO_2/dm^3$:

1 mval zasadowości ogólnej to 22 mg CO_2)

W bardziej zaawansowanych metodach wartość pH_s obliczana jest z uwzględnieniem zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie (mierzonej jako przewodnictwo wody lub sucha pozostałość), temperatury wody, zawartości wapnia i zasadowości wody.

Porównanie wartości pH_s z wartością zmierzonego odczynu wody pozwala przewidywać skłonność wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia:

$$\begin{aligned} pH < pH_s & - \text{woda o charakterze agresywnym} \\ pH > pH_s & - \text{woda o charakterze inkrustacyjnym} \\ pH \cong pH_s & - \text{woda stabilna} \end{aligned}$$

Jednym ze sposobów obliczania wartości pH_s jest korzystanie z empirycznej zależności $pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D)$ gdzie:

A – współczynnik zależny od zawartości substancji rozpuszczonych w wodzie (TDS – *total dissolved solids* – sucha pozostałość w mg/dm^3)

$$A = (\text{Log}_{10} [\text{TDS}] - 1) / 10$$

Jeśli zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie nie jest znana można posłużyć się zmierzona wartością przewodnictwa wody (po jej przeliczeniu na suchą pozostałość), która określa zawartość soli rozpuszczonych w wodzie.

B – współczynnik zależny od temperatury wody

$$B = -13.12 \times \text{Log}_{10} (t^{\circ}\text{C} + 273) + 34.55$$

C – współczynnik zależny od zawartości wapnia w wodzie wyrażonej w $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$

$$C = \text{Log}_{10} [\text{Ca}^{2+} \text{ jako } \text{CaCO}_3] - 0.4$$

D – współczynnik zależny od zasadowości ogólnej wody wyrażonej w $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$

$$D = \text{Log}_{10} [\text{zasadowość jako } \text{CaCO}_3]$$

Można również posłużyć się danymi do obliczeń wartości pH_s podanymi w formie tabelarycznej w normie PN-72/C-04609: Woda i ścieki. Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej lub ocynkowanej (obecny status normy: norma wycofana bez zastąpienia).

Różne jednostki w jakich wyrażane są zawartość wapnia i zasadowość ogólna wymaga często dokonywania ich przeliczeń. Do przeliczenia zasadowości wyrażonej w mval/dm^3 na $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ należy posłużyć się zależnością $1 \text{ mval} = 50 \text{ mg CaCO}_3$. Przy przeliczaniu zawartości wapnia należy uwzględnić że 100 mg CaCO_3 odpowiada 40 mg Ca^{+2} i 2 mvalom Ca^{+2} .

Wartości współczynników A,B,C i D do obliczania wartości pH_s wg PN-72/C-04609

Sucha Pozostałość [mg/dm ³]	A	Temperatura [°C]	B	Zawartość wapnia [mg Ca ⁺² /dm ³]	C	Zasadowość ogólna [mval/dm ³]	D
50-400	0,1	0÷1,1	2,6	4,0÷4,4	0,6	0,20÷0,22	1,0
400-1000	0,2	2,2 ÷5,6	2,5	4,8÷5,2	0,7	0,24÷0,26	1,1
		6,7÷8,9	2,4	5,6÷6,8	0,8	0,28÷0,34	1,2
		10,0÷13,3	2,3	7,2÷8,8	0,9	0,36÷0,44	1,3
		14,5÷16,7	2,2	9,2÷ 10,8	1,0	0,46÷0,54	1,4
		17,8÷21,1	2,1	11,2÷13,6	1,1	0,56÷0,70	1,5
		22,2÷26,7	2,0	14,0÷17,2	1,2	0,72÷0,88	1,6
		27,8÷31,1	1,9	17,6÷22,0	1,3	0,90÷1,10	1,7
		32,2÷36,5	1,8	26,4÷27,6	1,4	1,12÷1,38	1,8
		37,8÷43,3	1,7	28,0÷34,8	1,5	1,40÷1,76	1,9
		44,4÷50,0	1,6	35,2÷44,0	1,6	1,78÷2,20	2,0
		51,2÷55,6	1,5	44,4÷55,2	1,7	2,22÷2,78	2,1
		56,6÷63,3	1,4	55,6÷69,6	1,8	2,81÷3,52	2,2
		64,4÷71,2	1,3	70,0÷88,0	1,9	3,54÷4,40	2,3
		72,2÷81,1	1,2	92,0÷109	2,0	4,60÷5,40	2,4
				112÷136	2,1	5,60÷7,00	2,5
				140÷172	2,2	7,20÷8,80	2,6
				176÷220	2,3	9,00÷11,0	2,7
		224÷276	2,4	11,2÷13,8	2,8		
		280÷348	2,5	14,0÷17,6	2,9		
		352÷400	2,6	17,8÷20,0	3,0		

Dla temperatury, zawartości wapnia i zasadowości ogólnej nie mieszczących się w zakresach podanych w tabeli, wartości B, C i D należy obliczyć przez interpolację.

Obliczenie wartości pH_s i znajomość zmierzonego odczynu wody pozwala na obliczenie wartości indeksu nasycenia Langelier'a (LSI):

$$LSI = pH - pH_s$$

Jego wartość pozwala ocenić charakter wody (klasyfikacja oznaczona jako 1 w tabeli wyników):

LSI = +2÷0 woda wydziela osad, w praktyce nie korozyjna

LSI = + 0,5 lekkie osady i nie korozyjna

LSI = 0,0 woda stabilna, ale możliwa korozja

LSI = -0,5 woda lekko korozyjna, nie wytrącająca osadów

LSI = -2,0 woda wysoce korozyjna

Norma PN-72/C-04609 określa to w sposób następujący (klasyfikacja oznaczona jako 2 w tabeli wyników):

LSI = 0: woda nie ma zdolności do wytrącania ani rozpuszczania osadu węglanu wapniowego, jej właściwości korozyjne są osłabione,

LSI > 0: woda ma zdolność do wytrącania osadu węglanu wapniowego, jej właściwości korozyjne są osłabione,

LSI < 0: woda nie jest nasycona węglanem wapniowym, ma zdolność jego rozpuszczania, co wpływa na zwiększenie jej właściwości korozyjnych

Znajomość wartości pH i pH_s pozwala także na obliczenie indeksu stabilności Ryznar'a (RSI):

$$RSI = 2 \cdot pH_s - pH$$

Na podstawie jego wartości określa się zdolność wody do tworzenia osadów lub korozji:

- RSI < 4,0 osadów nie można tolerować
- RSI = 4,0 ÷ 5,0 silne tworzenie osadów
- RSI = 5,0 ÷ 6,0 lekkie tworzenie osadów
- RSI = 6,0 ÷ 7,0 łagodne tworzenie osadów lub łagodna korozja
- RSI = 7,0 ÷ 7,5 znacząca korozja
- RSI = 7,5 ÷ 9,0 silna korozja
- RSI > 9,0 korozji nie można tolerować.

Wśród stosowanych wielu innych indeksów określających skłonność wody do korozji (Puckorius Scaling Index, Larson-Skold Index, Oddo-Tomson Index, Stiff and Davis Index, Riddick Corrosion Index, Aggressive Index) w czasie zajęć zebrane zostaną dane umożliwiające obliczenie wartości indeksu Larson-Skold'a.

Wartość indeksu Larson-Skold'a uwzględnia wpływ chlorków i siarczanów na właściwości korozyjne wody. Jego wartość obliczana jest w oparciu o zawartość w wodzie chlorków, siarczanów i wodorowęglanów:

$$Larson - Skold \ Index = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{-2}]}{[HCO_3^-]}$$

gdzie wartości w nawiasach oznaczają odpowiednio stężenia chlorków, siarczanów i wodorowęglanów (zasadowość ogólna wody) wyrażone w mval/dm³.

Sposób interpretacji wartości tego indeksu oparty jest o empiryczne dane dotyczące wód Wielkich Jezior o odczynie pomiędzy 6,6 a 8,5:

- < 0,8 chlorki i siarczany prawdopodobnie nie uczestniczą w tworzeniu naturalnych warstw chroniących powierzchnie stali (nie wchodzą w ich skład i nie powodują korozji)
- 0,8 ÷ 1,2 chlorki i siarczany mogą brać udział w tworzeniu naturalnych warstw na powierzchniach stalowych i szybkość korozji może być zwiększona
- > 1,2 należy oczekiwać znacznej szybkości korozji miejscowej

Metodą pozwalającą na ocenę korozyjności wody jest także ocena wskaźnika intensywności agresywności kwasowęglanowej wody (I):

$$I = \frac{[CO_{2agr.}]^2}{[CO_{2zw.}] + [CO_{2agr.}]}$$

gdzie: wartości w nawiasach oznaczają zawartości, w mg CO₂/dm³, dwutlenku węgla związanego (zasadowości wody) i agresywnego.

Wody uznawane są za słabo agresywne przy I < 1. Wartości I > 1 oznaczają wody o charakterze korozyjnym.

Przy analizie skłonności wody do wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia należy wziąć pod uwagę, że wyżej wymienione sposoby pozwalają wyciągać wnioski jedynie co do kierunku spodziewanych zmian. Wartości poszczególnych indeksów nie określają z jaką szybkością może przebiegać wydzielanie osadów (kamienia) lub korozja. Szybkość przebiegu tych zjawisk może być określona jedynie w oparciu o badania określające zmiany masy materiałów w czasie poddawania ich działaniom wody. W praktyce na podstawie wartości indeksów określa się skłonność wody do wydzielania lub rozpuszczania osadów i w przypadku stwierdzenia uzasadnionego zagrożenia korozją można w, newralgicznych punktach instalacji, umieszczać próbki materiału, z którego jest ona wykonana, oraz kontrolować, w czasie, ubytki masy lub grubości materiału (np. przez pomiary oporu elektrycznego). Takie, coraz częściej stosowane, postępowanie pozwala w odpowiednim momencie dokonywać remontów instalacji, zapobiegając stratom, które może spowodować awaria wywołana przez korozję.

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie z różnymi metodami oceny korozyjności wody
- wykonanie oznaczeń wybranych parametrów wody pozwalających na ocenę jej korozyjności
- ocenę korozyjnych właściwości wody różnymi metodami
- porównanie wyników uzyskiwanych z zastosowaniem różnych metod oceny korozyjności wody

Ćwiczenie polega na wykonaniu szeregu analiz jakości wód pozwalającym na oszacowaniu, przy zastosowaniu różnych metod, właściwości korozyjnych wody. Zmierzone na zajęciach parametry wody pozwolą na określenie jej korozyjności wg:

- wykresu Tillmana
- zestawienia twardości wody i zawartości wolnego dwutlenku węgla
- obliczenia wartości $pH_s = 11,39 - 2 \log Z_{og}$ i porównaniu jej ze zmierzonym odczynem wody
- wartości indeksu LSI (w oparciu o wartości $pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D)$ obliczone wg podanych zależności)
- wartości indeksu LSI (w oparciu o wartości $pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D)$ obliczone wg normy PN-72/C-04609)
- wartości indeksu RSI
- wartości indeksu Larson-Skold'a
- wartości wskaźnika intensywności agresywności kwasowęglanowej wody (I)

W czasie zajęć należy dokonać pomiarów (dla każdej z badanych wód):

- temperatury wody
- odczynu wody
- przewodnictwa wody
- twardości ogólnej wody
- twardości wapniowej wody
- kwasowości ogólnej wody
- zasadowości ogólnej wody
- zawartości chlorków w wodzie
- zawartości siarczanów w wodzie

Zasady oznaczeń wykonywanych na zajęciach (sposób wykonania oznaczeń podany jest w dalszej części instrukcji).

Odczyn: pomiar potencjometryczny z wykorzystaniem pH-metru (na zajęciach za pomocą multimetru ustawionego na pomiar odczynu).

Substancje rozpuszczone: wartość obliczana na podstawie pomiaru przewodnictwa wody.

Przewodnictwo: parametr określający zdolność wody do przewodzenia prądu elektrycznego. Przewodnictwo nadają wodzie obecne w niej zdysocjowane na aniony i kationy (nośniki ładunków elektrycznych) sole. Pomiar przewodnictwa jest szybką metodą pozwalającą oszacować zawartość soli rozpuszczonych w wodzie czyli w przybliżeniu zawartość substancji rozpuszczonych. Do przeliczenia zmierzonego przewodnictwa na zawartość substancji rozpuszczonych można stosować zależność:

$$\text{Zawartość substancji rozpuszczonych [mg/dm}^3\text{]} = \text{Przewodnictwo wody } [\mu\text{S/cm}] \times 0,63$$

Pomiar wykonywany jest za pomocą konduktometru (lub za pomocą multimetru ustawionego na pomiar przewodnictwa).

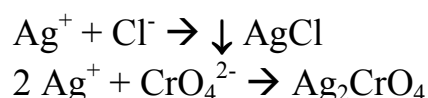
Twardość ogólna: parametr określający zawartość w wodzie wielowartościowych kationów metali, głównie wapnia i magnezu. Oznaczenie polega na miareczkowaniu próbki wody mianowanym roztworem wersenianu dwusodowego wobec czerni eriochromowej jako wskaźnika. W punkcie końcowym miareczkowania barwa roztworu zmienia się z różowej na niebieską. Wynik oznaczenia podawany jest w mval/dm³ (miligramorównoważnik – milival). 1 mmol (milimol) zużytego roztworu wersenianu dwusodowego odpowiada 2 mvalom twardości ogólnej (sumie zawartości wapnia i magnezu).

Twardość wapniowa: oznaczenie wykonywane jest na podobnej zasadzie jak twardość ogólna, ale wykonywane w środowisku pozwalającym na selektywne oznaczenie samego wapnia. Wynik oznaczenia podawany jest w mval/dm³ (miligramorównoważnik – milival). 1 mmol (milimol) zużytego roztworu wersenianu dwusodowego odpowiada 2 mvalom wapnia (1 mval wapnia to 20 mg wapnia).

Siarczany: metoda półilościowa opierająca się o obserwację intensywność wydzielania się białego osadu siarczanu baru po dodaniu do badanej próbki roztworu chlorku baru.

Chlorki (metoda ilościowa, analiza miareczkowa-argentometryczna)

Zasada oznaczenia polega na zmiareczkowaniu chlorków azotanem srebra (AgNO₃), wobec chromianu potasu (K₂CrO₄) jako wskaźnika, w odczynie obojętnym lub lekko alkalicznym (pH 6,5 – 10). Chlorki wytrącają się w postaci nierozpuszczalnego AgCl. Po wytrąceniu wszystkich chlorków, jony srebra reagują z chromianem potasu i zabarwienie roztworu zmienia się z żółtego na żółtoczerwone, co świadczy o końcu reakcji:



Jak wynika z reakcji 1 mol zużytego azotanu srebra odpowiada 1 molowi jonów chlorkowych.

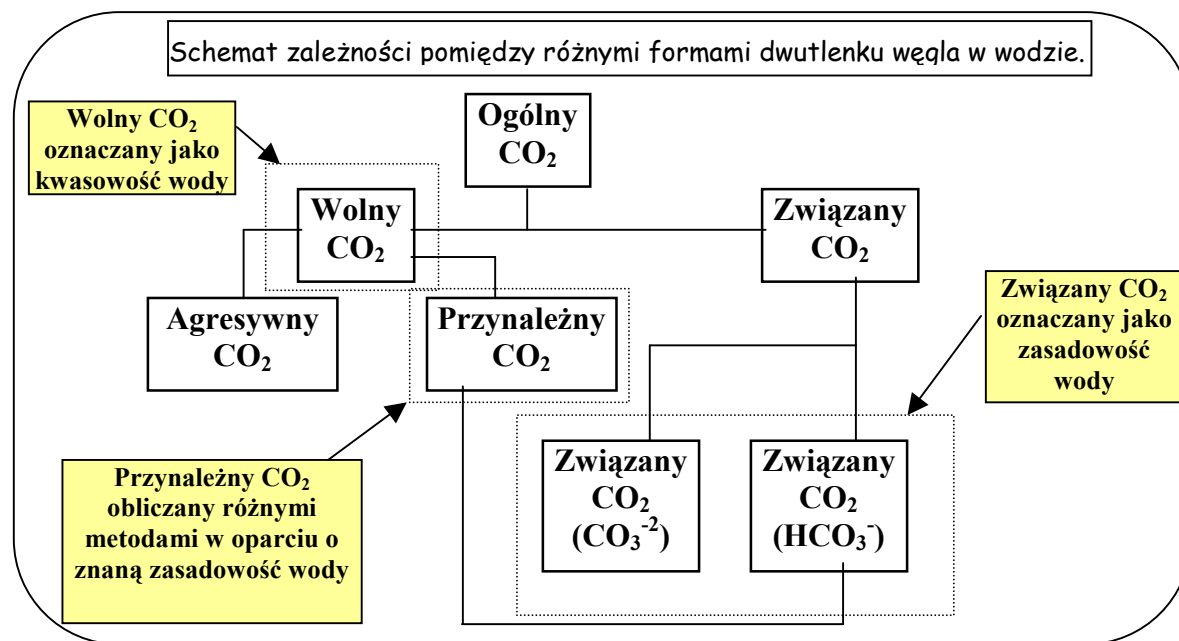
Agresywny dwutlenek węgla: Ogólny CO_2 zawarty w wodzie dzielimy na wolny i związany. Związany CO_2 znajduje się w wodzie pod postacią wodorowęglanów (HCO_3^-) i węglanów (CO_3^{2-}). Przy odczynie wody nie przekraczającym 9 pH węglany praktycznie nie występują. Wolny CO_2 występuje w postaci rozpuszczonej i jako kwas węglowy. W wodach naturalnych prawie cały wolny CO_2 znajduje się w postaci rozpuszczonej, tylko niespełna 1% występuje w postaci kwasu węglowego.

Część wolnego CO_2 niezbędna do utrzymania w roztworze rozpuszczonego wodorowęglanu wapnia: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ nazywa się dwutlenkiem węgla równowagi węglanowo-wapniowej lub przynależnym dwutlenkiem węgla.

Pozostała część wolnego CO_2 , czyli nadmiar wolnego CO_2 w stosunku do stechiometrycznej ilości CO_2 przynależnego (równowagi) jest dwutlenkiem węgla agresywnym w stosunku do betonu i metali. Oszacowania ilości agresywnego CO_2 można dokonać na podstawie zależności:

$$\text{CO}_{2(\text{agresywny})} = \text{CO}_{2(\text{wolny})} - \text{CO}_{2(\text{przynależny})} \quad [\text{mg CO}_2/\text{dm}^3]$$

Zasada wybranej metody polega na oznaczeniu temperatury próbki, zawartości substancji rozpuszczonych, zawartości wapnia, wolnego dwutlenku węgla i zasadowości próbki, a następnie przy pomocy nomogramów, określeniu zawartości agresywnego dwutlenku węgla.



Temperatura: pomiar za pomocą termometru laboratoryjnego lub odczyt temperatury z multimetru w trakcie pomiaru odczynu lub przewodnictwa.

Wapń: zawartość wapnia obliczana w oparciu o analizę twardości wapniowej.

Wolny dwutlenek węgla: oznaczenie zawartości wolnego dwutlenku węgla polega na miareczkowaniu próbki badanej wody mianowanym roztworem wodorotlenku sodu wobec fenoloftleiny jako wskaźnika (czasami dla tego wskaźnika stosuje się skrót p lub ph. od angielskiej nazwy *phenolphthalein*). Końcowy punkt miareczkowania określany jest przez wystąpienie wyraźnie różowego zabarwienia utrzymującego się przez trzy minuty (1 mmol

zużytego wodorotlenku sodu odpowiada 44 mg wolnego CO₂). Tak oznaczona zawartość wolnego dwutlenku węgla w wodzie określana jest również jako kwasowość ogólna wody, a jej wynik może być podawany np. w mval/dm³. Kwasowość wody określa zdolność wody do zobojętniania mocnych zasad i jest związana z występowaniem w wodzie rozpuszczonego dwutlenku węgla, który tworząc słaby kwas węglowy, zobojętnia zasady wprowadzane do wody.

Zasadowość wody: oznaczenie zasadowości wody (poprawniej: zasadowości ogólnej wody) polega na miareczkowaniu próbki badanej wody mianowanym roztworem kwasu solnego wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. Końcowy punkt miareczkowania określany jest przez pierwszą zmianę zabarwienia (1 mmol zużytego kwasu solnego odpowiada mvalowi zasadowości). Zasadowość wody określa zdolność wody do zobojętniania mocnych kwasów i jest związana z występowaniem w wodzie węglanów i wodorowęglanów, które wchodzą w reakcje z mocnymi kwasami, zobojętniają je.

Informacje ogólne: Oznaczenia twardości wody muszą być poprzedzone oznaczeniem zasadowości wody (wielkości uzyskane przy oznaczaniu zasadowości wykorzystywane są podczas przygotowania próbki do oznaczania twardości).

Ze względu na stosowane w chemii wody jednostki, dotyczące głównie podawania wartości zasadowości i twardości, konieczne jest posługiwanie się pojęciami: gramorównoważnik (val) i stężenie normalne (stężenie wyrażone w gramorównoważnikach na litr roztworu – val/dm³). W stosowanych oznaczeniach skrótowych stężeń, stężenie normalne oznaczane jest przez „n” (np. roztwór NaOH 0,1 n – oznacza roztwór NaOH o stężeniu 0,1 val/dm³), w odróżnieniu od oznaczenia „m”, które oznacza stężenie molowe (np. roztwór NaOH 0,1 m – oznacza roztwór NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³). Na potrzeby obliczeń stosowanych przy opracowaniu wyników dotyczących oznaczeń opartych o reakcje z udziałem kwasów, zasad i soli można, w uproszczeniu, przyjąć, że masę jednego gramorównoważnika substancji można praktycznie obliczyć jako:

- dla kwasów: masa jednego mola kwasu podzielona przez wartościowość reszty kwasowej
- dla zasad: masa jednego mola zasady podzielona przez wartościowość kationu
- dla anionów i kationów: masa jednego mola anionów/kationów podzielona przez wartościowość anionu/kationu
- dla soli: masa jednego mola soli podzielona przez sumę wartościowości kationów lub sumę wartościowości anionów tworzących cząsteczkę soli

Formułując to ogólniej: masa jednego gramorównoważnika kwasu, soli, zasady, anionu/kationu jest to, wyrażona w gramach, masa równoważna jednemu molowi jonów wodorowych lub wodorotlenowych. Stosowany skrót „val” pochodzi od angielskiej nazwy gramorównoważnika „*equivalent*”.

Wykorzystywane jednostki oznaczane jako mval i mmol oznaczają odpowiednio miligramorównoważnik i milimol (10⁻³ gramorównoważnika lub mola). W praktycznym ujęciu można je traktować jako wartości liczbowo równe masie jednego gramorównoważnika lub jednego mola wyrażone w miligramach (mg).

Jednym z głównych powodów stosowania pojęcia gramorównoważnika, w tradycyjnej chemii analitycznej wody, pomimo iż nie jest to oficjalna jednostka układu SI, jest ułatwiony sposób dokonywania przeliczeń wyników oznaczeń. Sposób zdefiniowania pojęcia gramorównoważnika oznacza, że substancje reagują ze sobą w stosunku 1 : 1 jeżeli ich ilości wyrażone są w valach. Pozwala to łatwo obliczyć ilość substancji oznaczanej w oparciu o znaną ilość substancji zużytej przy jej oznaczaniu (bez konieczności zapisu reakcji i ustalania proporcji molowych w jakich te substancje ze sobą reagują). Stosując podczas oznaczeń roztwory, których stężenie podawane jest jako normalne w prosty sposób można dokonać przeliczenia objętości zużytego titranta na jego

ilość wyrażoną w valach (lub mvalach), a zgodnie z definicją vala jest to jednocześnie ilość oznaczanej substancji wyrażona valach (lub milivalach).

Wykonanie oznaczeń

Odczyn, przewodnictwo:

Pomiar z wykorzystaniem multimetru (lub pH-metru i konduktometru) zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia.

Siarczany:

Wykonane zostanie szacunkowe oznaczenie metodą półilościową.

Do próbki wlewa się 5 ml badanej wody (jeżeli woda jest mętna należy ją przed badaniem przesączyć). Następnie dodaje się 2,5 ml 10% roztworu HCl oraz 2,5 ml 10% roztworu chlorku barowego BaCl₂. Z chwilą rozpoczęcia dodawania BaCl₂ uruchamia się stoper. Zawartość jonu siarczanowego określa się w zależności od szybkości powstawania osadu siarczanu barowego, według poniższej tabeli:

Mętnienie po upływie sekund	Zawartość jonu siarczanowego SO ₄ ⁻² [mg/dm ³]
0 obfity osad	> 600
0 zmętnienie	~ 600
5	100
7	80
10	70
15	60
20	50
30	40
45	30
1 min	25
2 min	15
5 min	10

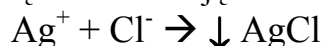
Jeżeli wynik oznaczenia wskazuje na zawartość siarczanów powyżej 100 mg/dm³ oznaczenie należy powtarzać stosując rozcieńczanie wody badanej. Rozcieńczania należy dokonać wodą redestylowaną odmierzając do próbki wody badanej, o objętości 5 ml, porcje wody redestylowanej o objętości 5 ml (5 ml + 5 ml – rozcieńczenie 2x, 5 ml + 2x5 ml - rozcieńczenie 3x, 5 ml + 3x5 ml - rozcieńczenie 4x, itd.). Do analizy użyć 5 ml próbki rozcieńczonej. Rozcieńczanie i określanie zawartości siarczanów kontynuować do uzyskania wyniku, dla próbki rozcieńczonej, ≤ 100 mg SO₄⁻²/dm³. W celu ustalenia zawartości siarczanów w wodzie badanej, uzyskany dla próbki rozcieńczonej, wynik należy pomnożyć przez stopień rozcieńczenia.

Do obliczeń wartości indeksu Larson-Skold'a zawartość siarczanów należy przeliczyć na mval/dm³.

Chlorki:

Odmierzyć do kolby Erlenmayera 100 ml próbki (lub, przy większym stężeniu chlorków, ilość mniejszą, uzupełnioną wodą redestylowaną do objętości 100 ml). Gdy odczyn próbki wykracza poza zakres pH 6,5 – 10, skorygować odczyn stosując kwas siarkowy (r-r 1 mol/dm³) lub wodorotlenek sodu (r-r 1 mol/dm³). Następnie dodać 1 ml roztworu K₂CrO₄ (r-r 5%). Miareczkować próbkę roztworem AgNO₃ (r-r o stężeniu 0,1 mol/dm³) do zmiany zabarwienia z

żółtego na żółtawoczerwone. Stężenie chlorków obliczyć w oparciu o ilość zużytego roztworu AgNO_3 , jego stężenie oraz objętość wody użytą do analizy w oparciu o zapis reakcji:



(najwygodniej jest zacząć od przeliczenia jakiej ilości chlorków odpowiada 1 ml r-ru AgNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ – czyli określenia miana stosowanego roztworu AgNO_3)

Do obliczeń wartości indeksu Larson-Skold'a zawartość chlorków należy przeliczyć na mval/dm^3 .

Określenie zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.

Należy oznaczyć temperaturę próbki, zawartość substancji rozpuszczonych (pomiar przewodnictwa), zawartość wapnia (oznaczenie twardości wapniowej), zawartość wolnego dwutlenku węgla i zasadowości próbek wód.

Wolny dwutlenek węgla.

Do kolby stożkowej odmierzyć 100 ml próbki, dodać fenoloftaleinę (10 kropli), i miareczkować r-rem $0,05 \text{ n NaOH}$ do wyraźnie różowego zabarwienia utrzymującego się przez 3 minuty. Wynik podać w oparciu o średnią z dwóch oznaczeń. Zużyta ilość roztworu NaOH przeliczyć na zawartość wolnego CO_2 [mg/dm^3].

Zasadowość próbki.

Oznaczanie zasadowości ogólnej wykonuje się stosując jako wskaźnik oranż metylowy (5 kropli) i miareczkowanie próbki r-rem HCl do pierwszej zmiany zabarwienia. Oznaczenie wykonać stosując roztwór HCl o stężeniu $0,1 \text{ n}$ i próbkę o objętości 100 cm^3 . Wynik, w mval/dm^3 , obliczyć w oparciu o średnią z dwóch oznaczeń.

Oznaczenie twardości ogólnej:

1. do kolby stożkowej odmierzyć 50 ml próbki, następnie dodać $0,1 \text{ n HCl}$ w takiej ilości jaka została zużyta do oznaczenia zasadowości ogólnej (z uwzględnieniem ewentualnych różnic w objętości próbek) oraz $0,5 \text{ ml}$ nadmiaru $0,1 \text{ n HCl}$ – oznaczenie zasadowości ogólnej opisane zostało wcześniej
2. ogrzać próbkę do wrzenia i utrzymać w tym stanie 1 minutę.
3. ostudzić zawartość kolby
4. dodać 1 ml chlorowodoru hydroksyloaminy
5. dodać 1 ml buforu amonowego
6. zamieszać
7. dodać 1 małą łyżeczkę czerni eriochromowej i natychmiast miareczkować $0,05 \text{ m}$ wersenianem dwusodowym do uzyskania niebieskiego koloru (miareczkowanie należy zakończyć w czasie krótszym niż 5 minut od chwili dodania wskaźnika)

Obliczenia twardości ogólnej (w mval/dm^3 dokonać na podstawie objętości użytej próbki oraz podanych, we wcześniejszej części instrukcji, informacji dotyczących przeliczenia ilości wersenianu dwusodowego na twardość ogólną). Twardość ogólną podać w oparciu o co najmniej dwa wyniki miareczkowania.

Oznaczenie twardości wapniowej

1. do kolby stożkowej odmierzyć 100 ml próbki, następnie dodać $0,1 \text{ n HCl}$ w takiej ilości jaka została zużyta do oznaczenia zasadowości ogólnej (z uwzględnieniem ewentualnych różnic w objętości próbek) oraz $0,5 \text{ ml}$ nadmiaru $0,1 \text{ n HCl}$ – oznaczenie zasadowości ogólnej opisane wcześniej
2. ogrzać próbkę do wrzenia i utrzymać w tym stanie 1 minutę.

3. ostudzić zawartość kolby
4. dodać 2 ml 1n NaOH
5. dodać 1 małą łyżeczkę mureksydu i natychmiast miareczkować 0,05 m wersenianem dwusodowym do uzyskania koloru takiego jak wzorzec przygotowany wg przepisu:
 - ◆ 100 ml wody destylowanej
 - ◆ dodać 2 ml 1n NaOH
 - ◆ dodać 1 małą łyżeczkę mureksydu
 - ◆ dodać 2-3 krople 0,05 m wersenianu dwusodowego

Obliczenia twardości wapniowej (w mval/dm³) dokonać na podstawie objętości użytej próbki oraz podanych, we wcześniejszej części instrukcji, informacji dotyczących przeliczenia ilości wersenianu dwusodowego na twardość wapniową). Twardość wapniową podać w oparciu o co najmniej dwa wyniki miareczkowania.

Uzyskane wartości twardości wapniowej (w mval/dm³) przeliczyć na zawartość w wodzie wapnia (w mg/dm³).

Obliczenie zawartości agresywnego dwutlenku węgla.

Na podstawie otrzymanych wyników odczytać z nomogramu nr 1 wartość współczynnika „A”, postępując w podany sposób:

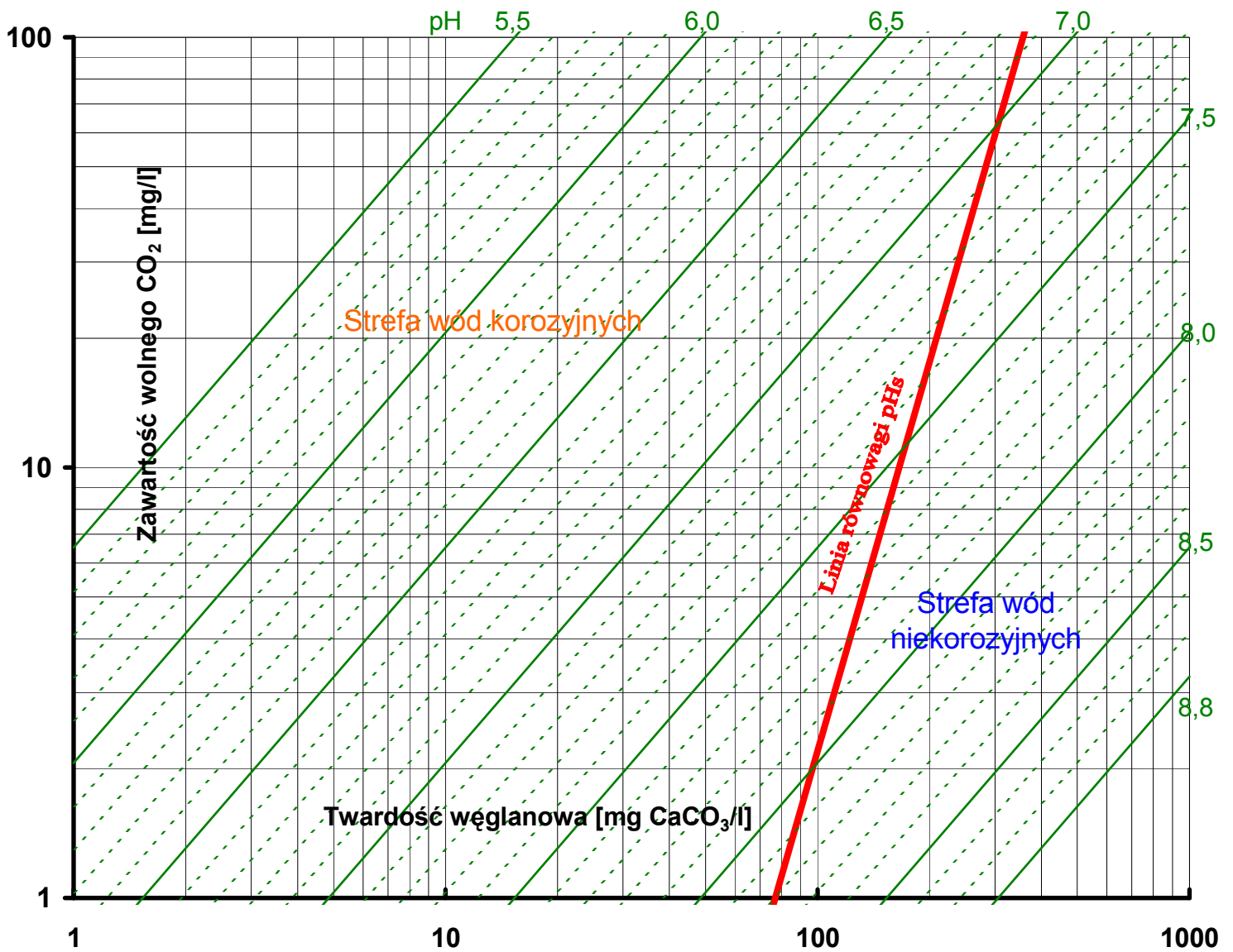
1. Połączyć prostą punkty na skalach 1 i 5 odpowiadające zawartości substancji rozpuszczonych oraz temperaturze próbki.
2. Punkt przecięcia otrzymanej prostej z linią 4 połączyć prostą z punktem odpowiadającym na skali 2 zawartości wapnia w próbce.
3. Na skali 3 w punkcie jej przecięcia się z przeprowadzoną prostą odczytać wartość współczynnika „A”.

Na podstawie otrzymanych wyników oznaczania zasadowości próbki, zawartości w niej wolnego dwutlenku węgla oraz odczytanej z nomogramu nr 1 wartości współczynnika „A” odczytać z nomogramu nr 2 zawartość przynależnego dwutlenku węgla, postępując w następujący sposób:

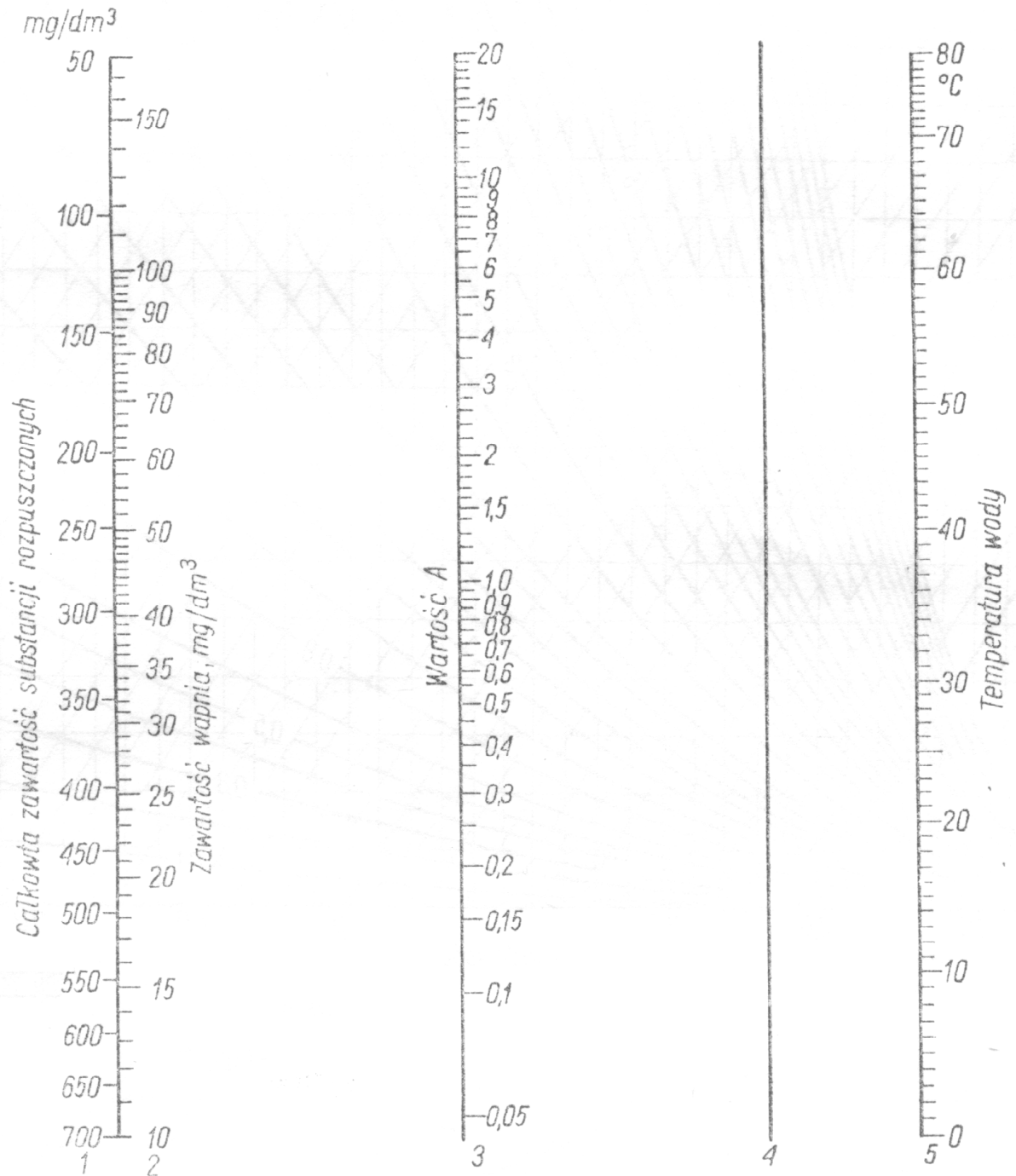
1. z punktu na skali, odpowiadającego zawartości wolnego dwutlenku węgla w próbce przeprowadzić prostą prostopadłą do osi rzędnych, a z punktu na skali odpowiadającego zasadowości próbki przeprowadzić prostą prostopadłą do osi odciętych.
2. z punktu przecięcia tych prostych poprowadzić prostą równoległą do ukośnych linii siatki
3. punkt przecięcia otrzymanej prostej z krzywą (zaznaczoną na nomogramie lub wyznaczoną przez interpolację) odpowiadającą znalezionej wartości *A* połączyć prostą prostopadłą do osi rzędnych ze skalą zawartości wolnego dwutlenku węgla
4. punkt przecięcia na skali odpowiada zawartości przynależnego dwutlenku węgla.

Zawartość agresywnego dwutlenku węgla obliczyć, w mg/dm³, jako różnicę pomiędzy zawartością wolnego dwutlenku węgla, a zawartością przynależnego dwutlenku węgla.

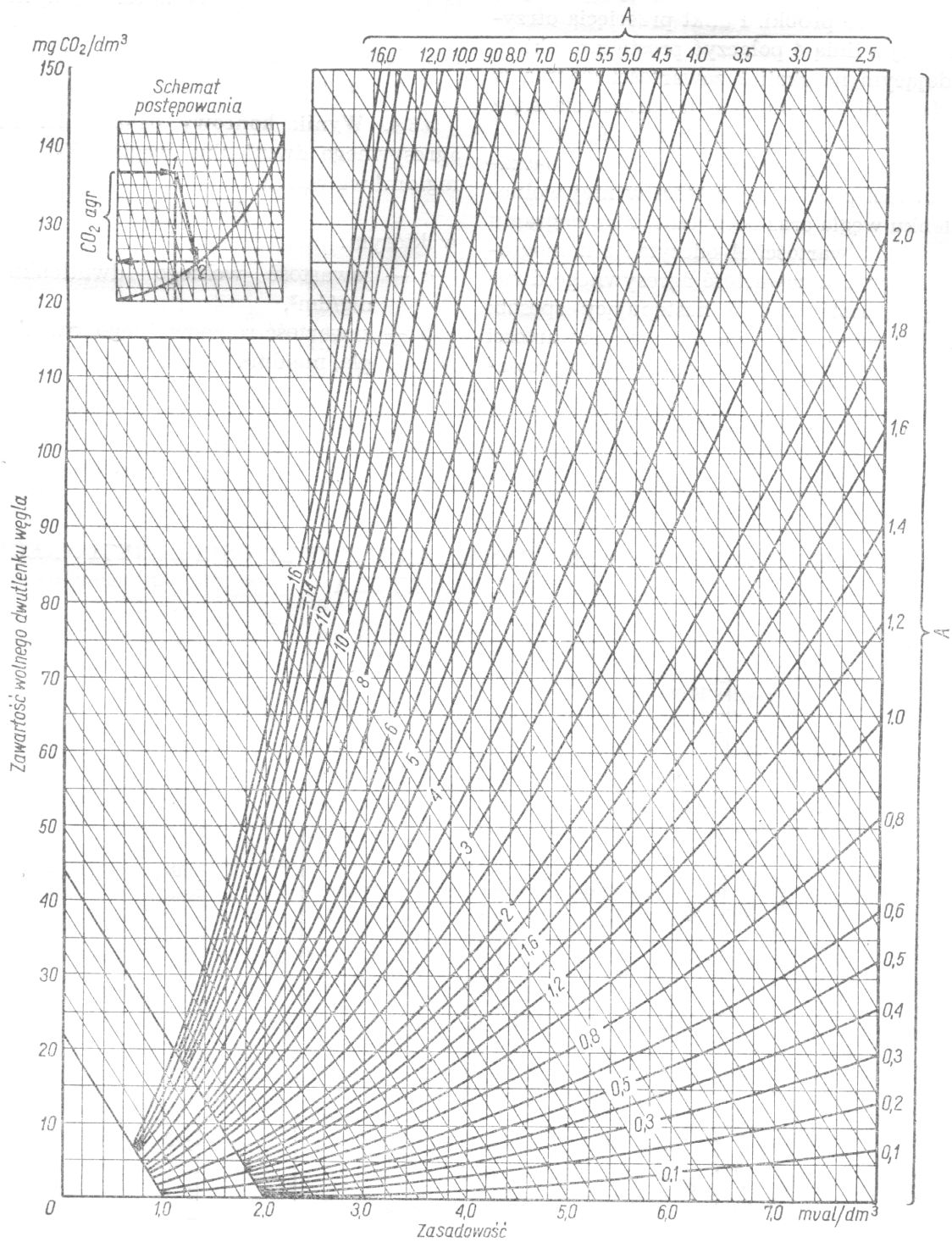
Wykres Tillmana



Nomogram nr 1 (wg PN-74/C-04547)



Nomogram nr 2 (wg PN-74/C-04547)



W sprawozdaniu należy zamieścić:

- wartości pomierzone i obserwacje dokonane w czasie zajęć (tabelarycznie)
- nomogramy/wykresy z zaznaczeniem sposobu odczytania potrzebnych wartości
- szczegółowe przeliczenia i ich wyniki (tabelarycznie)
- opisowe ustalenie korozyjności wody każdą z zastosowanych metod
- wnioski dotyczące zgodności/niezgodności ocen korozyjności wody ustalonej różnymi metodami

Tab. 1. Wartości pomierzone i obserwacje.

Parametr	Metodyka	Obserwacje/Wynik analizy- jednostka			
		Woda 1	Woda 2	Woda 3	
Rodzaj wody					
Odczyn					
Przewodnictwo					
Chlorki	Stężenie r-ru AgNO ₃ :	Objętość zużytego r-ru AgNO ₃ [ml]			
	Objętość próbki:				
Zasadowość	Stężenie r-ru HCl:	Objętość zużytego r-ru HCl [ml]			
	Objętość próbki:				
Wolny CO ₂	Stężenie r-ru NaOH:	Objętość zużytego r-ru NaOH [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość ogólna	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość wapniowa	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Temperatura					
Siarczany	Próbka nie rozcieńczona:				
	Próbki rozcieńczane (wpisać rozcieńczenie):	1.			
		2.			
		3.			
		4.			

Tab. 2. Obliczone wartości pośrednie potrzebne do ustalenia wartości indeksów, parametrów i właściwości korozyjnych wody.

Parametr	Jednostka	Wartość		
		Woda 1	Woda 2	Woda 3
Substancje rozpuszczone	mg/dm ³			
Zasadowość ogólna	mval/dm ³			
Twardość węglanowa	mg CaCO ₃ /dm ³			
Związany CO ₂	mg CO ₂ /dm ³			
Zawartość wodorowęglanów	mg CO ₂ /dm ³			
Kwasowość ogólna	mval/dm ³			
Wolny CO ₂	mg CO ₂ /dm ³			
Twardość ogólna	mval/dm ³			
	⁰ N			
pH _s (obl. na podst. Z _{og.})	-			
Twardość wapniowa	mval/dm ³			
Zawartość Ca ⁺²	mg CaCO ₃ /dm ³			
	mg Ca ⁺² /dm ³			
Zawartość Cl ⁻	mg/dm ³			
	mval/dm ³			
Zawartość SO ₄ ⁻²	mg/dm ³			
	mval/dm ³			
Wartości odczytane z nomogramów				
Współczynnik „A”	-			
Przynależny CO ₂	mg CO ₂ /dm ³			
Agresywny CO ₂	mg CO ₂ /dm ³			
Wartości A,B,C i D do obliczeń pH _s				
Wg obliczeń	A=			
	B=			
	C=			
	D=			
	pH _s =			
Wg PN-72/C-04609	A=			
	B=			
	C=			
	D=			
	pH _s =			

Tab. 3. Obliczone wartości poszczególnych indeksów

Indeks	Wartość		
	Woda 1	Woda 2	Woda 3
LSI (w oparciu o obliczone pH_s)			
LSI (w oparciu o pH_s obliczone wg PN-72/C-04609)			
RSI (w oparciu o obliczone pH_s)			
Indeks Larson- Skold'a			
Wskaźnik intensywności agresywności kwasowęglanowej			

Tab. 4. Ustalenie właściwości korozyjnych wody wg poszczególnych kryteriów

Metoda/Kryterium	Opis		
	Woda 1	Woda 2	Woda 3
Wykres Tillmana			
Zestawienie twardości ogólnej i zawartości wolnego CO_2			
Porównanie $pH_s = 11,39 - 2 \log Z_{og}$ ze zmierzonym odczynem			
LSI wg obliczeń (klasyfikacja 1)			
LSI wg PN-72/C-04609 (klasyfikacja 2)			
RSI			
Larson-Skold Indeks			
Wskaźnik intensywności agresywności kwasowęglanowej			

Tę kartkę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Data:

Grupa:

Skład zespołu:

Przygotowujący sprawozdanie:

Pozostali członkowie zespołu:

Parametr	Metodyka	Obserwacje/Wynik analizy- jednostka			
		Woda 1	Woda 2	Woda 3	
Rodzaj wody					
Odczyn					
Przewodnictwo					
Chlorki	Stężenie r-ru AgNO ₃ :	Objętość zużytego r-ru AgNO ₃ [ml]			
	Objętość próbki:				
Zasadowość	Stężenie r-ru HCl:	Objętość zużytego r-ru HCl [ml]			
	Objętość próbki:				
Wolny CO ₂	Stężenie r-ru NaOH:	Objętość zużytego r-ru NaOH [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość ogólna	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Twardość wapniowa	Stężenie r-ru wersenianu:	Objętość zużytego r-ru wersenianu [ml]			
	Objętość próbki:				
Temperatura					
Siarczany	Próbka nie rozcieńczona:				
	Próbki rozcieńczane (wpisać rozcieńczenie):	1.			
		2.			
		3.			
		4.			

Identyfikacja zanieczyszczeń organicznych w powietrzu. Chromatografia gazowa z detektorem mas (GC-MS).

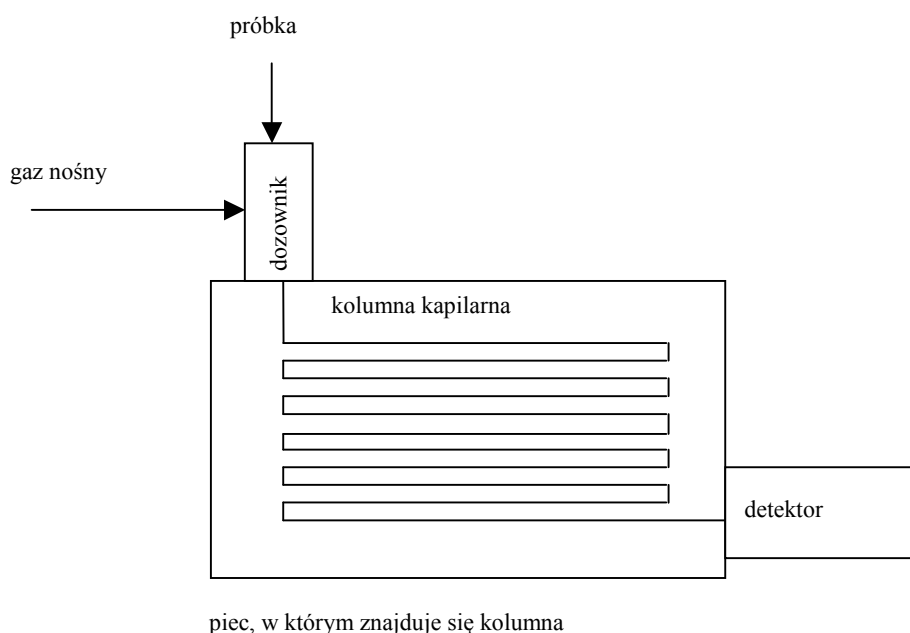
(Dr inż. Magdalena Janus, dr inż. Jacek Mazur)

Chromatografia gazowa jest techniką rozdzielania lotnych składników mieszanin, w której wykorzystuje się różnice w ich migracji przez kolumnę zawierającą ciekłą lub stałą fazę stacjonarną. Substancje transportowane są w kolumnie przez gazową fazę ruchomą i są wykrywane w wycieku. Fazą ruchomą (gaz nośny) jest obojętny gaz, zwykle azot lub hel.

Gazowe, ciekłe i stałe próbki wprowadzane są do przepływającej fazy ruchomej na szczycie kolumny przez dozownik w postaci mikrostrzykawki, zaworu lub innego urządzenia.

Kolumnami są albo długie, wąskie rurki kapilarne z fazą stacjonarną pokrywającą wewnętrzne ściany, albo krótsze rurki o większej średnicy wypełnione drobnoziarnistą fazą stacjonarną. Fazami stacjonarnymi są wysokowrzące ciecze, woski lub stałe sorbenty.

Kolumna znajduje się w termostатовanym piecu, w którym utrzymywana jest stała temperatura lub temperatura programowana, stopniowo wzrastająca w czasie rozdzielania. Substancje rozdzielane wykrywa się w fazie ruchomej, w miarę jak opuszczają kolumnę.



Schemat budowy chromatografu gazowego

Poniżej przedstawiono zagadnienia jakie należy opanować przed przystąpieniem do ćwiczeń laboratoryjnych, materiały pomocnicze można znaleźć na stronie: www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/GC/chrom.htm w następujących plikach:

- Co to jest chromatografia? **Podstawy chromatografii gazowej - Cz. I - Co to jest chromatografia.** (str 4-19)
- Podstawowe terminy i definicje (czas retencji) **Podstawy chromatografii gazowej - Cz. II - Terminy i definicje.** (str. 3, 4)
- Detektory w chromatografii gazowej - spektrometr mas (MS) **Podstawy chromatografii gazowej - Cz. VI B - Detektory.** (str. 20-25)

Ćwiczenie będzie polegało na ustaleniu optymalnych parametrów analizy wybranych rozpuszczalników organicznych w stanie gazowym, po uzyskaniu takich informacji jak czas retencji odpowiedniego rozpuszczalnika oraz jego widma masowego możliwa będzie analiza składu nieznanej mieszaniny gazowej.

Ćwiczenie wykonane zostanie w laboratorium na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w budynku „Starej chemii”. Wykonanie ćwiczenia poprzedzone będzie sprawdzeniem stopnia opanowaniu materiału, w wyżej podanym zakresie (15 minutowa „wejściówka”), we wskazanej wcześniej sali na Wydziale Budownictwa i Architektury (potem przejście, z prowadzącą zajęcia, do budynku „Starej chemii” i wykonanie ćwiczenia).

Informacje które należy zamieścić w sprawozdaniu z wykonanego ćwiczenia:

- Krótki opis stosowanej metody analitycznej
- Podstawowe dane chromatografu i detektora
- Parametry prowadzonej analizy
- Chromatogramy substancji wzorcowych
- Identyfikacja poszczególnych związków chemicznych wchodzących w skład nieznanej mieszaniny gazowej.
- Wnioski

Zał. 1. Zasady BHP w laboratorium chemicznym.

(Opracowała dr hab. inż. Marzena Gibczyńska)

Praca w laboratorium chemicznym wymaga zachowania środków ostrożności, porządku i systematyczności. Dlatego należy skrupulatnie przestrzegać poniższych przepisów:

1. W pracowni mogą przebywać wyłącznie studenci należący do grupy odrabiającej ćwiczenia.
2. Ze względu na możliwość zatrucia nie wolno pić wody z naczyń laboratoryjnych oraz spożywać w pracowni posiłków.
3. Każdy student zobowiązany jest posiadać na zajęciach fartuch laboratoryjny.
4. W pracowni należy utrzymywać wzorową czystość i porządek. W trakcie ćwiczeń i przed wyjściem z laboratorium należy starannie myć ręce.
5. Z odczynników należy korzystać zgodnie z zasadami pracy laboratoryjnej.
6. Resztki stężonych roztworów kwasów i zasad należy wylewać do zlewu spłukując dużą ilością wody.
7. Zabrania się wnoszenia z pracowni odczynników i sprzętu laboratoryjnego.
8. Wszystkie prace z substancjami łatwo palnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy przeprowadzać pod wyciągiem.
9. Nie wolno dopuścić aby substancje chemiczne w wyniku nieostrożnych operacji przedostały się na skórę rąk, twarzy a zwłaszcza oczu.
10. Podczas wykonywania reakcji z substancjami łatwo palnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy używać okularów ochronnych i rękawic.
11. Nie wolno pod żadnym pozorem przeprowadzać prób smakowych.
12. Ze szczególną ostrożnością należy obchodzić się z roztworami nieopisanymi.
13. Do zlewu nie można wyrzucać osadów ani żadnych części stałych.
14. Odczynników nie wolno zabierać z ich miejsc przeznaczenia i gromadzić na stołach laboratoryjnych.
15. W pobliżu palących się palników gazowych nie wolno gromadzić materiałów łatwo palnych. Takie ciecze jak alkohole, eter, benzen itp. Powinny być po użyciu szczelnie zamknięte, a korzystanie z nich jest dozwolone jedynie w znacznej odległości od źródła ognia.
16. Ogrzewanie i odparowywanie cieczy łatwo palnych może być prowadzone tylko w łaźni wodnej ogrzewanej parą wodną, zamkniętej łaźni elektrycznej lub lampą grzejną.
17. Palnik gazowy należy zapalać zapalką lub zapalniczką, obserwując czy nie nastąpiło przeskokowanie płomienia do wnętrza. W takim przypadku zamyka się natychmiast dopływ gazu. Po upływie 2-3 minut można zapalić palnik ponownie pamiętając o zmniejszeniu dopływu powietrza.
18. Wszystkich pracujących obowiązuje oszczędność w używaniu odczynników, gazu, wody i prądu. O każdym skaleczeniu, oparzeniu, zasłabnięciu należy natychmiast informować osoby prowadzące ćwiczenia.
19. W przypadku pożaru należy usunąć z najbliższego otoczenia materiały łatwo palne i umożliwić gaszenie pożaru przez prowadzącego ćwiczenia.
20. Za stan pracowni odpowiadają dyżurni, oni też opuszczają ją po wyjściu wszystkich studentów.

Laboratorium wyposażone jest w gaśnice i koc azbestowe. Do gaszenia większych pożarów należy użyć gaśnic ustawionych w miejscach łatwo dostępnych. W przypadku zapalenia się odzieży tłumi się ogień za pomocą koca azbestowego.

PIERWSZA POMOC W NAGŁYCH WYPADKACH

Prawidłowe przestrzeganie regulaminu bezpieczeństwa, a przede wszystkim ostrożność w obchodzeniu się z substancjami chemicznymi, pozwala na zmniejszenie do minimum możliwości wypadków. Przeważnie są to wypadki niezbyt groźne ale zdarzają się też i poważne, w których konieczna jest natychmiastowa interwencja oraz zastosowanie odpowiednich środków leczniczych. Konieczna jest znajomość zasad postępowania w tego typu wypadkach.

ZATRUCIA

1. Po omyłkowym spożyciu trucizny, innej niż stężone kwasy lub zasady, należy spowodować natychmiast wymioty przez podrażnienie gardła a następnie zażyć odtrutkę uniwersalną (2g węgla medycznego w proszku, 1g magnezji palonej, 1g taniny – 1 łyżeczka mieszaniny na szklanke ciepłej wody).
2. W przypadku zatrucia związkami rtęci należy stosować 0,5% roztwór NaOH wysycony H₂S.
3. Podczas zatrucia kwasami „żrącymi” należy zażyć kilkakrotnie wodę wapienną, a później mleko, białko kurze i olej parafinowy.
4. Podczas zatrucia zasadami należy zażyć 5% roztwór kwasu octowego lub sok z cytryny, a później mleko i białko kurze.

W każdym z wymienionych wypadków dalsze leczenie należy prowadzić pod kierunkiem lekarza.

OPARZENIA

1. Ciecz żrącą należy z oparzonego miejsca spłukać dużą ilością wody. Następnie rozlany kwas zobojętnić wodorowęglanem sodu lub wodorotlenkiem amonu, rozlaną zasadę – kwasem octowym.
2. W przypadku zaczerwienienia i pieczenia lub oparzenia ciepłego skóry należy zwilżyć ją alkoholem i posmarować gencjaną.
3. W przypadku dostania się cieczy do oka, należy przemyć oko bieżącą wodą, 0,5% roztworem NaHCO₃ lub 3% roztworem kwasu borowego odpowiednio przy oparzeniach kwasem lub zasadą i **konieczne udać się z wizytą do lekarza.**

SKALECZENIA

1. Po skaleczeniu szkłem należy upewnić się, czy w ranie nie pozostały odłamki szkła i ewentualnie przepłukać ranę bieżącą wodą.
2. Następnie brzegi rany odkazić jodyną, a ranę zdezynfekować wodą utlenioną, zakryć gazą i zabandażować.

W przypadku większego krwawienia należy zatamować krew poprzez ucisk kończyny powyżej miejsca skaleczenia i **natychmiast udać się do lekarza.**

Zał. 2. Objaśnienia symboli zagrożeń oraz zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych

Symbole zagrożenia

Substancje i preparaty wybuchowe	E
Substancje i preparaty utleniające	O
Substancje i preparaty skrajnie łatwo palne	F+
Substancje i preparaty wysoce łatwo palne	F
Substancje i preparaty bardzo toksyczne	T+
Substancje i preparaty toksyczne	T
Substancje i preparaty szkodliwe	Xn
Substancje i preparaty żrące	C
Substancje i preparaty drażniące	Xi
Substancje i preparaty niebezpieczne dla środowiska	N

Nr zwrotu Zwrot określający warunki bezpiecznego stosowania (zwrot S)

S1	Przechowywać pod zamknięciem.
S2	Chronić przed dziećmi.
S3	Przechowywać w chłodnym miejscu.
S4	Nie przechowywać w pomieszczeniach mieszkalnych.
S5	Przechowywać w ... (cieczy wskazanej przez producenta).
S6	Przechowywać w atmosferze ... (obojętnego gazu wskazanego przez producenta).
S7	Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty.
S8	Przechowywać pojemnik w suchym pomieszczeniu.
S9	Przechowywać pojemnik w miejscu dobrze wentylowanym.
S12	Nie przechowywać pojemnika szczelnie zamkniętego.
S13	Nie przechowywać razem z żywnością, napojami i paszami dla zwierząt.
S14	Nie przechowywać razem z ... (materiałami określonymi przez producenta).
S15	Przechowywać z dala od źródeł ciepła.
S16	Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu - nie palić tytoniu.
S17	Nie przechowywać razem z materiałami zapalnymi.
S18	Zachować ostrożność w trakcie otwierania i manipulacji z pojemnikiem.
S20	Nie jeść i nie pić podczas stosowania produktu.
S21	Nie palić tytoniu podczas stosowania produktu.
S22	Nie wdychać pyłu.
S23	Nie wdychać gazu/dymu/pary/rozpylonej cieczy (rodzaj określi producent).
S24	Unikać zanieczyszczenia skóry.
S25	Unikać zanieczyszczenia oczu.
S26	Zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza.
S27	Natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież.
S28	Zanieczyszczoną skórę natychmiast przemyć dużą ilością ... (cieczy określonej przez producenta).
S29	Nie wprowadzać do kanalizacji.
S30	Nigdy nie dodawać wody do tego produktu.
S33	Zastosować środki ostrożności zapobiegające wyładowaniom elektrostatycznym.
S35	Usuwać produkt i jego opakowanie w sposób bezpieczny.
S36	Nosić odpowiednią odzież ochronną.
S37	Nosić odpowiednie rękawice ochronne.
S38	W przypadku niedostatecznej wentylacji stosować odpowiednie indywidualne środki ochrony dróg oddechowych.
S39	Nosić okulary lub ochronę twarzy.

- S40 Czyścić podłogę i wszystkie inne obiekty zanieczyszczone tym produktem ... (środkiem wskazanym przez producenta).
- S41 Nie wdychać dymów powstających w wyniku pożaru lub wybuchu.
- S42 Podczas fumigacji/rozpylania/natryskiwania stosować odpowiednie środki ochrony dróg oddechowych (rodzaj określi producent).
- S43 W przypadku pożaru używać ... (podać rodzaj sprzętu przeciwpożarowego. Jeżeli woda zwiększa zagrożenie, dodać: "nigdy nie używać wody").
- S45 W przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę.
- S46 W razie połknięcia niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - pokaż opakowanie lub etykietę.
- S47 Przechowywać w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).
- S48 Przechowywać produkt zwilżony ... (właściwy materiał określi producent).
- S49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu.
- S50 Nie mieszać z ... (określi producent).
- S51 Stosować wyłącznie w dobrze wentylowanych pomieszczeniach.
- S52 Nie zaleca się nanoszenia na duże płaszczyzny wewnątrz pomieszczeń.
- S53 Unikać narażenia - przed użyciem zapoznać się z instrukcją.
- S56 Zużyty produkt oraz opakowanie dostarczyć na składowisko odpadów niebezpiecznych.
- S57 Używać odpowiednich pojemników zapobiegających skażeniu środowiska.
- S59 Przestrzegać wskazówek producenta lub dostawcy dotyczących odzysku lub wtórnego wykorzystania.
- S60 Produkt i opakowanie usuwać jako odpad niebezpieczny.
- S61 Unikać zrzutów do środowiska. Postępować zgodnie z instrukcją lub kartą charakterystyki.
- S62 W razie połknięcia nie wywoływać wymiotów: niezwłocznie zasięgnąć porady lekarza i pokazać opakowanie lub etykietę.
- S63 W przypadku zatrucia drogą oddechową wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić warunki do odpoczynku.
- S64 W przypadku połknięcia wypłukać usta wodą - nigdy nie stosować u osób nieprzytomnych.

ŁĄCZONE ZWROTY S

- S1/2 Przechowywać pod zamknięciem i chronić przed dziećmi.
- S3/7 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w chłodnym miejscu.
- S3/9/14 Przechowywać w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu, z dala od ... (materiału wskazanego przez producenta).
- S3/9/14/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu, w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu; nie przechowywać razem z ... (materiałami wskazanymi przez producenta).
- S3/9/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu.
- S3/14 Przechowywać w chłodnym miejscu; nie przechowywać razem z ... (materiałami wskazanymi przez producenta).
- S7/8 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w suchym pomieszczeniu.
- S7/9 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w miejscu dobrze wentylowanym.
- S7/47 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).
- S20/21 Nie jeść i nie pić oraz nie palić tytoniu podczas stosowania produktu.
- S24/25 Unikać zanieczyszczenia skóry i oczu.
- S27/28 W przypadku zanieczyszczenia skóry natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież i przemyć zanieczyszczoną skórę dużą ilością ... (rodzaj cieczy określi producent).
- S29/35 Nie wprowadzać do kanalizacji, a produkt i opakowanie usuwać w sposób bezpieczny.
- S29/56 Nie wprowadzać do kanalizacji, a zużyty produkt i opakowanie dostarczyć na składowisko odpadów niebezpiecznych.
- S36/37 Nosić odpowiednią odzież ochronną i odpowiednie rękawice ochronne.
- S36/37/39 Nosić odpowiednią odzież ochronną, odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy.
- S36/39 Nosić odpowiednią odzież ochronną i okulary lub ochronę twarzy.
- S37/39 Nosić odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy.
- S47/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).

NUMER ZWROTU	ZWROT WSKAZUJĄCY RODZAJ ZAGROŻENIA (zwrot R)
-------------------------	---

- R1** - Produkt wybuchowy w stanie suchym.
- R2** - Zagrożenie wybuchem wskutek uderzenia, tarcia, kontaktu z ogniem lub innymi źródłami zapłonu.
- R3** - Skrajne zagrożenie wybuchem wskutek uderzenia, tarcia, kontaktu z ogniem lub innymi źródłami zapłonu.
- R4** - Tworzy łatwo wybuchające związki metaliczne.
- R5** - Ogrzanie grozi wybuchem.
- R6** - Produkt wybuchowy z dostępem i bez dostępu powietrza.
- R7** - Może spowodować pożar.
- R8** - Kontakt z materiałami zapalnymi może spowodować pożar.
- R9** - Grozi wybuchem po zmieszaniu z materiałem zapalnym.
- R10** - Produkt łatwo palny.
- R11** - Produkt wysoce łatwo palny.
- R12** - Produkt skrajnie łatwo palny.
- R14** - Reaguje gwałtownie z wodą.
- R15** - W kontakcie z wodą uwalnia skrajnie łatwopalne gazy.
- R16** - Produkt wybuchowy po zmieszaniu z substancjami utleniającymi.
- R17** - Samorzutnie zapala się w powietrzu.
- R18** - Podczas stosowania mogą powstawać łatwo palne lub wybuchowe mieszaniny par z powietrzem.
- R19** - Może tworzyć wybuchowe nadtlenki.
- R20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe.
- R21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą.
- R22** - Działa szkodliwie po połknięciu.
- R23** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe.
- R24** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.
- R25** - Działa toksycznie po połknięciu.
- R26** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe.
- R27** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą.
- R28** - Działa bardzo toksycznie po połknięciu.
- R29** - W kontakcie z wodą uwalnia toksyczne gazy.
- R30** - Podczas stosowania może stać się wysoce łatwo palny.
- R31** - W kontakcie z kwasami uwalnia toksyczne gazy.
- R32** - W kontakcie z kwasami uwalnia bardzo toksyczne gazy.
- R33** - Niebezpieczeństwo kumulacji w organizmie.
- R34** - Powoduje oparzenia.
- R35** - Powoduje poważne oparzenia.
- R36** - Działa drażniąco na oczy.
- R37** - Działa drażniąco na drogi oddechowe.
- R38** - Działa drażniąco na skórę.
- R39** - Zagroza powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R40** - Ograniczone dowody działania rakotwórczego.
- R41** - Ryzyko poważnego uszkodzenia oczu.
- R42** - Może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową.
- R43** - Może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
- R44** - Zagrożenie wybuchem po ogrzaniu w zamkniętym pojemniku.
- R45** - Może powodować raka.
- R46** - Może powodować dziedziczne wady genetyczne.
- R48** - Stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R49** - Może powodować raka w następstwie narażenia drogą oddechową.
- R50** - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
- R51** - Działa toksycznie na organizmy wodne.
- R52** - Działa szkodliwie na organizmy wodne.
- R53** - Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

- R54** - Działa toksycznie na rośliny.
- R55** - Działa toksycznie na zwierzęta.
- R56** - Działa toksycznie na organizmy glebowe.
- R57** - Działa toksycznie na pszczoły.
- R58** - Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku.
- R59** - Stwarza zagrożenie dla warstwy ozonowej.
- R60** - Może upośledzać płodność.
- R61** - Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.
- R62** - Możliwe ryzyko upośledzenia płodności.
- R63** - Możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki.
- R64** - Może oddziaływać szkodliwie na dzieci karmione piersią.
- R65** - Działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia.
- R66** - Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pęknięcie skóry.
- R67** - Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.
- R68** - Możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

ŁĄCZONE ZWROTY R

- R14/15** - Reaguje gwałtownie z wodą, uwalniając skrajnie łatwo palne gazy.
- R15/29** - W kontakcie z wodą uwalnia skrajnie łatwo palne, toksyczne gazy.
- R20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R26/27** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R26/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R26/27/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R27/28** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R36/37** - Działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe.
- R36/38** - Działa drażniąco na oczy i skórę.
- R36/37/38** - Działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę.
- R37/38** - Działa drażniąco na drogi oddechowe i skórę.
- R39/23** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/24** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/25** - Działa toksycznie po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/27** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/28** - Działa bardzo toksycznie po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/27** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

- R39/26/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/27/28** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/27/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R42/43** - Może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową i w kontakcie ze skórą.
- R48/20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/22** - Działa szkodliwie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/24** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/25** - Działa toksycznie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R50/53** - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R51/53** - Działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R52/53** - Działa szkodliwie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R68/20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/22** - Działa szkodliwie po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

Zał. 3. Podstawowe wyposażenie i czynności laboratoryjne wykonywane podczas ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu chemii sanitarnej, chemii budowlanej, chemii środowiska oraz oczyszczania wody i ścieków.

Większość urządzeń w laboratorium to precyzyjne i delikatne urządzenia analityczne. Należy korzystać z nich zgodnie z instrukcjami i wskazówkami prowadzących.

W laboratorium powszechnie wykorzystywane są naczynia szklane. Szkło wykazuje się odpornością na większość czynników chemicznych, ale jest kruche. Przy posługiwaniu się naczyniami szklanymi należy zachować ostrożność w celu uniknięcia: stłuczenia szkła, skaleczeń, rozlania niebezpiecznych odczynników.

Zlewki

Zlewki to szklane naczynia laboratoryjne, najczęściej z naniesioną podziałką. Pomimo naniesionej podziałki nie należy ich stosować do odmierzania objętości wody/roztworów. Rodzaj zlewki określany jest jej pojemnością często z podaniem dodatkowo niska lub wysoka (określenie proporcji pomiędzy powierzchnią a wysokością zlewki).



Kolby stożkowe



Nazwa kolby stożkowe obejmuje szeroką grupę naczyń laboratoryjnych o charakterystycznym kształcie.

Niektóre z nich mogą posiadać naniesioną podziałkę. Pomimo naniesionej podziałki nie należy ich stosować do odmierzania objętości wody/roztworów.

Kolby te najczęściej wykorzystywane są w zestawach do sączenia oraz podczas miareczkowania. Kolby używane do miareczkowania charakteryzują się szeroką szyjką ułatwiającą ich trzymanie i mieszanie, minimalizując jednocześnie ryzyko odmierzenia

roztworu titranta poza kolbę. Kolby te noszą nazwę kolb Erlenmayera (popularnie w laboratorium określa się je nazwą erlenmajerki)

Cylindry miarowe



Cylindry miarowe spełniają funkcję podobną do pipet wielomiarowych. Odmierzanie objętości cylindrami (zwanymi też menzurkami) obarczone jest jednak większym błędem niż w przypadku pipet. W laboratorium wykorzystywane będą cylindry miarowe o pojemnościach od 10 ml do 2 dm³.

Kolby miarowe



Kolby miarowe są szkłem laboratoryjnym o dokładnie ustalonej objętości. Każda z kolb, w górnej części szyjki, posiada szlifowany pasek (kreskę). Napełnienie kolby miarowej płynem, w taki sposób, że dolny menisk płynu dotyka kreski oznacza umieszczenie w kolbie dokładnej objętości płynu odpowiadającej wielkości kolby (czynność ta nazywana jest dopełnieniem kolby miarowej do kreski). Należy pamiętać, że kolby miarowe skalowane są „na wlew” tzn., że w kolbie znajduje się ściśle określona objętość płynu, ale opróżniając kolbę uzyskamy objętość mniejszą (części płynu zostanie na

ściankach kolby). Kolby miarowe wykorzystywane są najczęściej do przygotowywania roztworów o ściśle określonym stężeniu lub wyrównywania objętości próbek do ściśle określonej objętości (co jest szczególnie istotne przy późniejszym wykonywaniu analizy z użyciem jedynie części roztworu). Przygotowanie roztworu o ściśle określonym stężeniu polega na:

- umieszczeniu w kolbie niewielkiej ilości wody
- ilościowym przeniesieniu do kolby dokładnie odważonego odczynnika
- uzupełnieniu kolby wodą pod kreskę
- dokładnym wymieszaniu zawartości kolby
- uzupełnieniu kolby wodą - do kreski
- dokładnym wymieszaniu zawartości kolby

Pojemności stosowanych kolb miarowych to najczęściej: 25, 20, 100, 200, 250, 500 i 1000 ml.

Pipety wielomiarowe



Pipety wielomiarowe są rodzajem szkła laboratoryjnego umożliwiającym dokładne odmierzanie różnych objętości płynów. W laboratorium dostępne są pipety wielomiarowe o pojemnościach z zakresu od 1 do 50 ml. Pipetami wielomiarowymi można odmierzyć każdą objętość płynu mieszczącą się w zakresie skali pipety. Przy korzystaniu z pipet nie należy wydmuchiwać płynu z pipety. Pipety są szkłem skalowanym na wylew – oznacza to, że za pomocą pipety, przy swobodnym wypływie płynu, odmierzamy do wybranego naczynia laboratoryjnego, założoną objętość płynu (do pipety nabiera się trochę większa objętość, a przy skalowaniu uwzględniana jest ilość płynu pozostające na ściankach i w końcówce pipety). Niektóre pipety wielomiarowe mogą mieć naniesiony kolorowy pasek (pasek Schellbacha – czerwony lub niebieski) – ułatwia on dokładne określenie odmierzanej objętości.

Podczas korzystania z pipety wielomiarowej należy zwrócić uwagę na rodzaj skali – wartość „0” może być umieszczona w górnej lub dolnej części pipety.

Pipety jednomiarowe



Pipety jednomiarowe są rodzajem szkła laboratoryjnego umożliwiającym precyzyjne odmierzanie konkretnej objętości płynu. Każda z nich w górnej części ma naniesiony szlifowany pasek (kreskę) – skalowanie każdej pipety odbywa się indywidualnie. Pipetę napełnia się w taki sposób aby dolny menisk płynu dotykał do kreski (w przypadku płynów mocno zabarwionych górny menisk). W laboratorium dostępne są pipety jednomiarowe o pojemnościach 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50 i 100 ml. Pipetami jednomiarowymi można odmierzyć jedną konkretną objętość płynu odpowiadającą pojemności pipety. Przy korzystaniu z pipet nie należy wydmuchiwać płynu z pipety. Pipety są szkłem skalowanym na wylew – oznacza to, że za pomocą pipety, przy swobodnym wypływie płynu, odmierzamy do wybranego naczynia laboratoryjnego, założoną objętość płynu. Pipety jednomiarowe wykorzystywane są najczęściej do precyzyjnego odmierzania objętości próbek roztworu do analizy ilościowej.

Gruszki i nasadki

Korzystanie z pipet wymaga naciągania płynu do pipety. Do bezpiecznego i higienicznego napełniania pipet służą różnego rodzaju nasadki i gruszki. Na zajęciach najczęściej wykorzystywane będą trójzawore gruszki gumowe. Właściwe operowanie zaworkami umożliwia korzystanie z pipety bez konieczności zdejmowania gruszki.



Pipety automatyczne



Pipety automatyczne spełniają podobną rolę jak dozowniki automatyczne. W tym przypadku konieczne jest jednak nabieranie za każdym razem odmierzanej objętości płynu. Odmierzany płyn kontaktuje się jedynie z wymienną plastikową końcówką pipety (dzięki temu jedna pipeta może być wykorzystywana do odmierzania różnych płynów - po zmianie końcówek)

Większość pipet automatycznych wyposażona jest w wyrzutnik końcówek co umożliwia zdjęcie końcówki bez jej dotykania (istotne przy odmierzaniu np. płynów żrących lub materiału skażonego biologicznie).

Dozowniki automatyczne



Podczas wykonywania rutynowych analiz do każdej z próbek często dodawane są te same ilości odczynników. W celu przyspieszenia wykonania analiz można korzystać z dozowników automatycznych (prawidłowe ich wykorzystanie skraca czas analizy pozwalając zachować wymaganą dokładność). Odczynniki nabierane są do plastikowych „strzykawk” o różnych średnicach, dla każdej takiej strzykawki określona jest objętość „jednej działki”. Jedno naciśnięcie spustu dozownika odmierza objętość płynu odpowiadającą „ilości działek” nastawionych górnym pokrętelem.

Woda



Woda jest powszechnie wykorzystywana w laboratorium. Jeżeli w przepisach dotyczących wykonania analizy nie sprecyzowano rodzaju wody należy przyjąć, że chodzi o wodę co najmniej destylowaną. Praktycznie często wykorzystywana jest woda redestylowana (podwójnie destylowana). Woda kranowa używana jest jedynie do wstępnego mycia zabrudzonego szkła. Woda redestylowana dostępna jest w laboratorium w butlach z tubusem oraz, w odpowiednio opisanych, tryskawkach na stołach laboratoryjnych.

Tryskawki



Korzystanie z tryskawk umożliwia:

- uzyskanie strumienia wody potrzebnego przy przepłukiwaniu szkła laboratoryjnego
- dozowanie wody do kolb miarowych
- precyzyjne uzupełnianie kolb miarowych do kreski.

Tryskawki szklanej można używać wylewając wodę (wyższy koniec) lub uzyskując strumień wody (dmuchając w wyższy koniec). Podczas korzystania należy pamiętać o przytrzymaniu głowicy.

Mniejsze tryskawki z tworzywa sztucznego wykorzystywane są głównie do precyzyjnego uzupełniania kolb miarowych.

Lejki



Na zajęciach lejki najczęściej wykorzystywane będą, w połączeniu z sączkami do oddzielania zawiesin z próbek.

Sączki i sączenie



Wykonanie niektórych analiz wymaga uzyskania klarownego roztworu. W przypadku próbek mętnych należy je przesączyć oddzielając na sączku zawiesinę i uzyskując klarowny przesącz. W tym celu należy dobrać sączek o odpowiedniej średnicy i twardości (określenie połączone z rozmiarem porów: sączek twardy – małe pory, usunięcie drobnych zawiesin, długi czas sączenia; sączek miękki – duże pory, możliwość przejścia do przesączu drobnych zawiesin, krótki czas sączenia).



W przypadku kiedy wykonanie analizy wymaga uzyskania, z przesączu, ściśle określonej objętości klarownego roztworu, sączenie przeprowadza się do kolby miarowej uzupełniając ją następnie wodą do kreski.

Eksykator



Eksykator jest naczyniem wykorzystywanym do chłodzenia, studzenia i przechowywania próbek w atmosferze pozbawionej wilgoci. Umieszczany w dolnej części żel charakteryzuje się bardzo wysoką higroskopijnością i powoduje usunięcie całej wilgoci z wnętrza naczynia. Eksykator wykorzystywany jest najczęściej do studzenia próbek wysuszonych do stałej masy i przechowywania ich w okresach pomiędzy ważeniami (przy kontakcie z wilgotnym powietrzem masa próbki ulegałaby zmianie). Żel posiada ograniczone możliwości pochłaniania wilgoci – eksykator należy otwierać (przesuwając pokrywę) tylko na czas niezbędny do włożenia lub wyjęcia próbek, ograniczając dopływ wilgotnego powietrza z pomieszczenia. Zużyty żel (rozpoznanie po zmianie koloru) należy poddać regeneracji (suszenie).

Naczyńka wagowe

Precyzyjne odważanie (z dokładnością do 0,0001 g) niewielkich ilości substancji (czasami poniżej 0,1 g) jest czynnością czasochłonną. Większość odważanych substancji wykazuje właściwości higroskopijne. Jeżeli próbka w czasie ważenia zmienia swoją masę (wchłania wilgoć z powietrza), a odczyt masy może nastąpić dopiero po ustabilizowaniu się wahań wagi, to wynik ważenia substancji umieszczonej bezpośrednio na szalce wagi, w wilgotnym powietrzu, może być obarczony błędem. Naczyńko wagowe jest niewielkim, lekkim, szczelnie zamykanym, naczyniem, wykonanym z cienkiego szkła. Umieszczenie odważanej substancji w szczelnie zamkniętym naczynku wagowym (najczęściej połączone z wcześniejszym kilkukrotnym suszeniem i wystudzeniem substancji i naczynka w eksykatorze) umożliwia dokładne ustalenie masy substancji (procedura nazywana jest suszeniem do stałej masy).



Wagi i ważenie



Ze względu na wymaganą dokładność, ważenie w laboratorium chemicznym jest czynnością różniącą się od ważenia w potocznym słowa tego znaczeniu. Do celów analizy ilościowej wymagane jest ważenie z dokładnością do 0,0001 g (0,1 mg). Większość odważanych substancji wykazuje właściwości higroskopijne (ze względu na pochłanianie wilgoci, przy kontakcie z wilgotnym powietrzem masa substancji może się zmieniać w czasie odważania). Przy odważaniu tego rodzaju substancji należy korzystać z naczynek wagowych. Jeżeli wymagane jest odważenie odczynnika w stanie pozbawionym wilgoci wykorzystuje się suszarki i ekscykatory. Zestaw czynności określanych jako suszenie do stałej masy obejmuje cyklicznie wykonywane suszenie (naczynko wagowe, suszarka), studzenie (naczynko wagowe, ekscyktor) i ważenie (naczynko wagowe, waga) do uzyskania jednakowych mas ($\pm 0,0005\text{g}$) w następujących po sobie dwóch ważeniach – procedura ta jest czasochłonna.



Przy odważaniu do celów analizy ilościowej próbek w stanie takim w jakim się znajdują w pojemnikach/opakowaniach w laboratorium będzie stosowany następujący sposób (opis dotyczy wykorzystania analitycznej wagi elektronicznej):

- włączenie wagi
- wybór wyświetlanych jednostek masy (g, mg)
- umieszczenie na szalce wagi pustego, suchego naczynka wagowego (naczynko należy przetranszować suchymi i czystymi rękoma)
- wytarowanie wagi z pustym naczynkiem (diody kontrolne zero i stabilizacja)
- umieszczenie w naczynku naważki substancji (przy potrzebie zważenia konkretnej ilości substancji praktycznie jest początkowo umieścić w naczynku ilość mniejszą i stopniowo dosypywać do uzyskania wymaganej masy)
- odczytanie masy na wyświetlaczu wagi (diody kontrolna „stabilizacja”) i ewentualne dodanie lub odjęcie pewnej ilości substancji
- odczytanie ostatecznego wyniku (diody kontrolna „stabilizacja”).



W przypadku kiedy odważana substancja nie wykazuje właściwości higroskopijnych, a wystarczająca będzie mniejsza dokładność ważenia, można zamiast naczynka wagowego wykorzystać papierki wagowe (woskowane papierki umożliwiające łatwe zsypanie całej ilości odważanej substancji)

Przeniesienie ilościowe odważonego odczynnika do roztworu

Ilościowe przeniesienie jest pojęciem określającym przełożenie **dokładnie całej** ilości substancji z jednego pojemnika do drugiego. W czasie zajęć laboratoryjnych najczęściej będzie to dotyczyło umieszczenia całej ilości dokładnie odważonego odczynnika w kolbie miarowej w celu uzyskania ściśle określonej objętości roztworu zawierającego dokładnie zważoną ilość odczynnika. Odważany odczynnik znajduje się najczęściej w naczyniu wagowym, a jego część przywiera do ścianek i/lub wieczka naczynia. W takim przypadku przeniesienie ilościowe polega na:

- umieszczeniu lejka w szyjce odpowiedniej kolby miarowej
- przesypaniu zawartości naczynia wagowego na lejek
- dokładnym, kilkukrotnym przepłukaniu naczynia wagowego nad lejkiem (tryskawką)
- dokładnym, kilkukrotnym przepłukaniu wieczka naczynia wagowego nad lejkiem (tryskawką)
- wlewaniu wody przez lejek do kolby (cała ilość odczynnika znajdująca się na lejku powinna dostać się do kolby) – na tym etapie dolewanie wody należy zakończyć przed dopełnieniem kolby do kreski



Mieszadło magnetyczne



Mieszadła magnetyczne mogą być wykorzystywane podczas wykonywania analizy miareczkowej (przy braku wprawy trudność może stanowić jednocześnie precyzyjne dozowanie roztworu titranta z biurety połączone z płynnym mieszaniem miareczkowanej w kolbie próbki). Mieszadło magnetyczne składa się z podstawy, w której znajduje się obracające się (z regulowaną

prędkością) metalowe ramię oraz umieszczanego w naczyniu z próbką magnesu, zalanego odpornym na działanie czynników chemicznych tworzywem sztucznym. W kolbie z próbką należy ostrożnie umieścić magnes, kolbę postawić na mieszadle i uregulować obroty zapewniające płynne mieszanie zawartości kolby. Korzystanie z mieszadła magnetycznego pozwala skupić uwagę na prawidłowej obsłudze biurety.



Butelki z wkraplaczem



Podczas wykonywania analizy miareczkowej do próbki, z biurety, dozowany jest roztwór titranta. Punkt końcowy miareczkowania identyfikowany jest najczęściej przez zmianę barwy, wcześniej wprowadzonego do próbki wskaźnika. Wskaźnik zazwyczaj dodawany jest w ilości kilku kropli. Do tego celu służą buteleczki z pipetkami zaopatrzonymi w gumowe smoczki (wkraplacze).

Biureta



Pojęcie biureta dotyczy grupy urządzeń, których wspólną cechą jest możliwość dokładnego i precyzyjnego, stopniowego dozowania niewielkich objętości roztworu, o ściśle określonym stężeniu, do analizowanych próbek.

Obsługa biurety polega na jej napełnieniu, wyzerowaniu, dozowaniu w trakcie miareczkowania, odczycie wyniku po zakończonym miareczkowaniu, a sposób obsługi zależy od typu biurety. W czasie zajęć w laboratorium wykorzystywane będą biurety półautomatyczne oraz elektroniczne.



Czynność	Biureta półautomatyczna	Biureta elektroniczna
Napełnianie	Naciśnięcie plastikowej butelki powoduje przetłoczenie roztworu z butelki do biurety	Włączenie biurety (On/Off). Ustawienie przełącznika w pozycji „Fill”. Ruch pokrętkiem „w górę” (tylko zgodnie ze strzałką na wyświetlaczu) powoduje nabranie roztworu do biurety. Zakończenie napełniania następuje w momencie lekkiego wyczuwalnego oporu.
Zerowanie	Po zakończeniu napełniania nadmiar roztworu z biurety odsysany jest automatycznie (w momencie zwolnienia nacisku na butelkę)	Naciśnięcie przycisku „Clear” powoduje wyzerowanie wskazania biurety i wyświetlenie wartości 00,00.
Dozowanie	Odkręcanie teflonowego kranika do uzyskania wymaganej szybkości dozowania	Ustawienie przełącznika w pozycji „Titr”. Ruch pokrętkiem „w dół” (tylko zgodnie ze strzałką na wyświetlaczu) powoduje dozowanie roztworu z biurety
Odczyt wyniku	Ze skali biurety	Wynik na wyświetlaczu biurety

Miareczkowanie



Miareczkowanie jest czynnością wykonywaną podczas ilościowej analizy objętościowej. Analiza ta polega na ilościowym oznaczeniu substancji w badanej próbce przez wprowadzanie do próbki, za pomocą biurety, roztworu substancji, o ściśle określonym stężeniu, reagującej chemicznie z substancją oznaczaną. Zapisując równanie przebiegającej reakcji oraz znając objętość i stężenie dozowanego roztworu substancji (titranta) można obliczyć ilość substancji oznaczanej (analitu).

Miareczkowanie polega na dozowaniu roztworu o ściśle określonym stężeniu (titranta) z biurety do naczynia z roztworem oznaczanej substancji (analitem). Dozowanie kończy się w chwili kiedy titrant przereaguje stechiometrycznie z analitem. Koniec miareczkowania ustalany jest w oparciu o zmianę barwy, wcześniej wprowadzonego do analizowanej próbki, wskaźnika. Wskaźniki do różnych oznaczeń dobierane są w taki sposób aby zmiana ich barwy wskazywała punkt, w którym titrant przereagował stechiometrycznie z analitem.

W ujęciu praktycznym miareczkowanie polega na:

- przygotowaniu analizowanej próbki (określenie objętości i umieszczenie próbki w erlenmajerce o odpowiednio dobranej pojemności)
- napełnieniu i wyzerowaniu biurety
- dozowaniu roztworu z biurety do próbki (przy ciągłym mieszaniu próbki, szybkość dozowania powinna być największa na początku miareczkowania i przechodzić w dozowanie kroplami pod koniec miareczkowania)
- zakończeniu dozowania w chwili zmiany barwy wskaźnika (w idealnym przypadku zakończenie miareczkowania następuje po dodaniu ostatniej kropli roztworu, która spowodowała zmianę barwy wskaźnika)
- odczytaniu (i zapisaniu) z podziałki biurety objętości zużytego roztworu titranta

Sposób napełniania, zerowania i dozowania zależy od typu użytej biurety.

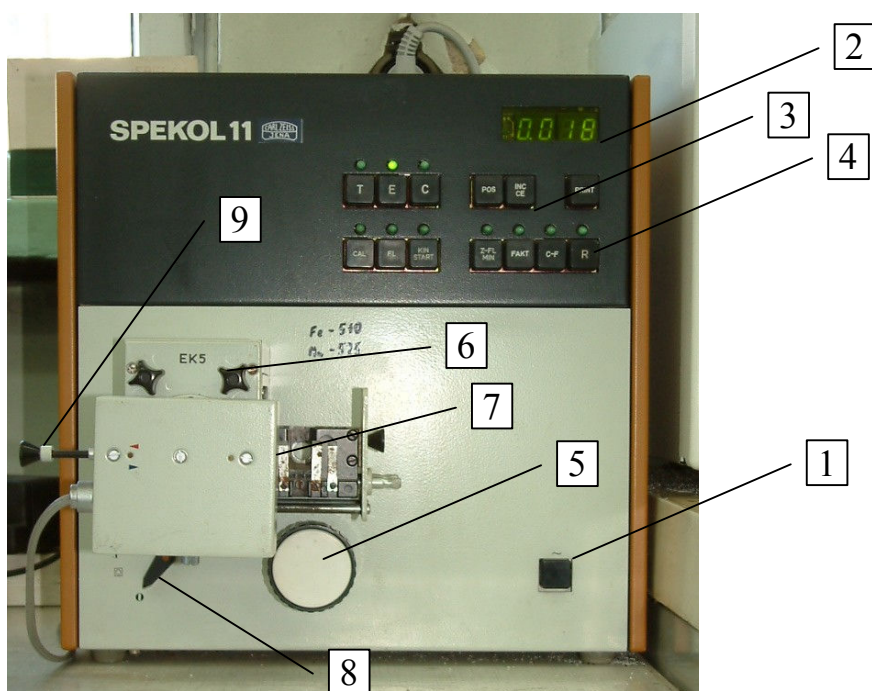
Prawidłowy sposób miareczkowania



Zał. 4. Wskazówki dotyczące korzystania ze spektrofotometru SPEKOL – 11

Urządzenie SPEKOL – 11 jest jednowiązkowym spektrofotometrem pracującym w zakresie światła widzialnego (VIS). SPEKOL – 11 składa się z następujących głównych elementów:

1. włącznika/wyłącznika
2. wyświetlacza
3. panelu przycisków
4. przycisku zerowania
5. śruby mikrometrycznej do ustawiania długości fali świetlnej
6. śrub mocujących przystawkę pomiarową
7. przystawki pomiarowej
8. dźwigni przesłony
9. dźwigni filtra



Rys. 1. Spektrofotometr Specol-11

Wykorzystując SPEKOL – 11 do pomiarów fotometrycznych, metodą skali wzorców, w zakresie światła widzialnego należy:

1. włączyć urządzenie
2. dokonać wyboru mierzonego parametru (absorbancja/eksynkcja, transmitancja lub stężenie)
3. przymocować odpowiednią przystawkę pomiarową
4. dobrać parę kuwet
5. dobrać długość fali świetlnej do wykonania pomiarów

6. sprawdzić dobraną parę kuwetek
7. wykonać pomiary dla skali wzorców i próbek badanych
8. wyłączyć urządzenie

Uwagi praktyczne:

- Urządzenie należy włączyć na ok. ½ h przed rozpoczęciem pomiarów
- Błędy pomiarów można zmniejszyć rozpoczynając pomiary od stężenia najmniejszego.
- Kuwetki należy chwycić tylko za matowe ścianki.
- Kuwetki należy napełniać, tak aby zapewnić poziom wystarczający do wykonania pomiaru i aby uniknąć niebezpieczeństwa wychłapania zawartości kuwetek do przystawki pomiarowej w trakcie przestawiana karetki. Praktycznie oznacza to napełnianie kuwetek do ok. 1/2 - 2/3 ich wysokości.
- Kuwetki należy 3-krotnie przepłukiwać roztworem, dla którego dokonujemy pomiaru (przy urządzeniu należy ustawić naczynie na zlewki).
- Kuwetki należy osuszać i dokładnie wycierać ścianki pomiarowe miękką szmatką lub bibułą.
- W przypadku dostania się roztworu do przystawki pomiarowej należy ją osuszyć bibułą.
- Jeżeli w trakcie pomiaru występują duże wahania odczytu należy upewnić się czy w do kuwetki nie dostały się zanieczyszczenia i/lub wytrzeć krople roztworu spływające ze ścianek kuwetek.
- Przed każdym pomiarem należy sprawdzić i ewentualnie skorygować wyzerowanie urządzenia dla kuwetki z odnośnikiem (np. wodą redestylowaną)
- zerowanie spektrofotometru „na wybrany roztwór” oznacza ustalenie zerowej wartości absorbancji dla roztworu w kuwetce, która znajduje się na linii biegu promieni świetlnych w momencie naciskania przycisku zerowana (R). Często, jako odnośnik, używana jest woda redestylowana.

Ad. 1. Włączenie urządzenia.

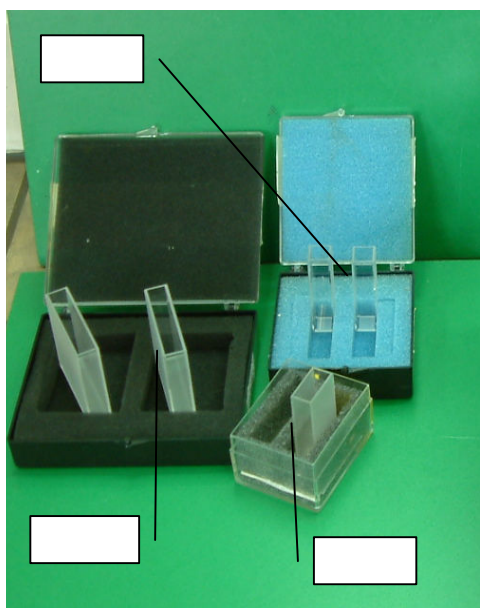
Urządzenie włącza się przyciskiem włącznika sieciowego (1). Po włączeniu zapalają się lampki kontrolne wszystkich przycisków i wszystkie segmenty wyświetlacza – ma to na celu potwierdzenie sprawności lampek i wyświetlacza.

Ad. 2. Wybór mierzonego parametru

Po kontroli sprawności wyświetlacza i kontrolki zaczynają migać trzy kontrolki przycisków oznaczonych *T*, *C* i *E*. Naciśnięcie wybranego przycisku oznacza ustawienie urządzenia w tryb pomiaru transmitancji (*T*), ekstynkcji (*E*) lub stężenia (*C*). W metodzie krzywej wzorcowej najpraktyczniejszą wielkością jest absorbancja, która odpowiada ekstynkcji.

Ad. 3. Przymocowanie odpowiedniej przystawki pomiarowej.

Dobór przystawki pomiarowej zależy od rodzaju używanych kuwet. Przystawka (7) mocowana jest dwiema śrubami (6). Jej położenie ustalane jest przez otwory i bolce centrujące.

Ad. 4. Dobór pary kuwet.

Możliwe jest wykonywanie pomiarów w kuwetach o różnej długości drogi optycznej (grubości warstwy roztworu). Praktycznie wykorzystuje się trzy rodzaje kuwet: 1, 2 i 5 cm (rys. 2). Do pomiarów należy dobrać parę kuwet o dokładnie tej samej długości drogi optycznej. W obrębie jednego rozmiaru istnieją niewielkie różnice pomiędzy poszczególnymi kuwetami. Każda z kuwet opisana jest przez podanie w cm, z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku, jej grubości. Do pomiarów należy dobrać jednakowo opisaną parę kuwet. Każda z kuwet ma dwie wyraźnie matowe ścianki – kuwety należy chwycić dotykając tylko ścianek matowych.

Rys. 2. Kuwety 1, 2 i 5 cm

Ad. 5. Dobór długości fali świetlnej.

Do pomiarów fotometrycznych dobrać należy, taką długość fali, przy której występuje maksimum na krzywej widma absorpcji. Widmo absorpcji, przy wykorzystaniu spektrofotometru SPEKOL – 11 uzyskujemy przez wykonanie szeregu pomiarów absorbancji dla różnych długości fal świetlnych. Ustalenie barwy dopełniającej analizowanej substancji może znacznie skrócić czas potrzebny na określenie analitycznej długości fali. W trakcie wykonywania pomiarów kolejno:

- a) w jednej z komór przystawki pomiarowej umieszczamy kuwetkę z odnośnikiem np. wodą redestylowaną;
- b) w drugiej komorze przystawki pomiarowej umieszczamy kuwetkę z roztworem analizowanej substancji;
- c) ustawiamy wybraną długość fali (rys 3.). Przy pomiarach wykonywanych dla długości fal w zakresie powyżej ok. 600 nm należy ustawić dźwignę filtra (Rys. 1. - 9) w pozycji wyciągniętej.

- d) po umieszczeniu, na linii biegu wiązki światła, kuwetki z wodą zerujemy urządzenie (przycisk R – rys. 1);
- e) przesuamy karetkę przystawki pomiarowej umieszczając na linii biegu wiązki światła, kuwetkę z roztworem analizowanej substancji;
- f) odczytujemy (wyświetlacz) i zapisujemy zmierzoną wartość (najczęściej absorbancji) oraz odpowiadającą jej długość fali świetlnej (śruba mikrometryczna);
- g) czynności c – f powtarzamy do czasu zebrania danych wystarczających do określenia szukanej długości fali świetlnej.



Rys. 3. Śruba mikrometryczna nastawy długości fali świetlnej (nastawiona na 690 nm).



Rys. 4. Przystawka pomiarowa do kuwet 5 cm.

Ad. 6. Sprawdzenie dobranej pary kuwet.

Po ustaleniu i nastawieniu wybranej długości fali świetlnej należy obie wybrane kuwetki napełnić wodą redestylowaną i wyzerować urządzenie na jedną z nich. Jeżeli obie kuwetki w jednakowym stopniu pochłaniają światło o nastawionej długości fali to odczyt dla drugiej kuwetki powinien wynosić zero. Jeżeli odczytana, dla drugiej kuwetki mierzona wartość absorbancji jest różna od zera, należy dokonać wyboru, która z kuwetek będzie pomiarowa, a która odnośna i przyjąć odpowiednią wartość poprawki dla bezpośrednich odczytów z urządzenia.

Ad. 7. Pomiary dla skali wzorców i próbek badanych.

Roztwory skali wzorców uszeregować od najmniejszego do największego. Sprawdzić ustawienie wybranej długości fali świetlnej. Kuwetkę odnośną napełnić wodą redestylowaną i umieścić po wybranej stronie karetki. Kuwetkę pomiarową napełniać po kolei roztworami

wzorcowymi (przepłukując ją kolejnymi roztworami) i dokonywać pomiarów absorbancji, sprawdzając i ewentualnie korygując wyzerowanie urządzenia każdym pomiarem. W taki sam sposób postępować z zestawem badanych próbek.

Ad. 8. Wyłączenie urządzenia.

Wyłączyć spektrofotometr przyciskiem wyłącznika. Kuwetki przepłukać wodą redestylowaną i umieścić w pojemniku z wodą redestylowaną. W razie potrzeby osuszyć przystawkę pomiarową. Uporządkować i sprzątnąć stanowisko pracy.