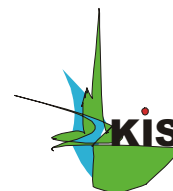




Politechnika Szczecińska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Inżynierii Sanitarnej



Zespół Inżynierii Sanitarnej i Systemów Ochrony Środowiska

**Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii
sanitarnej oraz technologii wody i ścieków. Część I.**

Dr inż. Jacek Mazur



Listopad 2007

Spis treści:

Wstęp	3
Podstawy i ogólne zasady pracy w laboratorium. Analiza miareczkowa.	4
Spektrofotometria w świetle widzialnym.....	10
Kwasowość i zasadowość wody.....	23
Analiza jakości wody przeznaczonej do spożycia	32
Napowietrzanie wody	44
Filtracja (klarowanie) wody na filtrze piaskowym.....	55

Załączniki:

Zał. 1. Zasady BHP w laboratorium chemicznym.....	69
Zał. 2. Objasnienia symboli zagrożeń oraz zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych	71
Zał. 3. Wskazówki dotyczące korzystania ze spektrofotometru SPEKOL – 11	77
Zał. 4. Podstawowe czynności związane z obsługą fotometru MPM 3000/SQ 300	82
Zał. 5. Oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą Winklera – zasada oznaczania.....	97
Zał. 6. Dziennik Ustaw z 2007 r. Nr 61 poz. 417 ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z dnia 6 kwietnia 2007 r.)	99

Wstęp

Materiały obejmują informacje dotyczące pierwszej części ćwiczeń laboratoryjnych (jeden semestr), w zakresie chemii sanitarnej oraz technologii wody i ścieków, realizowanych w Katedrze Inżynierii Sanitarnej na kierunkach studiów Budownictwo (Urządzenia Sanitarne) i Inżynieria Środowiska. Standardy kształcenia na obu tych kierunkach zawierają treści kształcenia w zakresie chemii, a na kierunku Inżynieria Środowiska także w zakresie technologii wody i ścieków.

Materiały zawierają instrukcje do wykonania poszczególnych ćwiczeń laboratoryjnych, uproszczone instrukcje obsługi wykorzystywanych urządzeń, zasady BHP obowiązujące w laboratorium oraz 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. Dodatkowo zamieszczono także przykładowe zadania pozwalające na samodzielne sprawdzenie stopnia zrozumienia algorytmów obliczeń wykorzystywanych w trakcie wykonywania ćwiczenia oraz przy opracowywaniu uzyskanych wyników.

Przy opisie tych ćwiczeń, w których bieżąca, intuicyjna ocena poprawności uzyskiwanych wyników może być trudna, zamieszczono graficzne opracowania przykładowych wyników. Po zakończeniu pomiarów zespół wykonujący ćwiczenie ma możliwość sprawdzenia uzyskanych wyników pod kątem identyfikacji potencjalnych błędów. Pozwala to na ewentualne powtórzenie niektórych pomiarów w celu uniknięcia problemów na etapie opracowywania wyników. Sprawdzenie odbywa się przez wprowadzenie własnych wyników do odpowiedniego arkusza kalkulacyjnego (w opisie poszczególnych ćwiczeń zamieszczone są wzory zestawień danych niezbędnych do wprowadzenia) i analizie, przedstawionych w formie graficznej, wartości obliczanych.

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



Jacek Mazur

Podstawy i ogólne zasady pracy w laboratorium. Analiza miareczkowa.

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie się z zasadami BHP obowiązującymi w laboratorium chemicznym
- zapoznanie się z wyposażeniem i sposobami wykonywania podstawowych czynności w laboratorium
- opanowanie techniki wykonywania analizy miareczkowej
- wykonanie oznaczenia zawartości NaOH/KOH w technicznych odczynnikach

Przed zajęciami laboratoryjnymi należy zapoznać się z następującymi zagadnieniami:

- mol i gramorównoważnik
- stężenia molowe i normalne
- stężenia procentowe i wyrażone w ppm
- przeliczenia stężeń i ilości substancji zawartych w roztworach
- reakcje zobojętniania
- odczyn (pH) i popularne wskaźniki kwasowo-zasadowe
- przeliczenia stechiometryczne ilości reagujących substancji w oparciu o zapis reakcji chemicznej

Przebieg ćwiczenia:

- omówienie ogólnych zasad BHP w laboratorium chemicznym (zasady BHP oraz objaśnienia zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych - w załączeniu)
- omówienie i demonstracja podstawowego sprzętu laboratoryjnego
- obliczenia objętości roztworów i masy naważek potrzebnych do wykonania oznaczenia zawartości NaOH/KOH w technicznych odczynnikach
- wykonanie oznaczenia zawartości NaOH/KOH w technicznych odczynnikach

Podstawowy sprzęt laboratoryjny.

W trakcie zajęć omówiony zostanie następujący sprzęt i wyposażenie laboratorium:

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| - zlewki | - pipety i dozowniki automatyczne | - cylindry miarowe |
| - kolby stożkowe | - ekscykatory i naczynka wagowe | - biurety |
| - kolby miarowe | - tygle i parownice | - mieszadła magnetyczne |
| - pipety wielomiarowe | - gruszki gumowe do pipet | - tryskawki |
| - pipety jednomiarowe | - waga elektroniczna | - |

Ćwiczący w trakcie zajęć wykonywać będą czynności służące opanowaniu poprawnych technik:

- precyzyjnego odmierzenia objętości roztworów
- sporządzania roztworów o ściśle określonym stężeniu
- ważenia
- miareczkowania

Obliczenie objętości roztworów i masy naważek potrzebnych do wykonania oznaczenia zawartości NaOH/KOH w technicznych odczynnikach.

Przed rozpoczęciem wykonywania analizy należy określić podstawowe wielkości potrzebne do praktycznego wykonania oznaczenia. W przypadku wykonywanej analizy mogą to być:

- objętość miareczkowanej próbki,
- ilość powtórzeń oznaczenia,
- objętość przygotowywanego roztworu technicznego odczynnika,
- stężenie roztworu kwasu i objętość biurety,
- wielkość naważki technicznego odczynnika.

W celu przesłedzenia jednej z możliwych metod obliczeń założmy, że wykonujemy oznaczenie LiOH w technicznym odczynniku. Oznaczenie wykonywane będzie za pomocą roztworu kwasu siarkowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i biurety o pojemności 10 ml.

Uwaga!

Powyższy przykład nie odpowiada dokładnie praktycznemu zadaniu planowanemu do wykonania w laboratorium. Podany sposób przeliczeń jest jednym z wielu możliwych. Nie wszystkie wartości zakładane i obliczane uwzględniają aspekt praktyczny.

Do obliczeń i wykonania oznaczenia przyjmijmy następujące założenia:

- stosowany wskaźnik: fenoloftaleina
- ilość powtórzeń oznaczenia: 4
- objętość miareczkowanej próbki: 200 ml

Przyjęta ilość powtórzeń i objętość miareczkowanej próbki określa objętość roztworu badanego odczynnika jaką należy przygotować w celu wykonania analizy. Teoretycznie wynosi ona $0,8 \text{ dm}^3$. Praktycznie należy pamiętać, że nie da się odmierzyć czterech próbek po 200 ml z jednego naczynia o pojemności $0,8 \text{ dm}^3$ oraz, że przygotowanie dokładnej objętości roztworu wymaga zastosowania kolby miarowej. Najbliższą, większą od $0,8 \text{ dm}^3$, kolbą miarową jest kolba o pojemności 1 dm^3 . Z praktycznego punktu widzenia należy więc przygotować 1 dm^3 roztworu.

Aby oszacować masę naważki odczynnika przyjmijmy, że analiza powinna zastać wykonana w taki sposób, aby w trakcie miareczkowania próbki nie zachodziła konieczność dopełniania biurety. Oznacza to, że masę naważki powinniśmy dobrać tak, aby do zmiareczkowania próbki o objętości 200 ml zużywać nie więcej niż 10 ml roztworu kwasu siarkowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Do tego typu obliczeń najwygodniej jest posłużyć się pojęciem gramorównoważnika (vala) i stężenia normalnego.

Jeden mol kwasu siarkowego (H_2SO_4) to dwa jego gramorównoważniki (vale). Na tej podstawie można przeliczyć stężenie molowe (mol/dm^3) roztworu kwasu siarkowego na stężenie normalne wyrażone w val/dm^3 . Dla naszego przypadku stężenie normalne roztworu (r-ru) kwasu siarkowego wynosi $0,2 \text{ val/dm}^3$.

Z definicji gramorównoważnika wynika, że jest to wielkość tak dobrana aby dla dowolnej reakcji substancje reagowały ze sobą w stosunku 1:1 jeżeli ich ilości wyrazimy w valach (jeden val kwasu reaguje z jednym valem zasady). Naważka LiOH powinna zostać więc dobrana w taki sposób aby w 200 ml roztworu LiOH znajdowało się nie więcej vali zasady niż ilość vali kwasu w 10 ml jego r-ru o stężeniu $0,2 \text{ val/dm}^3$. Jeden z możliwych sposobów obliczenia przedstawiony jest poniżej:

- W 1 dm^3 r-ru o stężeniu $0,2 \text{ val/dm}^3$ znajduje się $0,2$ vala substancji rozpuszczonej lub zamieniając jednostki w 1 cm^3 r-ru o stężeniu $0,2 \text{ val/dm}^3$ znajduje się $0,2$ mvala (mili vala) substancji rozpuszczonej.
- W 10 cm^3 r-ru stosowanego kwasu siarkowego znajdują się więc 2 mvale kwasu.
- W 200 cm^3 (ml) r-ru LiOH powinny znaleźć się też 2 mvale zasady. W przeliczeniu na 1 cm^3 odpowiada to ilości $0,01$ mvala. Roztwór zawierający $0,01$ mval substancji w 1 cm^3 ma stężenie $0,01 \text{ mval/cm}^3$ co odpowiada wartości $0,01 \text{ val/dm}^3$. Obliczone stężenie normalne zasady jest 20-krotnie niższe od normalnego stężenia kwasu – jest to wartość zgodna z oczekiwaniem ponieważ użyta objętość r-ru zasady jest 20-krotnie większa od użytej objętości r-ru kwasu o stężeniu $0,2 \text{ val/dm}^3$, a ilości vali zobojętniających się kwasu i zasady muszą być sobie równe.
- W przygotowanej objętości 1 dm^3 r-ru LiOH powinno się znajdować $0,01$ vala zasady. W przypadku LiOH 1 mol jest równy jednemu gramorównoważnikowi (czyli stężenie wyrażone jako normalne odpowiada stężeniu wyrażonemu jako molowe).
- Jeden mol LiOH to ok. 24 g . W celu przygotowania 1 dm^3 r-ru o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ należy w objętości 1 dm^3 r-ru umieścić $0,01$ mola zasady czyli ok. $0,24 \text{ g}$.
- Sumując wykonane obliczenia otrzymujemy gotową procedurę wykonania oznaczenia:
 - o Odważamy ok. $0,24 \text{ g}$ stałego LiOH. Ważenie z dokładnością do $0,0001 \text{ g}$ jest czasochłonne. Należy pamiętać, że odważamy odczynnik o nieznannej zawartości LiOH czyli precyzyjne odważanie wcześniej obliczonej ilości nie jest uzasadnione - odważamy porcję odczynnika o masie w miarę zbliżonej do $0,24 \text{ g}$ zapisując dokładnie jego masę (z dokładnością jaką umożliwia waga laboratoryjna). W późniejszych obliczeniach uwzględniana będzie masa odważona.
 - o Z przygotowanej naważki sporządzamy dokładnie 1 dm^3 roztworu.
 - o Ze sporządzonego roztworu przygotowujemy cztery próbki o objętości dokładnie 200 cm^3 .
 - o Do każdej z próbek dodajemy odpowiednią ilość wskaźnika i miareczkujemy roztworem kwasu zapisując dokładnie każdy z wyników miareczkowania.
 - o Na podstawie uzyskanych wyników obliczamy zawartość czystego LiOH w przygotowanej naważce i przeliczamy wynik na procentową zawartość LiOH w technicznym odczynniku.
- Przyjmując, że w powyższym przykładzie odważone zostało dokładnie $0,2348 \text{ g}$ LiOH, a do miareczkowania czterech próbek zużyto odpowiednio $8,9$; $8,8$; $5,6$ i $9,0$

ml roztworu kwasu siarkowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, obliczenia mogą wyglądać następująco:

- Jedna z wartości uzyskanych w trakcie miareczkowania znacznie odbiega od pozostałych – należy ją wyeliminować jako błędną. Średnia wartość z pozostałych trzech pomiarów wynosi $8,9 \text{ cm}^3$ (ml).
- Wynik miareczkowania wskazuje, że w próbce r-ru zasady o objętości 200 cm^3 znajduje się tyle woli zasady ile woli kwasu jest w $8,9 \text{ ml}$ roztworu kwasu o stężeniu $0,2 \text{ val/dm}^3$.

$$\frac{1 \text{ ml roztworu kwasu}}{8,9 \text{ ml roztworu kwasu}} = \frac{0,2 \text{ mval kwasu}}{x}$$

$$x = 1,78 \text{ [mval kwasu]}$$

- Jeżeli w 200 cm^3 roztworu zasady znajduje się $1,78 \text{ mvala LiOH}$ to w 1 dm^3 przygotowanego r-ru jest jej $8,9 \text{ mvala}$.
- Jeden val LiOH to $(6,941+15,9994+1,00797) \text{ g}$ zasady, 1 mval to $23,94837 \text{ mg}$ zasady. $8,9 \text{ mvala LiOH}$ waży $213,1405 \text{ mg}$.
- Z obliczeń wynika, że w odważonej porcji $0,2348 \text{ g}$ odczynnika znajduje się $0,2131 \text{ g LiOH}$. Oznacza to, że analizowany odczynnik zawiera $90,76 \%$ LiOH.

Wykonanie oznaczenia zawartości NaOH/KOH w technicznych odczynnikach

Oznaczenie należy wykonać w oparciu o przeprowadzone wcześniej obliczenia i poznane techniki ważenia, sporządzania roztworów i miareczkowania. Wynik oznaczenia należy podać w oparciu o średnią z co najmniej dwóch oznaczeń różniących się od siebie nie więcej niż 3% wyniku mniejszego. Uzyskane wyniki przeliczeń i oznaczeń zapisać i opracować w formie sprawozdania z krótkim wstępem teoretycznym, tabelarycznym zestawieniem wartości i własnymi wnioskami.

Tab. 1. Założenia i wyniki obliczeń wstępnych

Parametr	Wartość	Jednostka
Oznaczana substancja		
Pojemność biurety		
Titrant		
Stężenie kwasu		
Wskaźnik		
Ilość powtórzeń oznaczenia		
Objętość próbki		
Objętość roztworu		
Obliczona masa naważki		

Tab. 2. Wyniki pomiarów i obliczeń.

Parametr	Wartość	Jednostka
Odważona masa analizowanego odczynnika		
Wyniki miareczkowania:		
	1.	
	2.	
	3.	
	4.	
	5.	
Masa zasady w miareczkowanej próbce		
Masa zasady w przygotowanym roztworze		
Procentowa zawartość zasady w analizowanym odczynniku		

Zadania przykładowe:

Jakiej objętości roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2% należy użyć do zobojętnienia 100 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 2% ? (procenty wagowo-wagowe, przy obliczeniach przyjmując gęstość obu roztworów jako równą 1 kg/dm^3).

Odp.: 81,6 ml

Jaka objętość 0,05 n r-ru NaOH zostanie zużyta do zmiareczkowania $0,02 \text{ dm}^3$ 0,5% r-ru kwasu siarkowego(VI). (procenty wagowo-wagowe, przy obliczeniach przyjmując gęstość roztworu jako równą 1 kg/dm^3).

Odp.: 40,82 ml

Jaka objętość 5% r-ru kwasu siarkowego zostanie zużyta do zmiareczkowania 100 ml r-ru wodorotlenku potasu o stężeniu 2%.

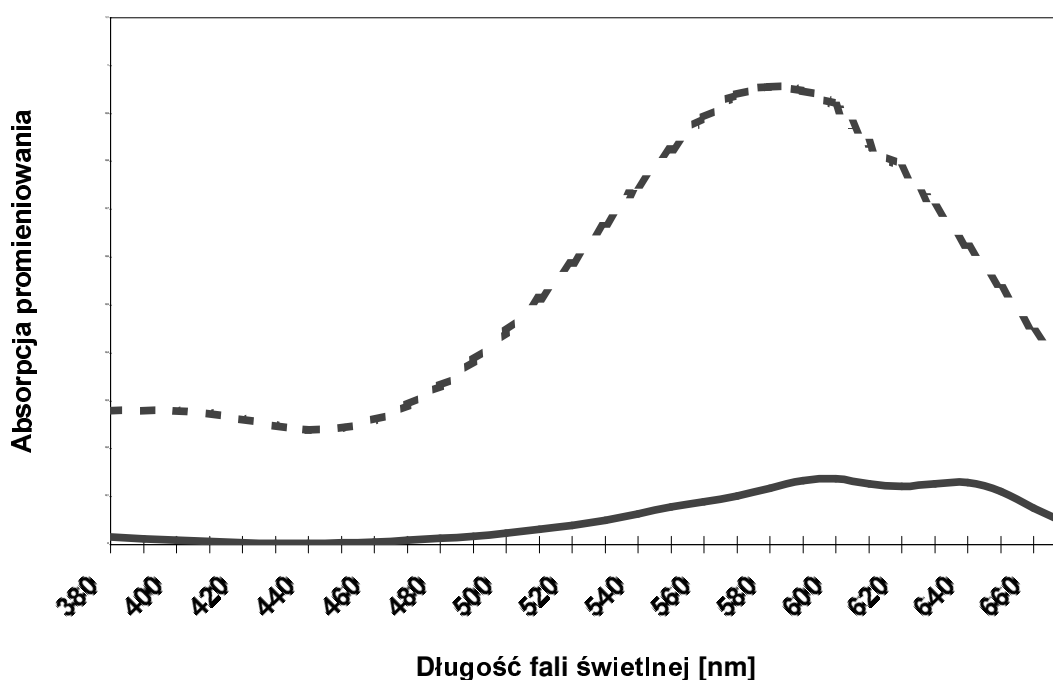
(stężenia wagowe, gęstości roztworów można przyjąć jako równe 1 g/ml)

Spektrofotometria w świetle widzialnym.

Oznaczenia spektrofotometryczne w zakresie światła widzialnego (VIS) i nadfioletu (UV) polegają na pomiarze absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

Zależność wielkości absorpcji promieniowania monochromatycznej wiązki światła widzialnego jest charakterystyczna dla substancji posiadających właściwość różnej absorpcji promieniowania o różnych długościach fali. Substancje o takich właściwościach są barwne. Zależność wielkości absorpcji promieniowania od długości fali świetlnej nosi nazwę widma absorpcyjnego. Widma substancji barwnych mają kształt charakteryzujący się występowaniem maksimum na krzywej absorpcji.

Rys. 1. Przykładowe widmo absorpcji substancji barwnej w zakresie VIS.

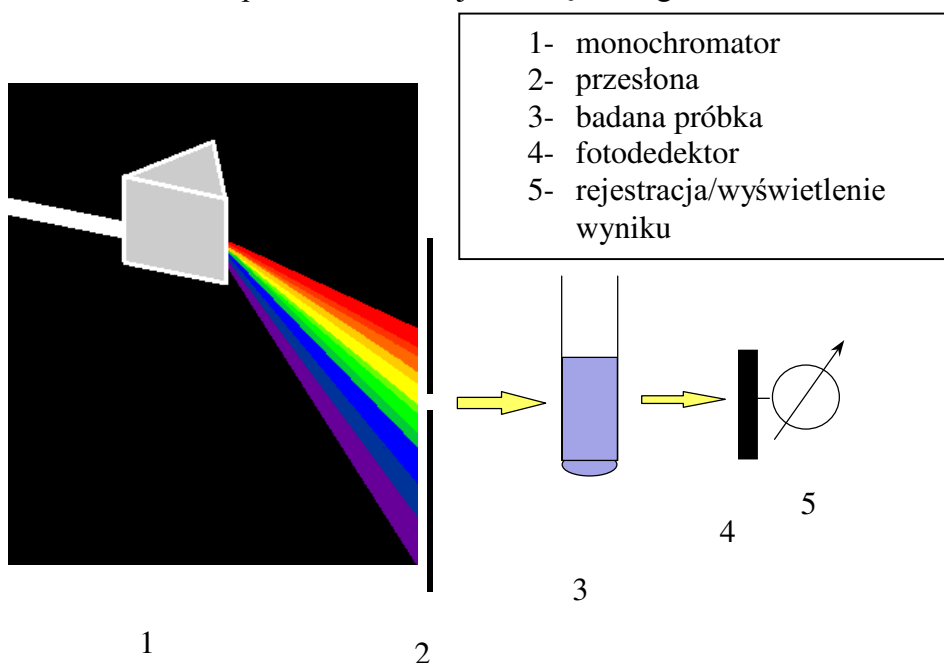


W przypadku pomiarów w zakresie VIS wiązka promieniowania przechodząc przez barwny roztwór ulega częściowej absorpcji proporcjonalnej do ilości cząstek substancji pochłaniających promieniowanie i znajdujących się na drodze przechodzącej wiązki. Ilość cząstek substancji w roztworze jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu – można więc za pomocą tej metody dokonywać pomiarów stężenia substancji barwnych.

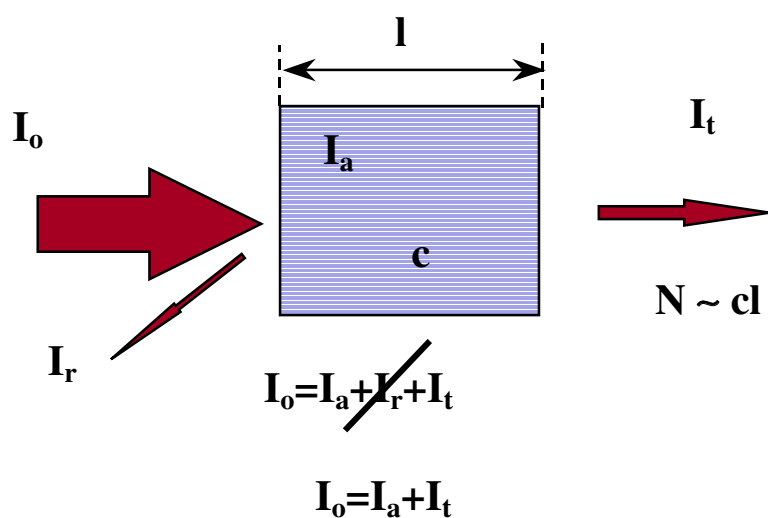
W najprostszym przypadku pomiary fotometryczne mogą być wykonywane metodą wizualną, która polega na porównaniu intensywności zabarwienia badanej próbki ze skalą wzorców (szeregiem próbek roztworów badanej substancji o różnych stężeniach).

Dokładniejsze wyniki można uzyskać z wykorzystaniem metod instrumentalnych przy użyciu prostych urządzeń zwanych kolorymetrami lub fotokolorymetrami (fotometrami, absorpcjometrami). Urządzenia te umożliwiają uzyskanie monochromatycznej wiązki promieniowania widzialnego przy pomocy filtrów szklanych, co powoduje powstanie wiązki o stosunkowo dużej szerokości przez co dokładność pomiarów jest obniżona. W urządzeniach o wyższej dokładności, spektrofotometrach, monochromatyczna wiązka uzyskiwana jest przy pomocy pryzmatu lub siatki dyfrakcyjnej.

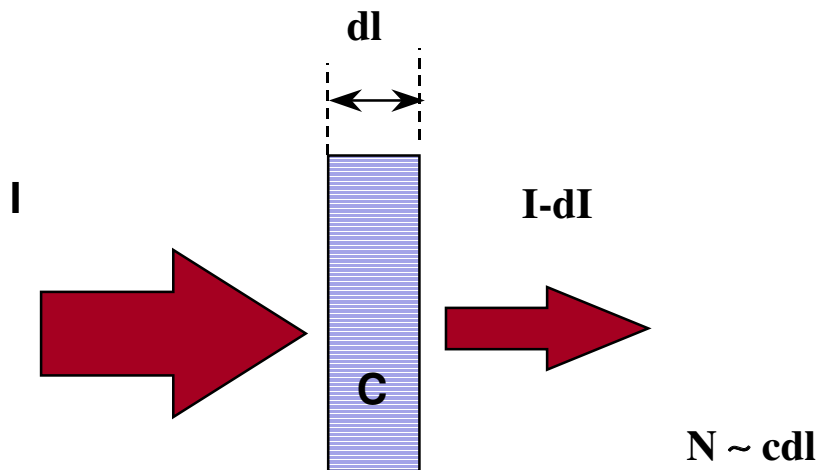
Rys. 2. Zasada działania spektrofotometru jednowiązkowego.



Ilościowo zjawisko to przeanalizować można rozpatrując sytuację w której wiązka promieniowania o natężeniu I_0 przechodzi przez warstwę barwnego roztworu o stężeniu c i grubości l . Ilość cząstek pochłaniających światło (N) jest proporcjonalna do grubości warstwy (l) roztworu i jego stężenia (c). Padające światło w niewielkim stopniu ulega odbiciu (I_r) i w pewnych stopniu zaabsorbowane w roztworze (I_a), pozostała część promieniowania (I_t) przechodzi przez roztwór.



Dokonując odpowiednich przekształceń matematycznych dla elementu roztworu o grubości dl otrzymujemy zależności wykorzystywane praktycznie przy wykonywaniu oznaczeń stężeń roztworów metodą spektrofotometryczną.



$$-dI = \epsilon c dl I$$

ϵ - współczynnik absorpcji

$$\frac{dI}{I} = -\epsilon c dl$$

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -\int_0^l \epsilon c dl$$

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -\epsilon c l$$

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon c l$$

Wprowadzając pojęcia transmitancji T ($T = \frac{I_t}{I_0}$) i absorpcji A ($A = \log \frac{I_0}{I_t}$) (absorbancja określana jest czasami jako ekstynkcja i oznaczana jako E) otrzymujemy poniższe zależności:

$$A = \epsilon c l$$

$$\log T = -\epsilon c l$$

Przy stałej wartości współczynnika absorpcji ϵ i grubości warstwy roztworu l zarówno transmitancja jak i absorpcja zależą od stężenia substancji. Ze względu na prostoliniowy charakter zależności $A=f(c)$ funkcja ta jest bardziej przydatna do celów analitycznych.

Techniką najczęściej wykorzystywaną do spektrofotometrycznego pomiaru stężeń jest metoda krzywej wzorcowej. Polega ona na przygotowaniu skali wzorców (kilku próbek oznaczanej substancji o dokładnie znanych stężeniach), wykonaniu pomiarów absorpcji roztworów wzorcowych, ustaleniu relacji pomiędzy stężeniem oznaczanej substancji a

absorbancją i następnie wykonaniu pomiarów absorbancji próbek o nieznanym stężeniu. Na podstawie ustalonej, według skali wzorców, zależności np. $c=f(A)$ dokonuje się przeliczenia zmierzonej absorbancji na stężenie oznaczanej substancji.

Celem ćwiczenia jest:

- nabycie umiejętności przygotowywania roztworów wzorcowych
- zapoznanie się z podstawowymi zasadami obsługi spektrofotometru
- wykonywanie oznaczeń spektrofotometrycznych substancji barwnych w zakresie światła widzialnego
- opracowanie wyników oznaczeń

Przed zajęciami laboratoryjnymi należy zapoznać się z następującymi zagadnieniami:

- przeliczanie stężeń i rozcieńczanie roztworów
- prawo Lamberta-Beera
- widma absorpcji
- absorbancja i transmitancja
- metoda najmniejszych kwadratów

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 (wskazówki w załączeniu)
- e) dobór kuwet pomiarowych
- f) pomiary widma absorpcji i określenie długości fali świetlnej, dla której występuje maksimum absorpcji
- g) dobór długości fali świetlnej i sprawdzenie kuwet pomiarowych
- h) pomiary spektrofotometryczne roztworów wzorcowych i analizowanej próbki
- i) wstępna kontrola uzyskanych wyników

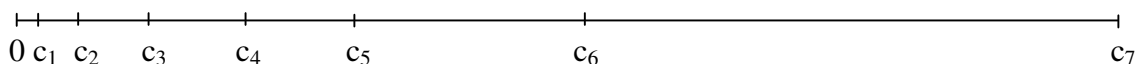
Ad a):

Grupa otrzymuje próbkę barwnej substancji o nieznanym stężeniu oraz podstawowy roztwór wzorcowy tej samej substancji o ściśle określonym stężeniu. Na podstawie tych informacji oraz dostępnego w laboratorium szkła należy określić zakres skali wzorców i ustalić metodykę jej przygotowania.

Ad b):

Należy dobrać 7 (+ zerowe) różnych stężeń we wcześniej przyjętym zakresie skali wzorców. Sposób przygotowania skali wzorców polega na precyzyjnym rozcieńczaniu r-ru podstawowego do uzyskania założonych stężeń.

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



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

- podczas rozcieńczania należy unikać odmierzenia objętości mniejszych niż 0,5 - 1 ml
- najwyższą dokładność odmierzanych objętości roztworu podstawowego uzyskamy korzystając z pipet jednomiarowych. W miarę możliwości należy dobierać stężenia skali wzorców tak aby można ją przygotować wykorzystując dostępne pipety jednomiarowe.

Ad c):

Przygotowanie szeregu roztworów roboczych, o zazwyczaj niewielkich stężeniach, z roztworu podstawowego, o wysokim stężeniu, wymaga wielokrotnego rozcieńczenia.

W celu minimalizacji błędów należy:

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

Ad d):

Po przygotowaniu skali wzorców prowadzący zademonstruje sposób wykonywania pomiarów przy użyciu wybranego spektrofotometru (Zał. 3).

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 np. dwie kuwetki opisane jako 0,997.

Ad f):

Należy wykonać pomiary absorbancji wybranego roztworu analizowanej substancji w celu ustalenia zależności pomiędzy absorbancją a długością fali świetlnej (widmo absorpcji). W oparciu o uzyskane wyniki należy określić, z dokładnością do 1 nm, długość fali świetlnej, przy której występuje maksimum absorpcji. Taka długość fali świetlnej, dla barwnych substancji, odpowiada barwie dopełniającej substancji.

Ad g):

Po ustaleniu długości fali świetlnej, przy której będą dokonywane pomiary, należy sprawdzić czy obie kuwety charakteryzują się jednakowym pochłanianiem promieniowania (zależy to głównie od stopnia ich zużycia i czystości). W tym celu, po nastawieniu spektrofotometru na dobraną długość fali, obie kuwety należy napełnić wodą redestylowaną, umieścić je w przystawce pomiarowej spektrofotometru, ustalić zerową wartość absorbancji dla jednej z nich i dokonać pomiaru absorbancji dla drugiej kuwety. Jeżeli kuwety są identyczne to otrzymujemy zerową wartość absorbancji dla obu kuwet. W przypadku różnic należy określić wartość poprawki korygującej.

Ad h):

Należy wykonać pomiary absorbancji dla szeregu próbek skali wzorców oraz próbki badanej. 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 zmniejszymy błąd pomiaru.

Ad i):

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 widma absorpcji $A=f(\lambda)$
- określeniu długości fali świetlnej wybranej do wykonania pomiarów
- wykreśleniu zależności $c=f(A)$
- obliczeniu metodą najmniejszych kwadratów współczynników prostej wzorcowej z podaniem wartości współczynnika korelacji
- obliczeniu stężenia oznaczanej substancji w badanej próbce
- tabelarycznym zestawieniem uzyskanych wartości mierzonych i wyników obliczeń
- opracowaniu wniosków

Przykład obliczeniowy:

Przygotowanie skali wzorców:

Podaj procedurę przygotowania fotometrycznej analizy barwnej substancji X dysponując następującymi danymi:

- stężenie substancji X w badanej próbce zawiera się w granicach 0 - 5 ppm;
- stężenie wzorcowego podstawowego roztworu substancji X wynosi 25 g/dm³;
- roztwory stanowiące skalę wzorców (7 stężeń) należy przygotować w kolbach miarowych o pojemności 0,2 dm³;

Minimalna objętość odmierzanych roztworów nie powinna być mniejsza niż 1 ml.

Na podstawie informacji dotyczącej spodziewanej zawartości substancji X w badanej próbce, uwzględniając odpowiedni margines bezpieczeństwa, można ustalić zakres stężeń jaki powinna pokrywać skala wzorców. Dla powyższego przykładu można przyjąć zakres skali wzorców od 0 do np. 8 ppm.

Następnym krokiem jest rozplanowanie stężeń poszczególnych roztworów stanowiących skalę wzorców. Jednym z możliwych zestawów może być 0; 0,1; 0,4; 0,8; 1,5; 2,5 ; 5 i 8 ppm.

W dalszej kolejności należy ustalić jakie powinno być stężenie roztworu roboczego, z którego można będzie przygotować wszystkie roztwory skali wzorców. Minimalna odmierzana objętość nie powinna być mniejsza niż 1 ml, a pojemność kolb do przygotowania skali wzorców wynosi 200 ml – oznacza to, że maksymalne rozcieńczenie jakie można uzyskać z wymaganą dokładnością wynosi 200 razy (odmierając 1 ml r-ru roboczego do kolby o pojemności 200 ml rozcieńczamy go 200x, odmierzenie każdej większej objętości oznacza niższy stopień rozcieńczenia). Na podstawie tego można wywnioskować, że najwyższe stężenie roztworu roboczego może wynosić $200 \times 0,1 \text{ ppm} = 20 \text{ ppm}$ (z roztworu o wyższym stężeniu nie uda się, przy powyższych założeniach, przygotować roztworu o stężeniu 0,1 ppm). Z drugiej strony stężenie roztworu roboczego nie może być niższe od najwyższego stężenia w skali wzorców, czyli w naszym przypadku 8 ppm. Z praktycznego punktu widzenia można brać pod uwagę dwa stężenia: 10 lub 20 ppm. Do dalszych obliczeń przyjmijmy, że roztwór roboczy będzie miał stężenie 20 ppm.

Ustalając stężenie roztworu roboczego, stężenia poszczególnych wzorców i pojemność kolb można obliczyć jakie objętości roztworu o stężeniu roboczym powinny zostać odmierzone do poszczególnych kolb, aby po uzupełnieniu ich wodą do kreski uzyskać założone wartości stężeń wzorców. Aby uzyskać roztwór o stężeniu 0,1 ppm należy r-r roboczy rozcieńczyć 200x, aby uzyskać stężenie 5 ppm roztwór roboczy należy rozcieńczyć 4-krotnie. Wykonując 200-krotne rozcieńczenie w kolbie o pojemności 200 ml należy odmierzyć do kolby 1/200 (pojemności kolby) roztworu rozcieńczonego, przy rozcieńczeniu 4-krotnym 1/4 pojemności kolby. Daje to odpowiednio 1 i 50 ml. Wykonując analogicznie pozostałe przeliczenia otrzymujemy:

Nr kolby	Założone stężenie [ppm]	odmierzana objętość r-ru roboczego [ml]
0	0	0
1	0,1	1
2	0,4	4
3	0,8	8
4	1,5	15
5	2,5	25
6	5	50
7	8	80

Na tym etapie można dokonać korekty założonych stężeń. Najdokładniej odmierzamy objętości używając pipet jednomiarowych można więc zamiast 4 i 8 ml przyjąć 5 i 10 ml. Zmienia to odpowiednio założone stężenia na z 0,4 na 0,5 ppm i z 0,8 na 1,0 ppm.

Sumaryczna objętość r-ru roboczego potrzebna do uzyskania wszystkich roztworów skali wzorców wynosi 186 ml (przy skorygowanych stężeniach). Uwzględniając pojemność dostępnych kolb miarowych, rezerwę potrzebną do przepłukiwania pipet i ewentualnie popełniane błędy można przyjąć przygotowanie roztworu roboczego w kolbie o pojemności 250 lub 500 ml. Załóżmy przygotowanie r-ru roboczego w kolbie miarowej o pojemności 500 ml.

Roztwór roboczy należy przygotować przez odpowiednie rozcieńczenie r-ru podstawowego. Najwyższy stopień rozcieńczenia jaki możemy osiągnąć wynosi 500x (1 ml do kolby 500 ml). Stężenie r-ru podstawowego wynosi 25 g/l czyli 25 000 ppm (wymagany stopień rozcieńczenia wynosi więc $25\ 000/20 = 1\ 250$). Przy

jednostopniowym rozcieńczaniu nie uzyskamy, przy przyjętych ograniczeniach, stężenia niższego niż $25\ 000/500 = 50$ ppm. Oznacza to, że roztwór podstawowy powinien zostać rozcieńczony dwustopniowo np. 50x w pierwszym kroku i 25x w następnym ($50 \times 25 = 1\ 250$). Przy przyjęciu takiej procedury po wstępnym rozcieńczeniu r-r będzie miał stężenie $25\ 000\ \text{ppm}/50 = 500$ ppm, a po ostatecznym rozcieńczeniu $500\ \text{ppm}/25 = 20$ ppm. Analizując „od końca” oznacza to, że r-r roboczy przygotowywany będzie z r-ru o stężeniu 500 ppm, a ten z kolei z roztworu o stężeniu 25 000 ppm.

Aby rozcieńczyć 25-krotnie r-r o stężeniu 500 ppm w kolbie o pojemności 500 ml należy odmierzyć go 20 ml. Uwzględniając, jak wyżej aspekty praktyczne, przyjmijmy, że przygotujemy 100 ml roztworu o stężeniu 500 ppm.

100 ml r-ru o stężeniu 500 ppm uzyskamy odmierzając do kolby o tej pojemności 2 ml r-ru o stężeniu 25 000 ppm (rozcieńczenie 50-krotne).

Sumując wyniki obliczeń otrzymujemy praktyczną procedurę przygotowania skali wzorców:

- 2 ml roztworu podstawowego ($c_p = 25\ \text{g}/\text{dm}^3$) odmierzamy do kolby miarowej o pojemności 100 ml, uzupełniamy wodą do kreski i dokładnie mieszamy. Uzyskujemy r-r o stężeniu $c_{r1}=500$ ppm;
- 20 ml tak przygotowanego roztworu odmierzamy do kolby miarowej o pojemności 500 ml, uzupełniamy wodą do kreski i dokładnie mieszamy. Uzyskujemy r-r o stężeniu $c_{r2}=20$ ppm;
- do kolejnych kolb, pojemności 200 ml, odmierzamy odpowiednio, 0; 1; 5; 10; 15; 25; 50 i 80 ml. Po uzupełnieniu kolb do kreski i wymieszaniu uzyskujemy szereg roztworów o założonych stężeniach stanowiących skalę wzorców.

Opracowanie wyników:

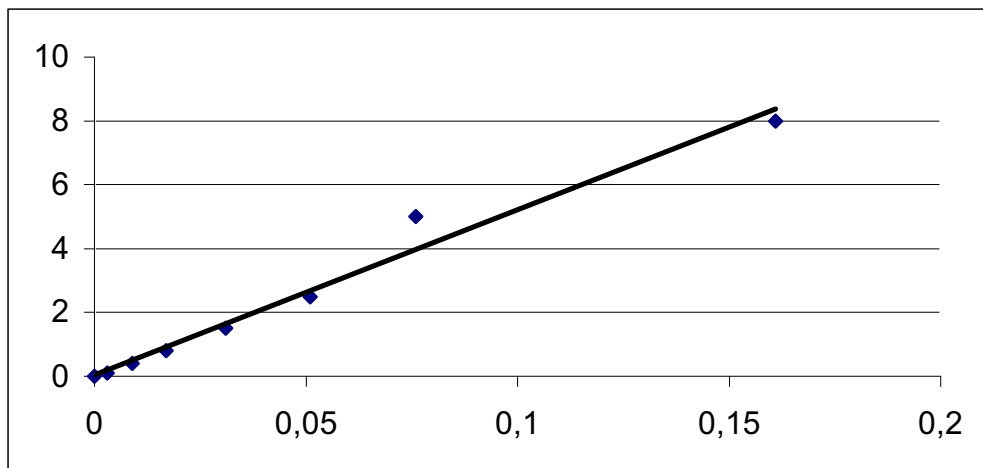
Po wykonaniu pomiarów absorbancji, dla danych wg powyższego przykładu, otrzymano następujące wyniki:

Kolba	Absorbancja zmierzona	Absorbancja z uwzgl. poprawki
0	0,007	0,000
1	0,010	0,003
2	0,016	0,009
3	0,024	0,017
4	0,038	0,031
5	0,058	0,051
6	0,083	0,076
7	0,168	0,161
pr. badana	0,075	0,068

Wynik pomiaru absorbancji dla próbki zerowej wskazuje, że zastosowana para kuwet nie jest identyczna (pomiar absorbancji próbki zerowej zawierającej tylko wodę redestylowaną, przy ustaleniu zerowej wartości absorbancji dla wody redestylowanej, nie

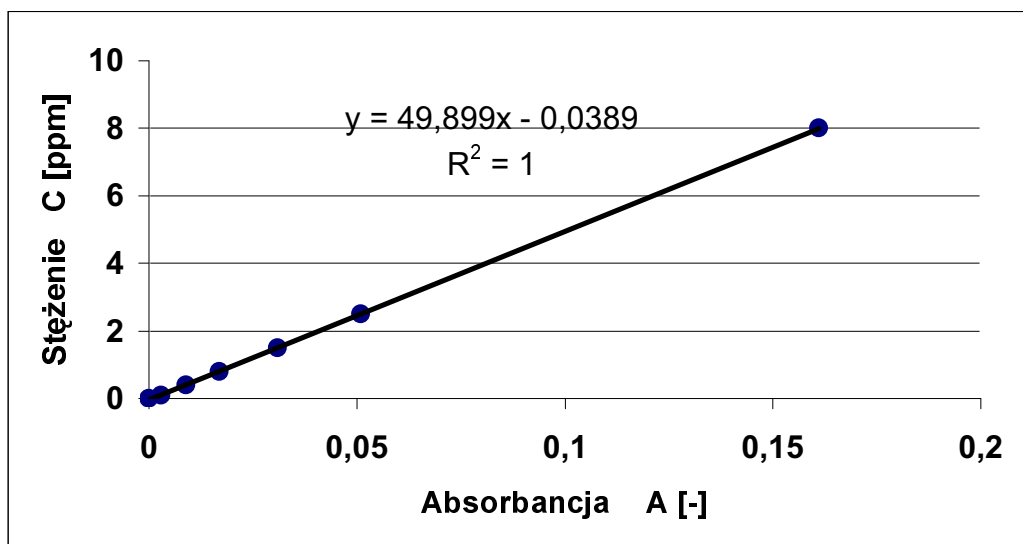
daje wartości zerowej). Uwzględnienie tej różnicy jako poprawki dla serii pomiarów wyeliminuje błąd spowodowany różną przepuszczalnością światła dobranej pary kuwet. Po uwzględnieniu poprawki uzyskujemy wartości zapisane w kolumnie „Absorbancja z uwzgl. poprawki”.

Przedstawiając graficznie uzyskane wyniki w układzie współrzędnych A;c:



można zauważyć, że punkt o współrzędnych 0,076; 5 odbiega od prostoliniowej zależności (zgodnej z teoretyczną) wytyczonej przez resztę pomiarów – do ustalenia zależności pomiędzy absorbancją a stężeniem zostanie on wyeliminowany.

Po eliminacji wyraźnie błędnego pomiaru i zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów ustalamy wartości współczynników prostej tworzonej przez punkty pomiarowe w układzie współrzędnych A;c. Przedstawione poniżej wyniki uzyskano korzystając z programu „Excel” i jego standardowych funkcji „NACHYLENIE”, „ODCIĘTA” i „WSP.KORELACJI”.



Obliczone na tej podstawie stężenie oznaczanej substancji w badanej próbce wynosi:

$$C = 49,8993 * 0,068 - 0,03894 = 3,35 [ppm]$$

(dokładne wartości współczynników obliczane są podanymi wyżej funkcjami *Excela*, na wykresie prezentowane są ich wartości przybliżone).

Tabelaryczne zestawienia wartości obliczanych, mierzonych i wyników

Tab. 1. Dane wejściowe

Parametr		Wartość	Jednostka
Barwa substancji			
Stężenie r-ru podstawowego			
Orientacyjne stężenie substancji w badanej próbce			
Założone stężenia skali wzorców:	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		
	7		
	8		
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		
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		
	7		
	8		

Tab. 3. Wyniki pomiarów widma absorpcji

Grubość kuwet:.....

Przewidywana barwa światła, przy której wystąpi maksimum absorpcji:.....

λ [nm]	A [-]	λ [nm]	A [-]	λ [nm]	A [-]	λ [nm]	A [-]

Tab. 4. Wyniki pomiarów

Dobrana długość fali:.....

Roztwór do zerowania spektrofotometru:

Różnica (poprawka) absorbancji pomiędzy parą kuwet:

Próbka	Absorbancja	
	odczytana	z uwzgl. poprawki
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
Badana		

Współczynniki prostej wzorcowej	
$C = k * A + m$	
k =	
m =	
Współczynnik korelacji prostej wzorcowej	
R ² =	
Stężenie oznaczanej substancji w analizowanej próbce	
C _x =	

Kontrola poprawności uzyskanych wyników

W celu sprawdzenia poprawności uzyskanych wyników należy na zajęciach wprowadzić dane (zielone pola tabeli):

$C_p =$		g/l
---------	--	-----

Sposób przygotowania skali wzorców:

Objętość kolby =		ml
Obj. r-ru podst. =		ml

Obj. kolbek =		ml
---------------	--	----

C_p – stężenie roztworu podstawowego
 Objętość kolby – objętość kolby użytej do rozcieńczenia roztworu podstawowego do stężenia roboczego

Obj. r-ru podst. – objętość roztworu podstawowego użyta do przygotowania roztworu o stężeniu roboczym

Objętości r-ru roboczego odmierzone do poszczególnych kolbek i zmierzona absorbancja

Kolbka nr	V r-ru [ml]	A
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

Po wprowadzeniu w/w danych, na ekranie monitora, można ocenić dopasowanie punktów do prostej w układzie A, C – wg informacji podanych w instrukcji.

Przykładowe zadania:

Zależność pomiędzy absorbancją (E) a stężeniem barwnej substancji przedstawia równanie: $C = 200 \cdot E + 1$ (C [ppm]). Jaka ilość roboczego wzorcowego r-ru badanej substancji o stężeniu 12,5 mg/l została umieszczona w kolbie miarowej o pojemności 200 ml jeśli, po jej uzupełnieniu wodą do kreski, zmierzona wartość absorbancji (E) wynosiła 0,005?

Odp.: 32 ml

W celu przygotowania dwupunktowej skali wzorców do pomiarów fotometrycznych 2 g oznaczanej substancji umieszczono w kolbie miarowej o pojemności 0,5 dm³, kolbę uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Uzyskany w ten sposób roztwór podstawowy rozcieńczono do stężenia roboczego odmierzając 20 ml tego roztworu do kolby miarowej o pojemności 250 ml (kolbę uzupełniono wodą do kreski i wymieszano). Następnie do dwóch kolb miarowych o pojemności po 100 ml odmierzone 10 (do pierwszej – c_1) i 40 ml (do drugiej – c_2) tak przygotowanego roztworu roboczego.

Określ stężenia obu roztworów w tak przygotowanej skali wzorców (wartość+jednostki).

Odp.: $C_1 = 32$ ppm $C_2 = 128$ ppm

Zaproponuj sposób przygotowania skali wzorców do wykonania fotometrycznych oznaczeń stężeń substancji barwnej w zakresie od 0 do 5 ppm.

Wielkość	Wartość	Jednostka
Przygotowanie roztworu roboczego		
Stężenie roztworu podstawowego oznaczanej substancji	50	g/l
Objętość kolby (A) do rozcieńczenia roztworu podstawowego		
Objętość kolby (B) do przygotowania roztworu roboczego		
Objętość roztworu podstawowego odmierzana do kolby (A)		
Objętość roztworu z kolby (A) odmierzana do kolby (B)		
Skala wzorców		
Objętość kolb użytych do przygotowania skali wzorców		
Objętość r-ru roboczego odmierzana do kolby nr 1		
Objętość r-ru roboczego odmierzana do kolby nr 2		
Objętość r-ru roboczego odmierzana do kolby nr 3		
Objętość r-ru roboczego odmierzana do kolby nr 4		
Objętość r-ru roboczego odmierzana do kolby nr 5		
Objętość r-ru roboczego odmierzana do kolby nr 6		
Objętość r-ru roboczego odmierzana do kolby nr 7		

Zależność pomiędzy stężeniem oznaczanej substancji (C) a absorbancją jej roztworu (A) przedstawia równanie: $A = 0,015 * C + 0,025$ (C [ppm]). Zależność ta daje poprawne wyniki oznaczeń dla absorbancji w zakresie od 0,05 do 0,5 . **W jaki sposób należy dokonać rozcieńczenia badanej próbki jeżeli spodziewane stężenie oznaczanej substancji wynosi ok. 2,8 g/dm³.**

Kwasowość i zasadowość wody

Wpływ odczynu na charakter roztworu CuSO_4 .

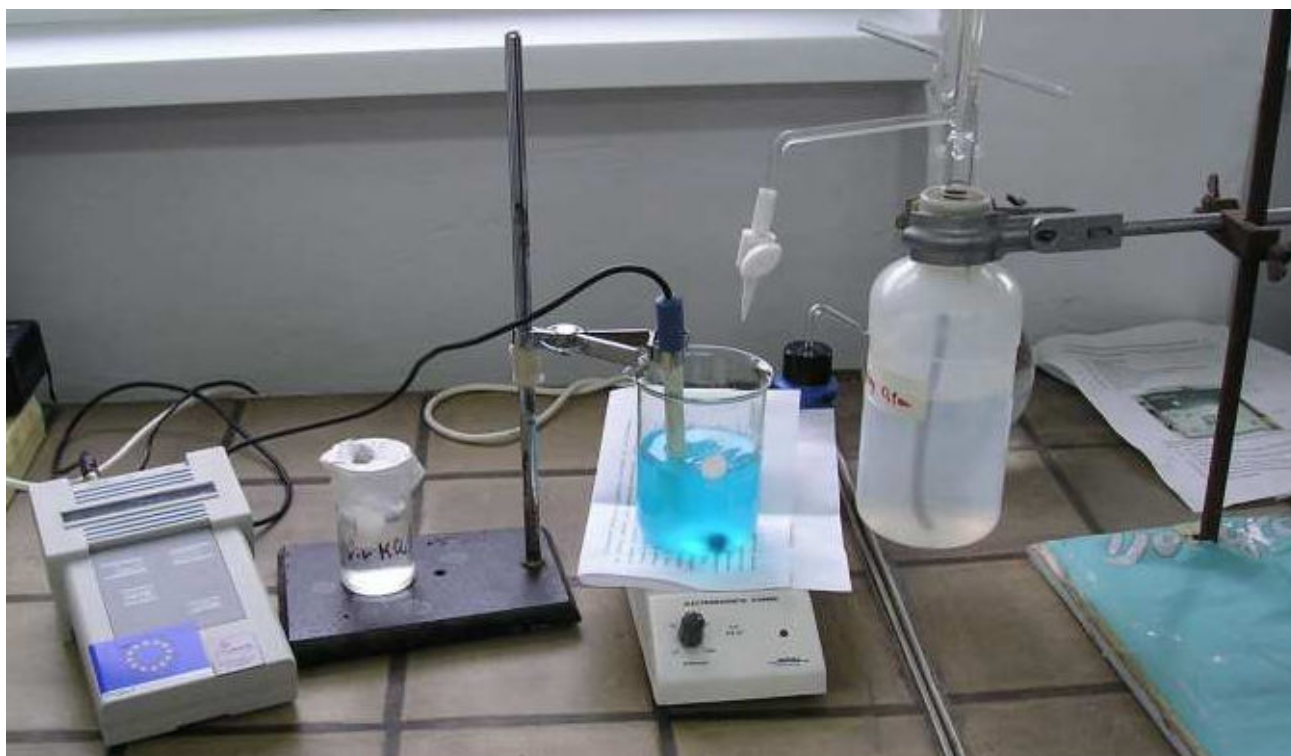
Należy przygotować zestaw umożliwiający dozowanie roztworów zasady i kwasu do roztworu CuSO_4 z możliwością odczytu odczynu. Zestaw składa się z:

- biuret (z r-rem kwasu i zasady) w statywie
- zlewki
- mieszadła magnetycznego
- pH-metru

Wykonanie tej części ćwiczenia (oba zespoły wspólnie) polega na orientacyjnym określeniu odczynów przy których następuje zmiana charakteru roztworu jonów Cu^{2+} .

Wizualne rozróżnienie pomiędzy roztworem właściwym a koloidalnym możliwe jest dzięki temu, że cząsteczki koloidalne rozpraszają światło. W najprostszy sposób może być to obserwowane jako zmętnienie roztworu (zauważalne na przykład podczas obserwacji zadrukowanej kartki przez warstwę roztworu).

Zadanie polega na zanotowaniu wartości odczynów (łącznie z początkowym odczynem świeżo przygotowanego roztworu CuSO_4), przy których zmienia się klarowność roztworu CuSO_4 , odpowiednio przy dodawaniu zasady (zmętnienie) i następnie kwasu (sklarowanie).



Określenie wpływu dawek kwasu na odczyn wód.

Wykonanie tej części ćwiczenia (oba zespoły wspólnie) polega na zanotowaniu zmian odczynu wody kranowej i redestylowanej przy dozowaniu do nich niewielkich ilości mocnego kwasu ($r-r$ HCl 0,05 n [val/dm^3]).

Wykorzystując opisany w poprzednim punkcie zestaw, należy w zlewce umieścić ok. 150 ml wody, umieścić w niej elektrodę pH-metru i odczekać do ustabilizowania się odczytu (może to potrwać kilka minut), zanotować początkową wartość odczynu i rozpocząć dozowanie kwasu porcjami po 0,5 ml. Po dodaniu każdej porcji, odczekać ok. 30 sekund do ustalenia się odczynu i odczytać jego wartość.

Oznaczenie kwasowości wody.

Polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego. W zależności od odczynu wody można wykonać oznaczenie kwasowości mineralnej i ogólnej lub tylko ogólnej. Oznaczanie kwasowości mineralnej wykonuje się, stosując jako wskaźnik oranż metylowy (3 krople), miareczkując próbkę r -rem NaOH (o stężeniu 0,02 lub 0,05 n [val/dm^3]) do pierwszej zmiany zabarwienia.

Oznaczanie kwasowości ogólnej wykonuje się, stosując jako wskaźnik fenoloftaleinę (10 kropli), miareczkując próbkę r -rem NaOH (o stężeniu 0,02 lub 0,05 n [val/dm^3]) do wyraźnego różowego zabarwienia utrzymującego się przez 3 minuty. Wynik, w mval/dm^3 , należy podać w oparciu o średnią z trzech oznaczeń. Obliczenie wyniku polega na przeliczeniu ilości miligramorównoważników zużytej zasady na 1 dm^3 wody.

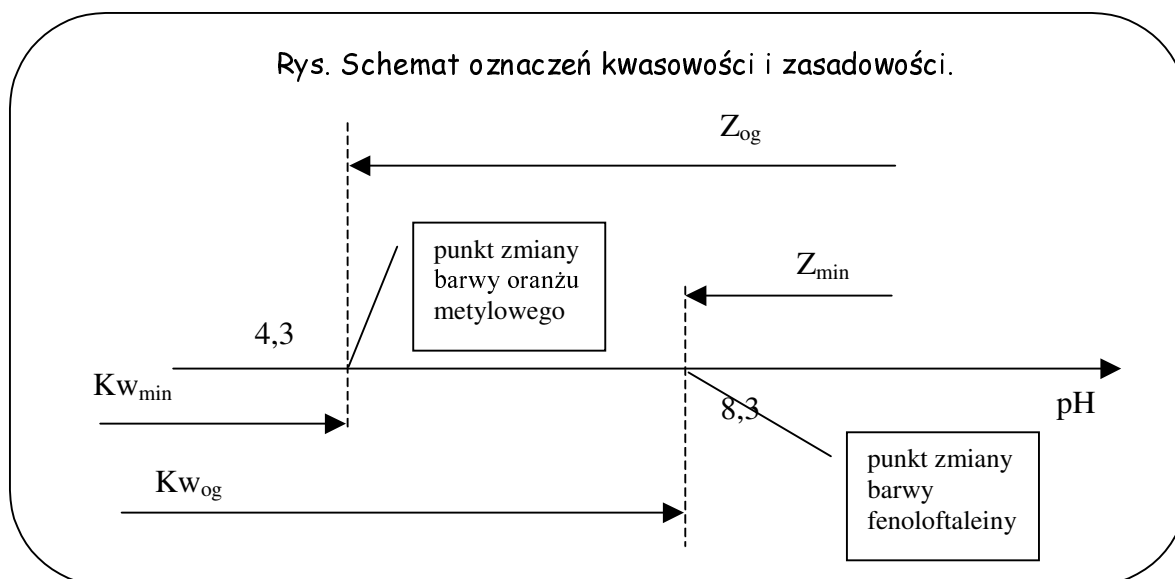
Szczegóły dotyczące wykonania oznaczeń według normy.

Oznaczenie zasadowości wody.

Polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem kwasu solnego. W zależności od odczynu wody można wykonać oznaczenie zasadowości mineralnej i ogólnej lub tylko ogólnej. Oznaczanie zasadowości mineralnej wykonuje się, stosując jako wskaźnik fenoloftaleinę (4 krople), miareczkując próbkę r -rem HCl (o stężeniu 0,05 lub 0,1 n [val/dm^3]) do zaniku różowego zabarwienia.

Oznaczanie zasadowości ogólnej wykonuje się, stosując jako wskaźnik oranż metylowy (5 kropli), miareczkując próbkę r -rem HCl (o stężeniu 0,05 lub 0,1 n [val/dm^3]) do pierwszej zmiany zabarwienia. Wynik, w mval/dm^3 , podać w oparciu o średnią z trzech oznaczeń. Obliczenie wyniku polega na przeliczeniu ilości miligramorównoważników zużytego kwasu na 1 dm^3 wody.

Szczegóły dotyczące wykonania oznaczeń według normy.



Oznaczenie odczynu wody.

Wykonać przy użyciu pH-metru.

Obliczenie odczynu wody.

$$\text{pH} = 6,37 + \log Z_{\text{og}} - \log K_{\text{wOg}}$$

K_{wOg} – oznaczona kwasowość ogólna wody [mval/dm^3]

Z_{og} – oznaczona zasadowość ogólna wody [mval/dm^3]

zależność obowiązuje dla wód naturalnych o odczynie 6,5-8,5 jednostki pH

Obliczenie zawartości wodorowęglanów.

W wodach, dla których wykonano oznaczenie kwasowości i zasadowości ogólnej można przyjąć, że zasadowość ogólna odpowiada zawartości wodorowęglanów:

$$Z_{\text{og}} = [\text{HCO}_3^-]$$

Przeliczenia z wartości podanej w mval/dm^3 na wartości podane w $\text{mg HCO}_3^-/\text{dm}^3$ należy dokonać w oparciu o masę gramorównoważnika jonów wodorowęglanowych.

Sprawozdanie powinno zawierać:

- krótki opis sposobu wykonania poszczególnych testów i oznaczeń;
- syntetyczne przedstawienie celu wykonania testów wpływu dawek kwasu na odczyn różnych wód;
- wyniki uzyskane przy określaniu wpływu dodatku kwasu na odczyn wody redestylowanej i kranowej (objętość próbki, stężenie kwasu, objętość dodanego kwasu, odczyn wody);
- wykres zależności zmian odczynu od ilości dodanego kwasu (dwie wody na jednym wykresie);
- syntetyczne przedstawienie celu wykonania testów wpływu odczynu na postać występowania jonów Cu^{+2} ;
- zapis wyników uzyskanych w testach wpływu odczynu na postać występowania jonów Cu^{+2} ;
- graficzny szkic uzyskanych wyników w testach wpływu odczynu na postać występowania jonów Cu^{+2} (z zaznaczeniem na osi odczynu charakteru roztworu i odczynów, przy których następuje zmiana);
- krótki opis praktycznego sposobu wykonania oznaczeń kwasowości i zasadowości wody redestylowanej, kranowej i mineralnej;
- czytelny zapis wszystkich wyników oznaczeń kwasowości i zasadowości i odczynu wody redestylowanej, kranowej i mineralnej (objętości próbek, zastosowany wskaźnik, oznaczany parametr, titrant i jego stężenie, zużyte objętości NaOH/HCl);
- obliczenie wartości zmierzonych kwasowości i zasadowości;
- obliczenie wartości odczynu badanych wód (wg wzoru na odczyn wód naturalnych w zależności od kwasowości i zasadowości) i zestawienie ich ze zmierzonymi;
- obliczenie zawartości jonów wodorowęglanowych (w mg/dm^3) w badanych wodach (dla tych wód, dla których można przyjąć, że zasadowość ogólna odpowiada zawartości wodorowęglanów);
- czytelne zestawienie wszystkich uzyskanych wyników (kwasowość, zasadowość, odczyn zmierzony, odczyn obliczony, obliczona zawartość wodorowęglanów);

- porównanie obliczonych i podanych przez producenta wody mineralnej zawartości wodorowęglanów;
- Wnioski dotyczące:
 - praktycznego wykonania ćwiczenia;
 - różnic w charakterze zmian odczynu testowanych wód (wyjaśnienie powodów występowania różnic w powiązaniu z wynikami wykonanych oznaczeń kwasowości i zasadowości);
 - wpływu odczynu na postać występowania jonów Cu^{+2} (praktyczne znaczenie);
 - zgodności/niezgodności obliczonych wartości odczynu ze zmierzonymi;
 - zgodności/niezgodności obliczonej zawartości wodorowęglanów z podanymi przez producenta wód.

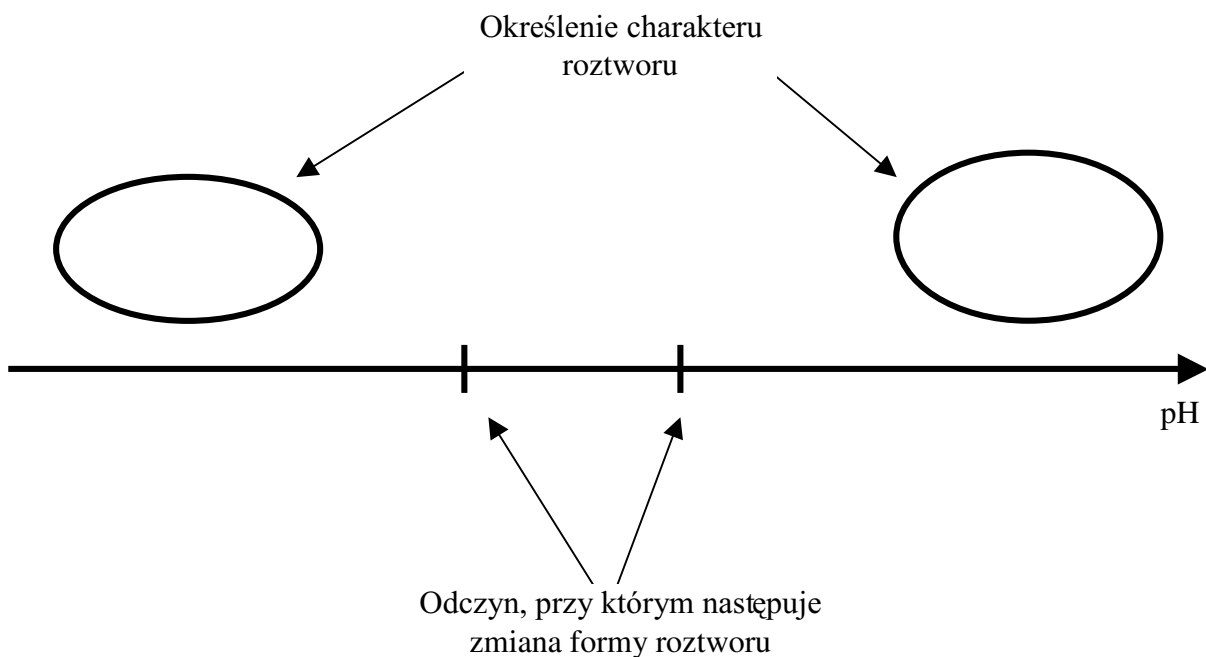
Tab. 1. Wpływ dawek kwasu na odczyn wody.

Woda	Kranowa		Redestylowana	
Objętość próbki wody (orientacyjna)				
Stężenie dodawanego r-ru HCl				
	Obj. dodanego r-ru HCl	Odczyn	Obj. dodanego r-ru HCl	Odczyn
	ml	pH	ml	pH
	0		0	
	0,5		0,5	
	1		1	
	1,5		1,5	
	2		2	
	2,5		2,5	
	3		3	
	3,5		3,5	
	4		4	

Tab. 2. Zmiany charakteru roztworu CuSO_4 w zależności od odczynu.

Roztwór CuSO_4	
Odczyn roztworu:	
Odczyn przy którym następuje zmiana klarowności przy dodawaniu:	
r-ru NaOH:	
r-ru HCl:	

Schemat szkicu graficznego dotyczącego wpływu odczynu na charakter roztworu CuSO_4 .



Tab. 3. Wyniki oznaczeń odczynu, kwasowości i zasadowości.

Woda	objętość r-ru HCl o zużyta przy miareczkowaniu do zmiany barwy						objętość r-ru NaOH zużyta przy miareczkowaniu do zmiany barwy						Odczyn zmierzony pH
	oranżu metylowego			fenoloftaleiny			oranżu metylowego			fenoloftaleiny			
	1 [ml]	2 [ml]	3 [ml]	1 [ml]	2 [ml]	3 [ml]	1 [ml]	2 [ml]	3 [ml]	1 [ml]	2 [ml]	3 [ml]	
Kranowa Objętości próbek: V=	stężenie użytego r-ru HCl:						stężenie użytego r-ru NaOH:						
Mineralna Objętości próbek: V=	stężenie użytego r-ru HCl:						stężenie użytego r-ru NaOH:						
Redestylowana Objętości próbek: V=	stężenie użytego r-ru HCl:						stężenie użytego r-ru NaOH:						

Tab. 4. Zestawienie wyników oznaczeń i obliczeń.

Woda	Odczyn			Zasadowość		Kwasowość		Zawartość wodorowęglanów	
	Zmierzony	Obliczony	Podany przez producenta	ogólna Z_{og}	mineralna Z_m	mineralna Kw_m	ogólna Kw_{og}	Podana przez producenta	Obliczona
	pH	pH	pH	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	mval/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³
Kranowa									
Mineralna									
Redestylowana									

Kontrola poprawności uzyskanych wyników

Bezpośrednio po zakończeniu oznaczeń można obliczyć:

- ◆ wartości kwasowości i zasadowości poszczególnych wód
- ◆ odczyn poszczególnych wód
- ◆ zawartość wodorowęglanów w wodzie mineralnej

Kontrola poprawności uzyskanych wyników opiera się o porównanie obliczonych i zmierzonych wartości odczynu oraz porównaniu obliczonej zawartości wodorowęglanów w wodzie mineralnej z wartością podawaną przez producenta wody

Przykładowe zadania:

Woda naturalna o odczynie równym 7,2 pH zawiera 80 mg $\text{HCO}_3^-/\text{dm}^3$. Jaka objętość 0,1 n HCl zostanie zużyta do zmiareczkowania 100 ml próbki tej wody wobec oranżu metylowego ?

Odp.: 1,31 ml

Woda charakteryzuje się następującymi parametrami:

$$K_{W_{og}} = 4 \text{ mval}/\text{dm}^3; K_{W_{min}} = 2 \text{ mval}/\text{dm}^3.$$

Do oznaczeń zastosowano 0,01 n HCl i 0,05 n NaOH. Który z wymienionych roztworów należy użyć do oznaczenia wykonywanego wobec metylooranżu? Jaka jego ilość zostanie zużyta do zmiareczkowania próbki o objętości 100 ml (przy wykorzystaniu metylooranżu jako wskaźnika)?

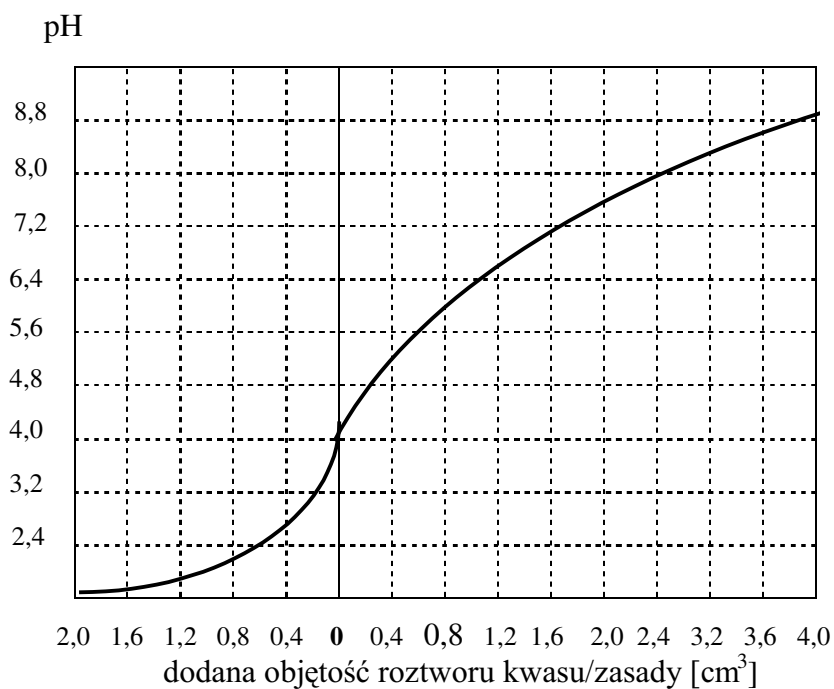
Odp.: Roztwór NaOH. 4 ml.

Woda naturalna o zawartości wodorowęglanów 122 mg/dm³ ma odczyn pH = 7,2. Jaka objętość roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,05 val/dm³ zostanie zużyta przy miareczkowaniu 50 ml próbki tej wody do momentu zmiany barwy fenoloftaleiny.

Oblicz zawartość wodorowęglanów i odczyn wody naturalnej jeśli wiadomo, że podczas miareczkowania próbki tej wody o objętości 50 ml zużyto 1 ml r-ru NaOH o stężeniu 0,02 mol/dm³ (miareczkowanie do zmiany barwy fenoloftaleiny) oraz 3 ml r-ru HCl o stężeniu 0,05 mol/dm³ (miareczkowanie do zmiany barwy oranżu metylowego).

Oblicz zawartość wodorowęglanów i odczyn wody naturalnej jeśli wiadomo, że podczas miareczkowania próbki tej wody o objętości 50 ml zużyto 1 ml r-ru NaOH o stężeniu 0,02 mol/dm³ (miareczkowanie do zmiany barwy fenoloftaleiny) oraz 3 ml r-ru HCl o stężeniu 0,05 mol/dm³ (miareczkowanie do zmiany barwy oranżu metylowego).

Do próbki wody o objętości 75 ml dodawano porcjami roztwory 0,01 m H₂SO₄ i 0,04 n KOH notując zmiany odczynu. Uzyskano zależność przedstawioną na wykresie poniżej.



Oblicz kwasowość i zasadowość tej wody.

Analiza jakości wody przeznaczonej do spożycia

Cel ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie się z zasadami wykonywania oznaczeń wody przy zastosowaniu standardowych uniwersalnych fotometrów
- oznaczenie wartości kilku wybranych parametrów określających jakość wody kranowej
- oznaczenie wartości kilku wybranych parametrów określających jakość wody kranowej poddanej filtracji na popularnie stosowanych w gospodarstwach domowych filtrach
- ocena jakości wody kranowej i wody kranowej poddanej filtracji na popularnie stosowanych w gospodarstwach domowych filtrach w zakresie oznaczanych parametrów i porównanie z wymaganiami określonymi dla wody przeznaczonej do spożycia
- ocena efektów filtracji w zakresie każdego ze zmierzonych parametrów

Wykonanie ćwiczenia

Wykonanie ćwiczenia polega na zmierzeniu wartości kilku wybranych parametrów określających jakość wody przeznaczonej do spożycia. Analizy wykonywane są dla wody kranowej oraz wody kranowej poddanej filtracji na popularnie stosowanych w gospodarstwach domowych filtrach. Grupa wykonuje ćwiczenie w dwóch zespołach wykorzystując właściwe zestawy odczynników i standardowe, uniwersalne fotometry z oprogramowaniem umożliwiającym wykonanie wybranych analiz. Równolegle należy wykonać oznaczenia odczynu i przewodnictwa (przy użyciu pH-metru i konduktometru) analizowanych wód.

Oznaczenia należy wykonać zgodnie z dołączonymi do zestawów odczynników instrukcjami oraz instrukcjami obsługi fotometrów (Zał. 4), pH-metru i konduktometru. Odczynniki należy stosować w bezpieczny sposób, zgodnie z symbolami podanymi na opakowaniach (zwroty „S” - Zał. 2).

Ogólne zasady wykonania oznaczeń

Większość domieszek i zanieczyszczeń wody lub ścieków nie może być analizowana bezpośrednio metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie światła widzialnego ze względu na fakt, że nie wykazują one zdolności do selektywnej absorpcji promieniowania widzialnego (nie są barwne).

W stosunku do większości z nich określono metodyki pozwalające, przez dodanie odpowiednich odczynników, przeprowadzić je w związki barwne.

Oznaczenia polegają na określeniu absorbancji (E) badanej próbki (po dodaniu odpowiednich odczynników) przy danej długości fali świetlnej i określonej długości drogi optycznej (kuwetce).

Na podstawie znanej krzywej wzorcowej:

$$C = a \cdot E + b$$

można obliczyć stężenie oznaczanej domieszki lub zanieczyszczenia.

Przy stosowaniu całej czas tych samych metodyk, tych samych odczynników i tego samego fotometru krzywe wzorcowe nie zmieniają się i mogą być przygotowane wcześniej lub podane przez producenta aparatu i odczynników.

Przenośny fotometr może być wyposażony w pamięć, w której zapisane może być kilkaset różnych metodyk i krzywych wzorcowych.

Wykonanie pomiaru znacznie się wówczas upraszcza (jednak kosztem tego jest obniżenie dokładności).

Przy wykorzystaniu takiego fotometru, wraz z odpowiednimi zestawami odczynników, wykonanie analizy sprowadza się do:

- wybrania zestawu odczynników i doboru kuwetki pomiarowej
- wyzerowania urządzenia (ustalenia zerowej wartości absorbancji dla wody redestylowanej) dla danej długości fali i danej kuwetki (często jest to już wykonane przez producenta urządzenia)
- pomiarze ślepej próby (wg załączonej do zestawu odczynników instrukcji)
- wykonaniu oznaczenia (wg załączonej do zestawu odczynników instrukcji)
- bezpośrednim odczycie stężenia na wyświetlaczu fotometru

Przykład dotyczący postępowania przy doborze kuwetki pomiarowej

Do zestawu odczynników do oznaczania fosforanów dołączona jest następująca tabela:

Sample	Cuvette	Meas. range
5 ml	14 mm	0,7 - 21,4 mg/l PO ₄ -P 2,1 - 65,6 mg/l PO ₄
5 ml	10 mm	1,0 - 30,0 mg/l PO ₄ -P 3,1 - 92,0 mg/l PO ₄
5 ml	20 mm	0,5 - 15,0 mg/l PO ₄ -P 1,5 - 46,0 mg/l PO ₄
20 ml	50 mm	0,2 - 6,0 mg/l PO ₄ -P 0,6 - 18,4 mg/l PO ₄

Którą z kuwet należy dobrać w celu oznaczenia fosforanów w wodzie pitnej?

W obowiązujących do listopada 2002 przepisach określających jakość wody do picia można znaleźć informację, że dopuszczalne stężenie fosforu w wodzie pitnej może wynosić

5 mg P₂O₅/l. Zakładamy, że badana woda spełnia te wymogi (uwzględniając jednak pewien margines bezpieczeństwa). Należy więc wartość tę wyrazić w mg PO₄/l lub mg PO₄-P/l (jest to inny zapis jednostki P-PO₄) i porównać z wartościami podanymi dla różnych kuwet. Można oczywiście z góry założyć wykonanie analizy w kuwecie 10 mm, ale zgadzamy się wtedy na najniższą dokładność.

1 mol P₂O₅ zawiera tyle samo fosforu co 2 mole fosforu lub dwa mole PO₄⁻³.

Oznacza to, że pod kątem zawartości fosforu 142 mg P₂O₅ odpowiada 62 mg P lub 190 mg PO₄⁻³.

$$142 \text{ mg P}_2\text{O}_5 - 62 \text{ mg P} - 190 \text{ mg PO}_4^{-3}$$

$$5 \text{ mg P}_2\text{O}_5 - x_1 \text{ mg P} - x_2 \text{ mg PO}_4^{-3}$$

$$x_1 = 2,18 \text{ mg P}$$

$$x_2 = 6,69 \text{ mg PO}_4^{-3}$$

Wyniki obliczeń określają, że spodziewamy się uzyskać wynik nie wyższy niż 2,18 mg P/l (6,69 mg PO₄⁻³/l)

Wyberzemy więc kuweczkę 50 mm zapewniającą nam uzyskanie poprawnych wyników w zakresie do 6,00 mg P/l.

Przykładowe procedury oznaczeń

Procedura wykonywania oznaczeń z zastosowaniem standardowych, uniwersalnych fotometrów do rutynowych analiz z wykorzystaniem gotowych zestawów odczynników polega najczęściej na wprowadzaniu do ściśle odmierzonej objętości badanej próbki określonych ilości stałych lub ciekłych odczynników z zestawu przegotowanego przez producenta. Procedury są przygotowane w ten sposób aby dokładność odmierzenia określonych ilości odczynników nie wpływała sposób istotny na uzyskiwany wynik, stąd też ilości te często określane są w sposób przybliżony (ilość kropeł, objętość odmierzana strzykawką, ilość dozowana mikrołyżeczkami itp.). Po dodawaniu kolejnych odczynników, jeśli tak zaznaczono w instrukcji, próbki mogą być wytrząsane, mieszane, podgrzewane, filtrowane, przelewane itp. W niektórych przypadkach należy zachować odpowiednie odstępy czasowe pomiędzy kolejnymi operacjami i/lub dokonaniem pomiaru. Oprogramowanie fotometrów może także umożliwiać (lub wymagać) korekty wyniku związanej z wykonywaniem analiz dla próbek mętnych lub zabarwionych. W takich przypadkach należy postępować zgodnie, z podanym w instrukcji, sposobem przygotowania i postępowania ze ślepą próbą. Producenci zestawów odczynników w różny sposób podają procedury postępowania przy wykonywaniu poszczególnych analiz. Procedura postępowania może być określona w sposób opisowy, tabelaryczny lub graficzny.

Poniżej przedstawione przykładowe metodyki oznaczania podane w sposób tabelaryczny i graficzny.

Procedura oznaczania siarczanów (test 14791) podana w sposób tabelaryczny:

Wstępnie Przygotowana próbka (15-40 °C)	2,5 ml	Używając pipety wprowadzić do próbówki z nakrętką
Odczynnik SO ₄ . 1	2 krople	Dodać i wymieszać
Odczynnik SO ₄ . 2	1 poziom zielonej mikrołyżeczki (w nakrętce butelki odczynnika Odczynnik SO ₄ . 2	Dodać, zamknąć próbówkę i wymieszać
Ogrzewać próbówkę w łaźni wodnej w temperaturze 40 °C przez 5 minut (czas reakcji A) , wstrząsając od czasu do czasu		
Odczynnik SO ₄ . 3	2,5 ml	Dodać pipetą, zamknąć próbówkę i wymieszać
Przefiltrować zawartość próbówki przez filtr okrągły przelewając przesącz do następnej próbówki z nakrętką		
Odczynnik SO ₄ . 4	4 krople	Dodać do przesączu, zamknąć próbówkę i wymieszać
Ogrzewać próbówkę w łaźni wodnej w temperaturze 40 °C przez 7 minut (czas reakcji A) , wstrząsając od czasu do czasu. Przelać zawartość próbówki do kuwety 10 mm i dokonać pomiaru w fotometrze.		

W zależności od typu wykorzystywanego fotometru należy sprawdzić czy wymagane jest przygotowanie ślepej próby i/lub próby korygującej mętność/barwę analizowanej próbki (zgodnie z informacjami podanymi w instrukcji dołączonej do zestawu odczynników)

Procedura oznaczania siarczanów (test 14791) podana w sposób graficzny:

Procedure – sposób przygotowania próbki badanej

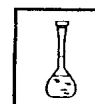
Sample blank solution – sposób przygotowania próbki do korekty mętności/barwy analizowanej próbki

Blank sample – sposób przygotowania ślepej próby (korekta ustawienia zera)

Analysis specification **Sulfate** Edition: 3/94



Sulfate (SO₄)



Model **14791**

Reagent set

Order reference	WTW - o.-no. 250 449 for model 14791.
Safety Indications	See label(s).
Method	Determination of sulfate with barium iodate and tannin in weakly acidic aqueous-organic medium.
Applicability:	For drinking water and wastewater.
Interferences:	Strongly acidic or strongly alkaline sample solutions.
Action:	Adjust to pH 5-10 with hydrochloric acid or sodium hydroxide solution.
Process variation coefficient:	< 5 %.
Storage	At 5 °C to 25 °C (Observe expiry date on the label).
Conservation of the sample material	○ Perform determination immediately after sampling.

Meas. range	Sample	Cuvette	Meas. range	Factor
Standard:	2.5 ml	10 mm	25 - 300 mg/l SO ₄	MPM 1500/1000 0238

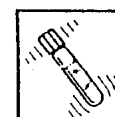
Procedure



Fill 2.5 (5) ml sample solution into an empty vial (vials RK 14: WTW - o.-no. 250 620)



+ 2 (4) drops of reagent SO₄-1A



Mix



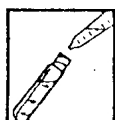
+ 1 (2) green microspoonful(s) of reagent SO₄-2A



Mix



Temper 5 minutes at 40 °C in water bath, shake occasionally several times



+ 2.5 (5) ml of reagent SO₄-3A



Mix



Filter the total meas. solution with round filter into an empty vial; if the solution is still turbid, filter again with the same round filter

Edition: 3/94

Sulfate

Analysis specification



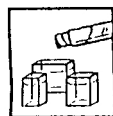
+ 4 (8) drops of reagent SO₄-4A



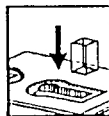
Mix



Temper 7 minutes at 40°C in water bath



Fill into a cuvette

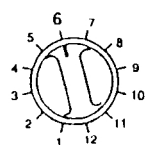


Measure (s.b.)

Measurement

MPM 2010/3000

MPM 1500/1000

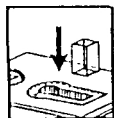


Select filter position 6.

t men. mg/L
 sample SO₄
 14791 300

Select method 14791.

Zero adjust not required!



Insert cuvette with sample solution.

t men. 139
 sample mg/L
 SO₄

Meas. value in clear text in the display (Example).

valid from software form:
 MPM 3000: Version A resp. 1.0 (25.8.92)
 MPM 2010: Version E (2.4.93)



Filter IL 520 into filter compartment. Lettering shows to the user.



Zero adjust: Insert cuvette with blank sample into cuvette compartment. Press key N.



Enter Factor (refer to meas. range).

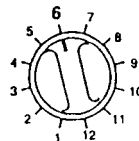


Meas. sample: Insert cuvette with meas. sample into cuvette compartment. Press key M, concentration value in mg/l is displayed.

Table of measuring range



Model 14791



Filter position 6

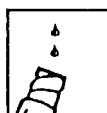
Sample	Cuvette	Meas. range	Factor MPM 1500/1000
2.5 ml	14 mm	18 - 214 mg/l SO ₄	0170
2.5 ml	10 mm	25 - 300 mg/l SO ₄	0238
2.5 ml	20 mm	13 - 150 mg/l SO ₄	0119
5 ml	50 mm	5.0 - 60.0 mg/l SO ₄	047.6

Sample blank solution

necessary in case of coloured or turbid samples only



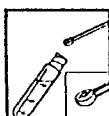
Fill 2.5 (5) ml sample solution into an empty vial (vials RK 14: WTW - o.-no. 250 620)



+ 2 (4) drops of reagent SO₄-1A



Mix



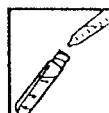
+ 1 (2) green microspoonful(s) of reagent SO₄-2A



Mix



Temper 5 minutes at 40°C in water bath, shake occasionally several times



+ 2.5 (5) ml of reagent SO₄-3A



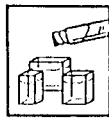
Mix



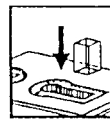
Filter the total meas. solution with round filter into an empty vial; if the solution is still turbid, filter again with the same round filter



Temper 7 minutes at 40°C in water bath



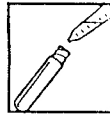
Fill into a cuvette



Measure
(refer to operation manual of the instrument)

Blank sample

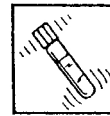
for photometers MPM 1500/1000 (zero adjust)



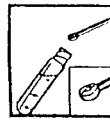
Fill 2.5 (5) ml distilled water into an empty vial (vials RK 14; WTW - o.-no. 250 620)



+ 2 (4) drops of reagent SO₄-1A



Mix



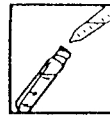
+ 1 (2) green microspoonful(s) of reagent SO₄-2A



Mix



Temper 5 minutes at 40°C in water bath, shake occasionally several times



+ 2.5 (5) ml of reagent SO₄-3A



Mix



Filter the total meas. solution with round filter into an empty vial; if the solution is still turbid, filter again with the same round filter



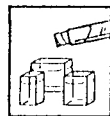
+ 4 (8) drops of reagent SO₄-4A



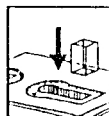
Mix



Temper 7 minutes at 40°C in water bath




Fill into a cuvette



Measure (s.a.)

Procedura oznaczania żelaza (test 14761) podana w sposób graficzny:



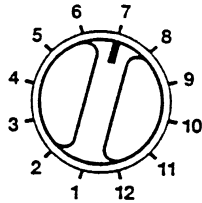
Iron

divalent and trivalent

14761

Fe

Filter	Measuring range	Cell
7	0.20 – 5.00 mg/l Fe	10 mm
7	0.10 – 2.50 mg/l Fe	20 mm
7	0.04 – 1.00 mg/l Fe	50 mm




Set filter position at 7.

† menu


☒ sample

‡ 14 761

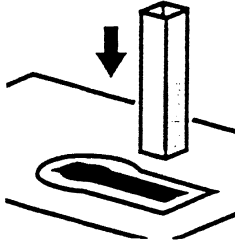
mg/L
Fe



Pipette 10 ml sample into a test tube with screw cap.



Add 5 drops of Fe-AN and mix.



Transfer to cell. Insert the cell.
Reaction time of 3 minutes begins.

† menu

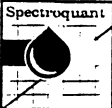
☒ sample

0.17

mg/L
Fe

The measured value appears in the display when the timer has beeped.

Procedura oznaczania wapnia (test 14815) podana w sposób graficzny:

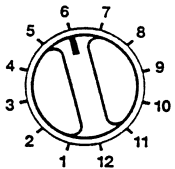


Calcium

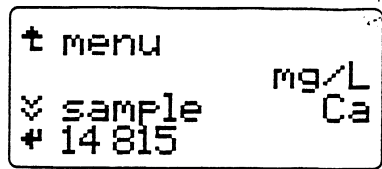
14815




Ca


Filter	Measuring range	Cell
6	5 - 160 mg/l Ca	20 mm
6	2.0 - 64.0 mg/l Ca	50 mm




Set filter position at 6.




Press the  key.
Select method with .
Press the  key.




Pipette 0.1 ml sample into a test tube with screw cap.



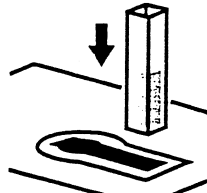
Add 5 ml of Ca-1A and mix.



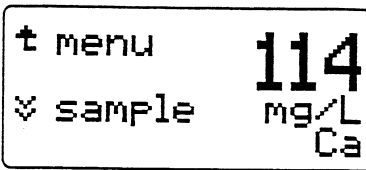
Add 4 drops of Ca-2A and mix.



Add 4 drops of Ca-3A and mix.



Transfer to cell. Insert the cell. Reaction time of 8 minutes begins.



The measured value appears in the display when the timer has beeped.

Wykonanie poszczególnych oznaczeń wymaga odpowiedniego ustawienia wybranych parametrów na fotometrze. Podstawowe czynności związane z obsługą fotometru przedstawione są w załączniku (Zał. 4).

Uzyskane wyniki analiz:

Parametr	Jednostka	Woda		Metoda oznaczenia	
		kranowa	przefiltrowana	Aparat	Metodyka
Odczyn					
Przewodnictwo					
Siarczany					
Azotyny					
Azotany					
Fosforany					
Glin					
Żelazo					
Chlor wolny					
Wapń					

Wartości normatywne dla wody pitnej:

Parametr	Jednostka	Wartość
Odczyn		
Przewodnictwo		
Siarczany		
Azotyny		
Azotany		
Fosforany		
Glin		
Żelazo		
Chlor wolny		
Wapń		

Opracowanie wyników

Opracowanie wyników polega na:

- czytelnym, tabelarycznym zebraniu uzyskanych wyników oznaczeń z podaniem metody oznaczania i typu użytego aparatu
- przedstawieniu wykonywanych przeliczeń stężeń (jeśli były wykonywane)

We wnioskach należy:

- porównać, w zakresie każdego z uzyskanych wyników, jakość badanej wody kranowej i przefiltrowanej z wymaganiami określonymi dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Zał. 6)
- określić efekty, w zakresie każdego z uzyskanych wyników, uzyskane w wyniku filtracji wody
- zamieścić komentarz dotyczący jakości wody kranowej i przefiltrowanej
- zamieścić komentarz dotyczący efektów filtracji

Przykładowe zadania:

W kolbie miarowej o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$ umieszczono $0,15 \text{ g}$ ortofosforanu wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kolbę uzupełniono do kreski wodą redestylowaną i wymieszano. ***Ile wynosi zawartość wapnia i fosforu (wyrażonego w $\text{mg P}_2\text{O}_5/\text{dm}^3$) w tak przygotowanym roztworze?***

Odp.: Stężenie wapnia $116,1 \text{ mg Ca}/\text{dm}^3$
 Stężenie fosforu $137,4 \text{ mg P}_2\text{O}_5/\text{dm}^3$

Do zestawu odczynników służącego do oznaczania azotu amonowego dołączono, między innymi, następującą informację:

Kuweta	Zakres pomiarowy [mg N/dm ³]	
	od	do
10 mm	2,5	40
14 mm	1,8	28,6
20 mm	1,25	20
50 mm	0,5	8

W celu wykonania analizy kontrolnej w 250 ml wody destylowanej rozpuszczono 10 mg azotanu amonu (NH₄NO₃).

Jaka jest zawartość azotu amonowego w tak przygotowanym roztworze?

Jaka jest zawartość azotu azotanowego w tak przygotowanym roztworze?

Którą z kuwet należy użyć do wykonania analizy zawartości azotu amonowego w tak przygotowanym roztworze?

Napowietrzanie wody

Tlen znajduje się w wodzie naturalnej w postaci rozpuszczonej. Jego obecność jest jednym z podstawowych warunków istnienia większości organizmów żywych w zbiornikach wodnych.

Na zawartość tlenu w wodzie wpływają dwie grupy procesów: jedne wzbogacają wodę w tlen, drugie zmniejszają jego zawartość. Do pierwszych zaliczamy: pochłanianie tlenu z atmosfery oraz wydzielanie tlenu przez rośliny wodne podczas procesu fotosyntezy.

Wzbogacanie wody w tlen z atmosfery zachodzi w przypadku jej niecałkowitego nasycenia, tzn. wtedy, gdy zawartość tlenu rozpuszczonego jest mniejsza, niż mogłaby być przy danej temperaturze i ciśnieniu. Proces ten może zachodzić tylko w powierzchniowych partiach wody, natomiast w głębsze partie jest on przekazywany drogą falowania, konwekcji itp.

Wydzielenie tlenu w wyniku fotosyntezy następuje jednocześnie z asymilacją CO₂ przez rośliny wodne. Proces ten przebiega tym silniej, im bardziej optymalna jest temperatura wody, intensywność nasłonecznienia oraz ilość substancji odżywczych i może się odbywać nie tylko na powierzchni zbiorników wodnych, ale również na różnych głębokościach, w zależności od przezroczystości wody, dostatecznego przenikania promieni słonecznych itp.

Do czynników zmniejszających zawartość tlenu rozpuszczonego zalicza się różne procesy związane z jego zużywaniem do utleniania substancji organicznych (oddychanie organizmów, biodegradacja, fermentacja i inne). Procesy te - w odróżnieniu od fotosyntezy – zachodzą w zbiornikach wodnych bez przerwy, a intensywność ich jest uzależniona od temperatury. Jednocześnie zmniejszenie zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie może odbywać się w skutek jego wydzielania do atmosfery, co obserwuje się w przypadku, gdy woda przy danej temperaturze i ciśnieniu jest przesycona tlenem.

Stosunek natężenia obu grup procesów decyduje o zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie, przy czym dąży on zawsze do osiągnięcia wartości równowagowej, tj. takiej, przy której w danej temperaturze i ciśnieniu, woda byłaby nasycona tlenem.

Ze względu na to, że zawartość rozpuszczonego tlenu zależy od wielu parametrów, takich jak temperatura, stopień zanieczyszczenia i inne oraz, że zawartość rozpuszczonego tlenu nie określa stopnia nasycenia wody w ustalonych warunkach, parametr ten podaje się również w procentach nasycenia wody tlenem w danej temperaturze (stopień nasycenia lub względne stężenie tlenu) i oblicza się jako stosunek zawartości tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie, do maksymalnej ilości tlenu w wodzie destylowanej (w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu 760 mm Hg), według wzoru:

$$x = \frac{a \cdot 760 \cdot 100}{b \cdot B} \quad [\%]$$

gdzie:

a – zawartość rozpuszczonego tlenu w badanej wodzie [mg O₂/dm³],

b – maksymalna ilość tlenu w 1dm³ wody destylowanej o temperaturze wody badanej, potrzebna do nasycenia wody tlenem przy zetknięciu się z wolnym powietrzem przy ciśnieniu 760 mm Hg; wartość tę odczytuje się z tablic,

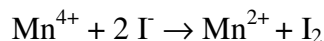
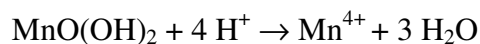
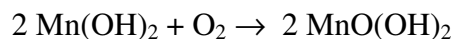
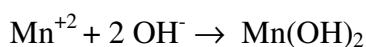
B – ciśnienie barometryczne w mm Hg.

Stopień nasycenia (wyrażany w procentach) jest jednym z podstawowych wskaźników jakości wód powierzchniowych, gdyż w wodach tych część tlenu zużywa się na procesy biochemiczne. Ubytek tlenu jest tym większy, im większy jest stopień zanieczyszczenia substancjami organicznymi. Dla wód powierzchniowych czystych, stopień nasycenia wody tlenem może wynosić nawet ponad 100% (woda przesycona tlenem), dla wód powierzchniowych o niewielkim zanieczyszczeniu waha się w granicach 80-95%. W wodach o wyraźnym zanieczyszczeniu stopień nasycenia maleje nawet do 40%. Jeżeli nasycenie wody tlenem spada poniżej 30%, następuje zjawisko śnięcia ryb, a przy spadku do zera przeważają procesy beztlenowe (anaerobowe). Tego typu maksymalny deficyt tlenu może być spowodowany odprowadzaniem do rzeki ładunku substancji organicznych, przekraczających zdolność samooczyszczania się wód danego odbiornika.

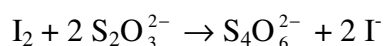
Niezależnie od udziału w procesach samooczyszczania, tlen działa korodująca na metale, a obecność agresywnego dwutlenku węgla zwiększa intensywność tego procesu.

Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą Winklera (zasada oznaczenia - Zał. 5)

Tlen rozpuszczony w wodzie w roztworze alkalicznym utlenia wodorotlenek manganowy (Mn²⁺) do związków manganu czterowartościowego (Mn⁴⁺), które po zakwaszeniu próbki utleniają dodany jodek do wolnego jodu. Ilość wydzielonego wolnego jodu jest równa (w znaczeniu ilości gramorównoważników) ilości rozpuszczonego w wodzie tlenu:



Wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem sodowym w obecności skrobi:



Wykonanie ćwiczenia

Pobieranie próbek wody do oznaczania tlenu rozpuszczonego

Próbki wody do oznaczania tlenu należy pobrać w ten sposób, aby minimalizować kontakt wody z powietrzem atmosferycznym. Próbki do oznaczania tlenu należy pobierać do butelek o pojemności około 100 cm³, z korkami na szlif, które umożliwiają zamknięcie butelki bez pęcherzyka powietrza.

Próbki pobieramy z komory napowietrzania przed napowietrzaniem (dwie) oraz w trakcie napowietrzania (po dwie z każdego czasu). Przed przystąpieniem do poboru próbek należy zmierzyć temperaturę wody. Podczas napowietrzania, próbki pobierać po upływie czasu określonego w tabeli 2., mierzonego od momentu rozpoczęcia napowietrzania. Napowietrzanie należy prowadzić przez 40 minut.

Odczynniki i roztwory

- alkaliczny roztwór jodku potasowego
- świeżo przygotowany 10% r-r jodku potasowego
- r-r siarczanu manganu (MnSO₄)
- rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego 1: 10 (1 część kwasu + 9 części wody)
- skrobia, roztwór 0,5%
- mianowany r-r dwuchromianu potasowego 0,025n
- r-r tiosiarczanu sodowego ~0,0125n

W celu sprawdzenia stężenia (wykonać dwukrotnie) przygotowanego r-ru tiosiarczanu przenieść do kolby stożkowej o pojemności ~300 cm³, 20 cm³ 10% r-ru jodku potasowego, następnie dodać 10 cm³ rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego i odmierzyć dokładnie 10 cm³ 0,025n roztworu dwuchromianu potasowego. Zawartość kolby wymieszać i pozostawić na 5 minut w ciemnym miejscu (np. zamkniętej szafce laboratoryjnej). Po upływie tego czasu dodać do kolby 200 cm³ wody redestylowanej i miareczkować ~0,0125n tiosiarczanem sodu, dodając pod koniec miareczkowania (przy barwie jasno żółtej) ~2 cm³ skrobi (dwie objętości wkraplacza).

Miano ~0,0125n roztworu tiosiarczanu sodowego (n) obliczyć wg wzoru:

$$n = \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,025$$

w którym:

V₁ – objętość 0,025 roztworu dwuchromianu potasowego użyta do oznaczenia [cm³]

V₂ - objętość ~0,0125 roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania [cm³]

Wykonanie oznaczeń zawartości tlenu rozpuszczonego w próbkach

Należy wykonać po dwa oznaczenia dla każdego czasu pobrania próbek. W przypadku niezgodności uzyskanych wyników wykonać dodatkowo trzecie oznaczenie.

Do kolby z pobranymi próbkami wody dodać, wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię wody, 1 cm³ roztworu siarczanu manganowego i 1 cm³ alkalicznego roztworu jodku potasowego. Kolbę zamknąć szczelnie korkiem tak, aby pod nim nie powstał pęcherzyk powietrza (przy zamykaniu kolby część próbki wypływa na zewnątrz). Zawartość kolby dokładnie wymieszać, wstrząsając ją przez 30-50 sekund, pozostawić w ciemnym miejscu (np. zamknięta szafka) aż do opadnięcia zawiesiny na dno, następnie dodać 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego, wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię cieczy, kolbę zamknąć korkiem i dobrze wymieszać do rozpuszczenia się osadu. Z próbki tej odmierzyć do kolby stożkowej o pojemności około 250 cm³, 50 cm³ roztworu i miareczkować ~0,0125n tiosiarczanem sodowym, dodając pod koniec miareczkowania 1 cm³ skrobi. Wolny jod występujący w próbce nadaje jej kolor żółto brązowy. Odmiareczkowanie części jodu zmniejsza intensywność zabarwienia. Po osiągnięciu barwy jasno żółtej (okolica końcowego punktu miareczkowania) do próbki należy dodać ~1 cm³ skrobi (jedna objętość wkraplacza). Po dodaniu roztworu skrobi roztwór należy miareczkować do odbarwienia.

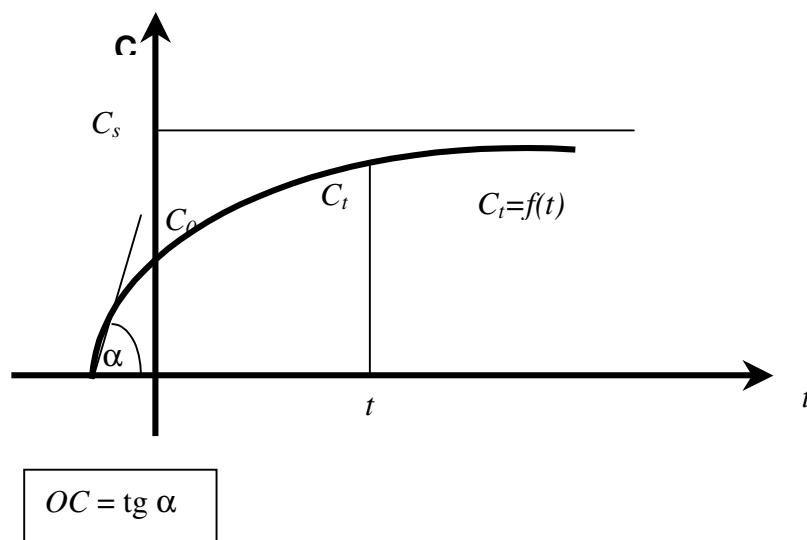
Powtórnego pojawienia się zabarwienia po 5 minutach od chwili zakończenia miareczkowania nie bierze się pod uwagę.

Zawartość tlenu rozpuszczonego obliczyć przyjmując, że ilości gramorównoważników zużytego w czasie miareczkowania tiosiarczanu sodu odpowiadają ilości gramorównoważników tlenu rozpuszczonego w oznaczanej próbce.

Obliczenia parametru OC

Na podstawie wykonanych pomiarów należy obliczyć zdolność wprowadzania tlenu do cieczy *OC* (*Oxygen Capacity*), która jest szybkością natleniania cieczy przy pełnym deficycie tlenowym.

Przyjmując, że stężenie tlenu w próbce wody jest wykładniczą funkcją czasu napowietrzania, można określić algorytm obliczeń wartości *OC*, zależnej od uzyskanych wyników pomiarów stężenia tlenu rozpuszczonego po różnych czasach napowietrzania.



Stosowane oznaczenia:

C_0 – początkowe stężenie tlenu [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

C_s – stężenie tlenu w wodzie w stanie nasycenia w temperaturze pomiaru [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

$C_s^{283\text{ K}}$ – stężenie tlenu w wodzie w stanie nasycenia w temperaturze 283 K [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

t – czas napowietrzania

C_t – stężenie tlenu w wodzie po czasie t [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$ – współczynnik przeliczeniowy stałej dyfuzji tlenu w zależności od temperatury (T) oznaczania na temperaturę 283 K

Funkcja określająca zależność stężenia tlenu rozpuszczonego od czasu napowietrzania musi spełniać następujące warunki początkowe:

dla $t = 0$ $C_t = C_0$

dla $t = \infty$ $C_t = C_s$

Wykładniczą funkcją spełniającą te warunki jest funkcja:

$$C_t = f(t) = C_s \left(1 - \frac{C_s - C_0}{C_s} e^{-bt} \right)$$

OC jest szybkością natleniania przy pełnym deficycie tlenowym czyli wartością pierwszej pochodnej funkcji C_t w punkcie, dla którego $C_t=0$.

$$\left. \frac{dc_t}{dt} \right|_{c_t=0} = b(C_s - C_0)e^{-bt}$$

„Przesunięcie czasu”, dla którego stężenie C_t przyjmuje wartość zerową można obliczyć podstawiając do równania funkcji $C_t=0$:

$$0 = C_s \left(1 - \frac{C_s - C_0}{C_s} e^{-bt} \right)$$

$$t = -\frac{1}{b} \ln \frac{C_s}{C_s - C_0}$$

Wartość pierwszej pochodnej funkcji w punkcie $t = -\frac{1}{b} \ln \frac{C_s}{C_s - C_0}$ Jest szukaną wartością OC .

$$\left. \frac{dc_t}{dt} \right|_{t = -\frac{1}{b} \ln \frac{C_s}{C_s - C_0}} = b(C_s - C_0) e^{\ln \frac{C_s}{C_s - C_0}} = bC_s$$

$$OC = bC_s$$

Wartość współczynnika b możliwa jest do obliczenia na podstawie znajomości kształtu funkcji $C_t=f(t)$ i dokonanych pomiarów zmian stężenia tlenu rozpuszczonego w czasie:

$$C_t = f(t) = C_s \left(1 - \frac{C_s - C_0}{C_s} e^{-bt} \right)$$

$$\ln \frac{C_s - C_t}{C_s - C_0} = -bt$$

Równanie można zlinearyzować wprowadzając zmienną pomocniczą Y :

$$Y = \ln \frac{C_s - C_t}{C_s - C_0}$$

W tak wprowadzonym układzie współrzędnych (t , Y) równanie przybiera postać linii prostej

$$Y = -bt,$$

a obliczenie wartości współczynnika b możliwe jest przez aproksymację wyników doświadczalnych np. metodą najmniejszych kwadratów (dla funkcji liniowej typu $y=Ax+b$ wykorzystując popularne programy statystyczne lub Excel).

Przy określaniu wartości OC przyjmuje się standardowe warunki temperatury i ciśnienia $t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$, uwzględniając współczynnik przeliczeniowy stałej dyfuzji tlenu z temperatury prowadzenia pomiarów na temperaturę 283 K .

$$OC = b * \sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}} * C_s^{283K}$$

Literatura:

1. Lipiński K. i inni: „Ćwiczenia laboratoryjne z oczyszczania wód i ścieków – wód użytkowych” (skrypt PS)
2. Dojlido J.R., „Chemia wód powierzchniowych”

Zagadnienia do zaliczenia

1. Oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego
2. Rozpuszczalność tlenu w wodzie
3. Zawartość tlenu w wodach rzek i jezior
4. Oznaczanie zdolności wprowadzania tlenu do wody
5. Sposoby napowietrzania
6. Rola tlenu w procesach oczyszczania i samooczyszczania wód (obieg tlenu w wodach)
7. Obliczenia w zakresie wykorzystywanym do opracowania wyników

Opracowanie wyników pomiarów polega na:

1. Obliczeniu stężeń tlenu rozpuszczonego C_0 i kolejnych C_t .
2. Wykreśleniu zależności $C_t = f(t)$, analizie i eliminacji błędów.
3. Określeniu wartości C_s^{283K} , C_s i $\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$.
4. Obliczeniu wartości zmiennej pomocniczej Y dla kolejnych czasów t .
5. Wykreśleniu zależności $Y=f(t)$, analizie i eliminacji błędów.
6. Obliczeniu, metodą najmniejszych kwadratów wartości współczynnika b .
7. Obliczeniu wartości OC dla warunków standardowych.
8. Opracowaniu wniosków, komentarzy i spostrzeżeń.

Obliczenie stężenia tlenu rozpuszczonego – przykład.

Do zmiareczkowania próbki o objętości 50 cm^3 zużyto $2,1 \text{ cm}^3$ $0,023 \text{ n}$ r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1 gramorównoważnik (val) O_2 to 8 g. 1 miligramorównoważnik (mval) O_2 to 8 mg.
Stężenie normalne roztworu (n) podawane jest w val/dm³.

1 dm^3 $0,023 \text{ n}$ r-ru zawiera $0,023$ vala substancji rozpuszczonej.
 1 cm^3 $0,023 \text{ n}$ r-ru zawiera $0,023$ mvala substancji rozpuszczonej.

1 cm^3 - $0,023$ mval
 $2,1 \text{ cm}^3$ - x mval $x = 0,0483$ mval

$2,1 \text{ cm}^3$ $0,023 \text{ n}$ r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zawiera $0,0483$ mval $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tyle samo tlenu musi być zawarte w 50 cm^3 miareczkowanej próbki.

50 cm^3 - $0,0483$ mval O_2
 1000 cm^3 - x mval O_2 $x = 0,966$ mval O_2

1 mval O_2 - 8 mg O_2
 $0,966$ mval O_2 - x mg O_2 $x = 7,73$ mg O_2

1000 cm^3 (1 dm^3) badanej próbki zawiera $7,73$ mg O_2 . Stężenie tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie wynosi $C = 7,73 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Zawartość tlenu w wodzie w stanie nasycenia w zależności od temperatury

Temp. [K]	C _s [mg O ₂ /dm ³]	Temp. [K]	C _s [mg O ₂ /dm ³]	Temp. [K]	C _s [mg O ₂ /dm ³]
273	14,62	284	11,00	295	8,83
274	14,23	285	10,83	296	8,68
275	13,84	286	10,60	297	8,53
276	13,48	287	10,37	298	8,38
277	13,13	288	10,15	299	8,22
278	12,80	289	9,95	300	7,92
279	12,48	290	9,74	301	7,77
280	12,17	291	9,54	302	7,63
281	11,87	292	9,35	303	7,49
282	11,59	293	9,17		
283	11,25	294	8,99		

Zależność współczynnika $\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$ od temperatury

Temp. [K]	$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$	Temp. [K]	$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$
281	1,038	290	0,879
282	1,019	291	0,861
283	1,000	292	0,845
284	0,982	293	0,830
285	0,964	294	0,815
286	0,946	295	0,799
287	0,928	296	0,784
288	0,911	297	0,770
289	0,895		

Tab.1.

Stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [val/dm ³]		C_s [mg O ₂ /dm ³]	
Objętość miareczkowanych próbek wody [ml]		$C_s^{283 K}$ [mg O ₂ /dm ³]	
Temperatura wody [K]		$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$	

Tab.2.

Lp.	t [min]	a [cm ³]			C [mg O ₂ /dm ³]
		1	2	średnio	
1	0				
2	5				
3	10				
4	15				
5	20				
6	25				
7	30				
8	40				

a – objętość r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta do miareczkowania próbki.

Tab.3.

Lp.	t [min]	$Y = \ln \frac{C_s - C_t}{C_s - C_0}$
1	0	
2	5	
3	10	
4	15	
5	20	
6	25	
7	30	
8	40	
b* =		OC* =

* Należy określić jednostki

Kontrola poprawności uzyskanych wyników

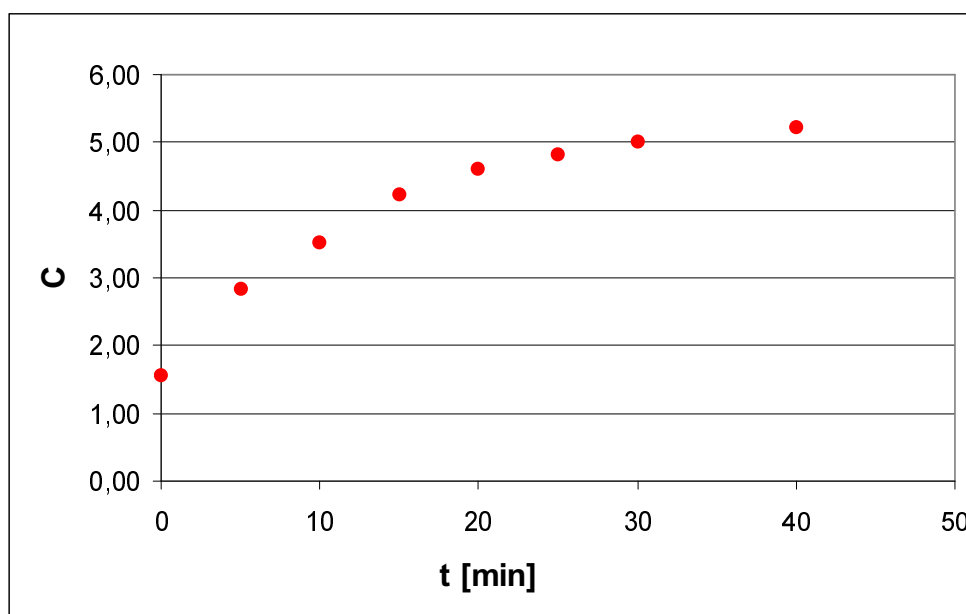
Po wykonanych pomiarach należy ustalić wartości wymienionych poniżej wielkości mierzonych (zielone pola):

t min [min]	V Na ₂ S ₂ O ₃	
	1	2
0		
5		
10		
15		
20		
25		
30		
40		

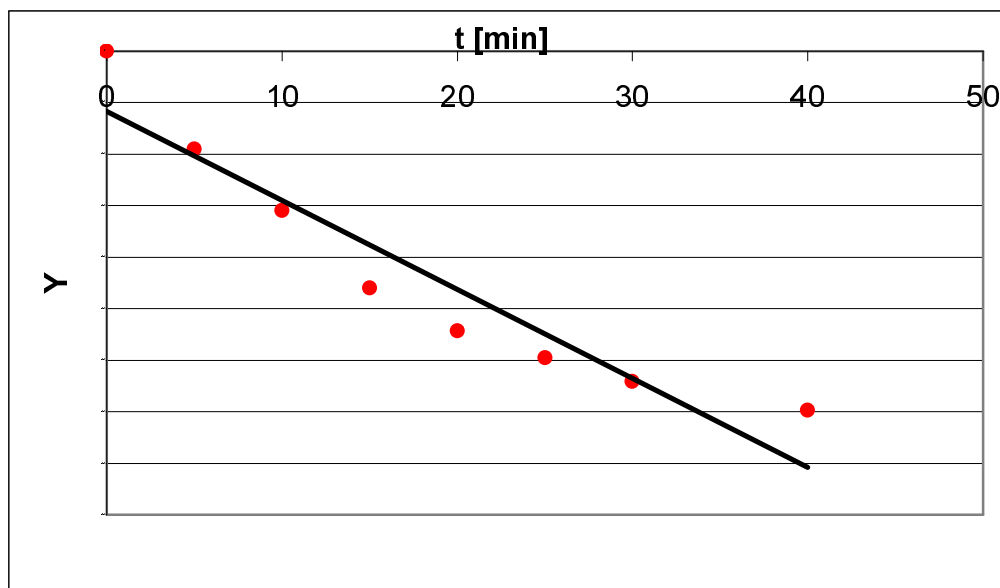
Obj. Próbek		ml
Obj. r-ru dwuchr. potasu użyta przy oznaczaniu miana r-ru tiosiarcz. sodu		ml
Obj. r-ru tiosiarcz. sodu zużyta przy oznaczaniu jego miana		ml
C _s ^t		mg/l
C _s ²⁸³		mg/l

$$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_t}} = \text{[zielone pole]}$$

Po wprowadzeniu danych, na ekranie monitora, można ocenić poprawność uzyskanych wyników na podstawie dwóch zależności: C=f(t) (zależność niemalejąca - stężenie tlenu rozpuszczonego rośnie czasie napowietrzania lub ustala się na poziomie nasycenia)



$Y=f(t)$ – punkty powinny układać się na prostej



Przykładowe zadania:

Wodę odtlenioną (o zawartości tlenu rozpuszczonego = $0,3 \text{ mg/dm}^3$) napowietrzano w czasie 2 min ($t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$). Po tym czasie pobrano próbkę wody i oznaczono w niej zawartość tlenu rozpuszczonego.

Wykonując oznaczenie metodą Winklera zebrano następujące informacje:

- podczas oznaczenia stężenia r-ru tiosiarczanu sodu, do zmiareczkowania próbki zawierającej 0,25 mvala dwuchromianu potasowego, zużyto 18 ml r-ru tiosiarczanu sodu
- do zmiareczkowania pobranej próbki wody, o objętości 100 ml, zużyto 2,0 ml r-ru tiosiarczanu sodu

Jakie jest stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie po podanym czasie napowietrzania? Zakładając, że w podanym czasie napowietrzana można przyjąć stałą szybkość natleniania, oszacuj wartość parametru OC.

Odp.:

Stężenie roztworu tiosiarczanu sodu wynosi $0,0139 \text{ val/dm}^3$

Stężenie tlenu w próbce po napowietrzeniu wynosi $2,22 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$

Zdolność napowietrzania OC jest szybkością natleniania przy pełnym deficycie tlenowych przy temperaturze i ciśnieniu wynoszącym $t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$.

Ponieważ natlenianie odbywało się przy $t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$ i miało miejsce przy prawie pełnym deficycie tlenowym ($0,3 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$) można przyjąć, że wartość OC będzie odpowiadała zmierzonej wartości szybkości natleniania. W czasie 2 minut stężenie tlenu w wodzie wzrosło o $2,22 - 0,3 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 = 1,92 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, szybkość natleniania wynosi więc $1,92 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 / 2 \text{ min} = 0,96 \text{ mgO}_2/(\text{dm}^3 \text{ min})$ i jest to zarazem oszacowana wartość OC.

Filtracja (klarowanie) wody na filtrze piaskowym

Prędkość i opór filtracji na złożach piaskowych drobno i gruboziarnistych

Podczas filtracji woda przepływa w określonym kierunku i z odpowiednią prędkością przez złożo filtracyjne, które stanowi materiał porowaty.

Określenie rzeczywistej prędkości przepływu oraz długości drogi jest niemożliwe. W praktyce przyjmuje się uproszczoną wartość prędkości filtracji równą ilorazowi objętości przepływającej wody w czasie do całkowitego przekroju złoża filtracyjnego, natomiast długość drogi przyjmuje się równą wysokości złoża. Wartości te są mniejsze niż rzeczywista prędkość oraz długość drogi przepływającej wody. Podczas przepływu wody przez złożo filtracyjne zawiłymi drogami o nieregularnych kształtach i zmiennych przekrojach usuwane są cząstki o znacznie mniejszych wymiarach niż pory, co dowodzi iż w zatrzymywaniu zanieczyszczeń w złożu filtracyjnym współuczestniczy wiele zjawisk. Należą do nich przede wszystkim: cedzenie, sedymentacja, flokulacja, kohezja, adhezja i dyfuzja, stanowiące o mechanizmie transportu cząstek do ziaren złoża, oraz adsorpcja i oddziaływanie elektrostatyczne, decydujące o mechanizmie przyciągania.

Podczas cedzenia zatrzymywane są głównie cząstki o wymiarach większych od średnicy porów. Przyjmuje się, że mechanizm cedzenia odgrywa dominującą rolę w usuwaniu cząstek stałych, jeżeli spełniony jest warunek:

$$\frac{d_{cz}}{d_z} > 0,2$$

gdzie: d_{cz} - średnica cząstki,

d_z - średnica ziarna złoża filtracyjnego

lub jeżeli stężenie zawiesin w oczyszczanej wodzie jest bardzo duże i ma miejsce ich zagęszczanie na powierzchni ziaren złoża filtracyjnego, powodujące równoczesne zmniejszenie porowatości złoża oraz szybki przyrost strat ciśnienia hydraulicznego.

Dla potrzeb technologicznych i projektowych ważna jest znajomość obniżki ciśnienia w początkowym momencie prowadzenia filtracji. Wielkość ta jest niezbędna w celu dobrania armatury filtra oraz dla określenia czasu trwania cyklu filtracyjnego.

Spadek ciśnienia spowodowany oporem ośrodka porowatego (np. piasku) można obliczyć z empirycznego wzoru Leva:

$$\Delta p = \frac{\varphi^{(3-\alpha)} \cdot (1-\varepsilon)^{(3-\alpha)}}{2 \cdot g \cdot d_e \cdot \varepsilon^3} H \cdot v^2 \cdot \lambda_f \quad (1)$$

gdzie:

Δp	-	spadek ciśnienia na złożu filtracyjnym	[m H ₂ O]
ε	-	porowatość złoża	
H	-	wysokość złoża	[m]
v	-	prędkość filtracji	[m/s]
d_e	-	efektywna średnica ziaren	[m]
g	-	przyspieszenie ziemskie	[m/s ²]
α	-	współczynnik zależny od liczby Reynolds'a	
φ	-	współczynnik kształtu ziaren	

Filtracja wody przez złoża ziarniste ma charakter ruchu laminarnego, przy którym liczba Reynolds'a $Re_f < 10$. Dla takiego przypadku $\alpha = 1$. Ruch burzliwy wystąpiłby dopiero przy $Re_f > 300$.

Bezwymiarowy współczynnik oporu filtracji λ_f jest funkcją liczby Reynolds'a Re_f . Wartość λ_f opisuje zależność (2):

$$\lambda_f = \frac{A}{Re_f^m} \quad (2)$$

gdzie:

A i m - stałe wyznaczone doświadczalnie

$$Re_f = \frac{v \cdot d_e \cdot \rho_w}{\mu_w \cdot \varphi \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3)$$

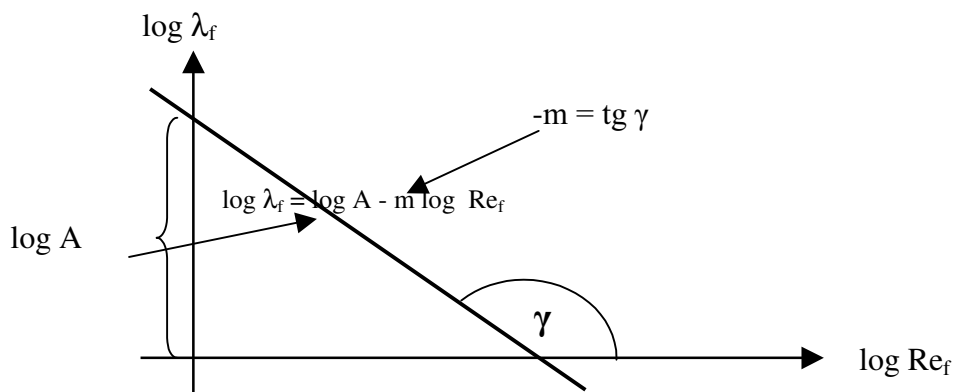
gdzie:

μ_w - lepkość dynamiczna wody [kg/m s]
 ρ_w - gęstość wody [kg/m³]

Równanie (2) po przedstawieniu w układzie współrzędnych $\log \lambda_f$; $\log Re_f$ linearyzuje się:

$$\log \lambda_f = \log A - m \log Re_f$$

po wykonaniu n pomiarów λ_f i obliczeniu dla każdego z pomiarów Re_f możliwe jest określenie metodą najmniejszych kwadratów wartości współczynników A i m .



Rys. 1. Zależność współczynnika oporu filtracji od liczby Reynolds'a

Współczynnik kształtu ziaren ϕ określa stosunek powierzchni ziarna do powierzchni kuli o równoważnej objętości. Wartości współczynnika kształtu dla różnych materiałów filtracyjnych podana jest w tabeli:

Materiał filtracyjny	ϕ
Piasek:	
- kulisty (teoretycznie)	1,0
- rzeczny o ziarnach zaokrąglonych	1,2
- rzeczny o ziarnach kanciastych	1,5 – 1,7
Antracyt	1,6 – 2,5

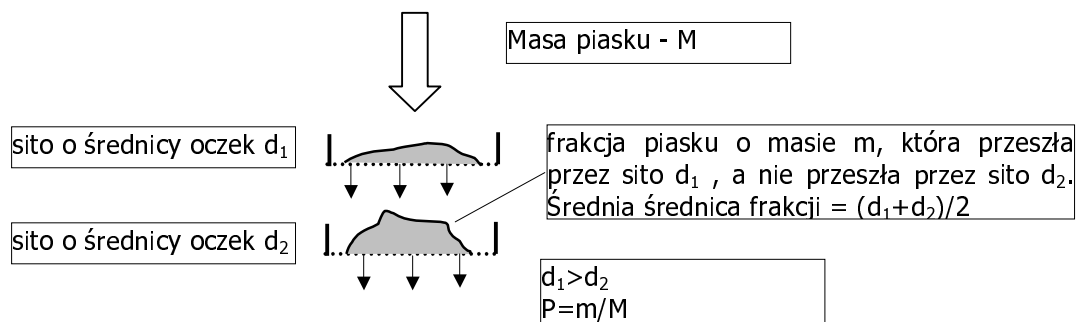
Efektywna średnica d_e ziaren wyznaczana jest na podstawie danych analizy sitowej:

$$\frac{1}{d_e} = \sum_{i=1}^{i=k} \frac{P_i}{d_i} \quad (4)$$

gdzie:

P_i - udział wagowy ziaren frakcji i o średniej średnicy d_i

d_i - średnia arytmetyczna z najmniejszej i największej średnicy ziaren frakcji i (średnia wymiaru oczek dwóch sąsiadujących sit)



Literatura:

1. Heidrich Z. i inni: "Urządzenia do uzdatniania wody. Zasady projektowania i przykłady obliczeń"
2. Lipiński K. i inni: „Ćwiczenia laboratoryjne z oczyszczania wód i ścieków – wód użytkowych” (skrypt PS)
3. Kowal A.L., Świdzka-Bróz M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998

Zagadnienia do zaliczenia:

1. Klasyfikacja i charakterystyka filtrów i materiałów filtracyjnych.
2. Analiza sitowa.
3. Hydraulika filtracji.
4. Obliczenia w zakresie wykorzystywanym do opracowania wyników

Cel i zakres ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest obliczenie rzeczywistego współczynnika oporu filtracji λ_f i na tej podstawie określenie wartości współczynników A i m dla otwartych filtrów pospiesznych o złożu piaskowym. Do obliczeń wartości λ_f wykorzystywane będzie równanie Leva (1). W tym celu należy przeprowadzić pomiary spadku ciśnienia na złożu filtracyjnym przy różnych prędkościach przepływu wody. Do obliczeń potrzebne są dodatkowo następujące dane: porowatość złoża i średnica zastępcza ziaren, które należy określić w ramach ćwiczenia.

Pozostałe dane konieczne do obliczeń należy odczytać z tablic. Przez złożo należy przepuszczać wodę wodociągową. Pomiary oporu filtracji należy przeprowadzić na dwóch kolumnach filtracyjnych wypełnionych piaskiem o różnych uziarnieniach. Pozwoli to na ustalenie wpływu uziarnienia i porowatości piasku na mierzone wartości.

Przygotowanie ćwiczenia:

Aparatura

- instalacje do filtrowania wody. Do przeprowadzenia ćwiczenia wykorzystywane są dwa takie same zestawy instalacji filtracyjnych: jeden ze złożem filtracyjnym gruboziarnistym i drugi ze złożem drobnoziarnistym (schemat instalacji filtracyjnej przedstawiono na Rys.2.)
- stoper,
- termometr,
- wytrząsarka do sit,
- sita o przygotowanych wymiarach oczek,
- waga techniczna (dokładność 0,1 g),
- linijka.
- cylindry miarowe

Materiały do ćwiczeń

- filtrowana woda - wodę do filtracji pobiera się bezpośrednio z sieci wodociągowej,
- piasek - w kolumnach filtracyjnych znajduje się piasek grubo i drobnoziarnisty, którego próbki do pomiarów porowatości i analizy sitowej znajdują się w osobnych naczyniach (kuwetach).

Wykonanie ćwiczenia:

Na wykonanie ćwiczenia składa się:

- przygotowanie instalacji do pracy
- wsteczne płukanie filtrów
- pomiary oporów filtracji przy zmienianej szybkości filtracji
- analiza sitowa wypełnień kolumn
- pomiar porowatości złoża piaskowych
- określenie parametrów wody i wypełnienia kolumn
- wstępna kontrola uzyskanych wyników
- opracowanie wyników
- opracowanie własnych spostrzeżeń i wniosków

Przygotowanie instalacji do pracy:

Sprawdzić zestawienie instalacji filtracyjnych zgodnie z Rys.2. – zlokalizować poszczególne elementy instalacji.

Wsteczne płukanie filtrów

Wsteczne płukanie polega na usunięciu z filtra zanieczyszczeń i pęcherzy powietrza. Aby je wykonać należy:

- zamknąć zawór 2 i wylot rurki piezometrycznej
- przełożyć w odpowiedni sposób przewód podający wodę na instalację
- otworzyć zawór nr 2 i delikatnie odkręcając zawór 1 doprowadzić do odpowiedniej ekspansji złoża (jak największej, nie powodującej jednak wypłukiwania złoża przez przelew)

Płukanie prowadzić do momentu usunięcia ze złoża pęcherzy powietrza.

Pomiary oporów filtracji

Spadki ciśnień (opory filtracji) na złożu piaskowym należy oznaczyć za pomocą rurki piezometrycznej umieszczonej równolegle do kolumny filtracyjnej. w pierwszej kolejności należy zaznaczyć poziom odniesienia – zerowy spadek ciśnienia przy braku przepływu przez kolumnę i utrzymywaniu poziomu wody w kolumnie na poziomie przelewu. Wartości spadków ciśnień odpowiada różnicy poziomów wody w kolumnie filtracyjnej i w rurce piezometrycznej. Wysokość słupa wody nad złożem musi być utrzymywana na stałym poziomie (w tym celu natężenie dopływu wody do kolumny musi być nieznacznie wyższe od natężenia jej przepływu przez złożo filtracyjne). Pomiar wykonać wg następującego przepisu:

- ustawić wybrany przepływ (maksymalnie taki, który daje spadek ciśnienia niższy niż 350 mm dla złoża drobnoziarnistego i 450 mm dla złoża gruboziarnistego)
- odczekać ok. 2 min., zaznaczyć początkowy poziom w rurce piezometrycznej i rozpocząć pomiar prędkości filtracji
- zaznaczyć końcowy poziom w rurce piezometrycznej i uśrednić wynik spadku ciśnienia
- w przypadku wystąpienia problemów (zerwanie ciągłości przepływu i/lub zapowietrzenia złoża) wykonać wsteczne płukanie filtra i pomiary powtórzyć

Pomiary przeprowadzić pięciokrotnie zmieniając za każdym razem prędkość odpływu wody z kolumny (tak aby przy każdym pomiarze otrzymywać różne wartości spadków ciśnień, rozłożone równomiernie w całym dostępnym zakresie pomiarowym tj. 350 mm dla złoża drobnoziarnistego i 450 mm dla złoża gruboziarnistego).

Pomiar prędkości filtracji

Prędkość przepływu wody przez kolumnę filtracyjną oznacza się na odpływie wody z kolumny. Do cylindra miarowego pobrać określoną objętość wody – V i zmierzyć stoperem czas jej wypływu – t (gwarantujący dokładny pomiar objętości i nie krótszy niż 2 minuty). Ponadto należy zmierzyć średnicę kolumny – D. Prędkość przepływu wody należy obliczyć stosując niżej podane zależności:

$$Q = \frac{V}{t}$$

gdzie:

Q	–	natężenie przepływu wody	[m ³ /s]
V	–	objętość pobranej próbki	[m ³]
t	–	czas pobrania próbki	[s]

$$v = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot D^2}$$

v	–	liniowa prędkość przepływu	[m/s]
D	–	wewnętrzna średnica kolumny filtracyjnej	[m]

Analiza sitowa wypełnień kolumn

Zważyć dokładnie porcję 400-600 g piasku. Przygotować sita i oczyścić je dokładnie. Złożyć je wg zwiększających się ku górze wymiarów oczek. Do analizy piasku drobnego zastosować sita o wymiarach oczek 1,25; 1,0; 0,63; i 0,5 mm. Do analizy piasku grubego zastosować sita o wymiarach oczek 2,5; 2,0; 1,25; i 1,0 mm. Na najwyższe sito wsypać odważoną porcję piasku. Sita zamontować w wytrząsarce i wytrząsać przez około 15 minut. Po przesianiu oszacować średnią średnicę frakcji piasku zatrzymanego na górnym sicie (średnia z wymiaru oczek sita i średnic największych ziaren zatrzymanych na sicie) i zważyć oddzielnie wszystkie klasy ziarnowe piasku (także podziarno). Sprawdzić czy suma mas poszczególnych frakcji jest równa odważonej porcji piasku.

Pomiar porowatości złóż piaskowych

Do cylindra miarowego o pojemności 0,5 dm³ wlać $V_2 = 200 \text{ cm}^3$ wody i wsypać suchy piasek tak, aby poziom wody był kilka cm powyżej poziomu piasku w cylindrze. Piasek o parametrach takich jak w kolumnach znajduje się w kuwetach. Odczytać (bez potrząsania cylindrem) objętość zajmowaną przez wilgotny piasek – V_1 oraz objętość całkowitą wody i piasku – V_3 . Znając objętość wody w cylindrze (V_2) obliczyć porowatość piasku wg poniższego wzoru:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_3 - V_2}{V_1}$$

Określenie parametrów wody i wypełnienia kolumn

Zmierzyć wysokość złóż piaskowych i średnicę kolumn. Zmierzyć temperaturę wody i dla tej temperatury określić gęstość i lepkość wody. Przyjąć wartość współczynnika kształtu ziaren φ i współczynnika α we wzorze Leva (przy założeniu przepływu laminarnego).

Wstępna kontrola uzyskanych wyników

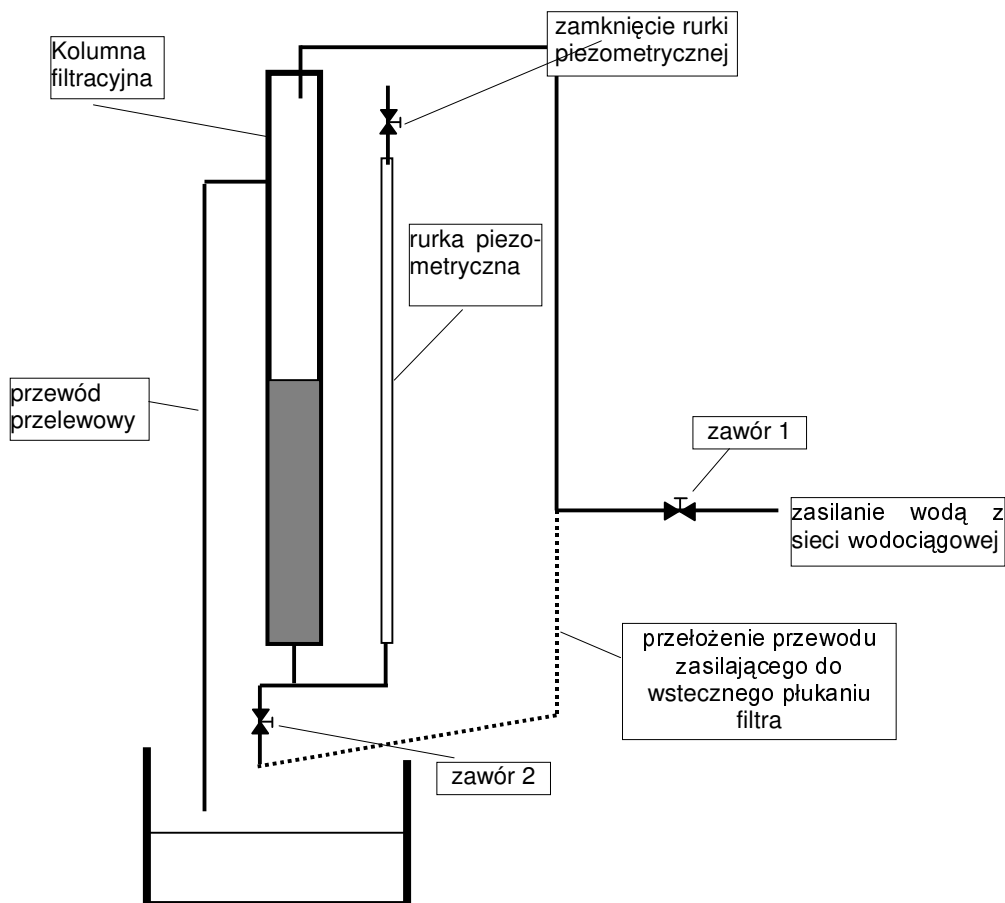
W oparciu o opracowany algorytm obliczeń (arkusz Excel) oraz uzyskane wyniki należy sprawdzić w jakim stopniu uzyskane wyniki pasują do przyjętego modelu (prostoliniowość zależności rzeczywistego współczynnika filtracji od liczby Reynoldsa w logarytmicznym układzie współrzędnych). W przypadku istotnych niezgodności powtórzyć pomiary oporów i natężenia przepływu.

Opracowanie wyników

- opracowanie (wykreślenie) krzywych przesiewu i obliczenie (odczytanie) wartości d_e , d_{10} , d_{60} , d_{80} i współczynnika nierównomierności uziarnienia $K = d_{60}/d_{10}$ dla badanych piasków. Wartość K podawana jest również jako WR (współczynnik równomierności $WR=K$).
- obliczenie współczynników oporu i liczb Reynolds'a (sprawdzenie jednostek – rachunek miana).
- wykreślenie zależności $\log \lambda_f = f(\log Re_f)$, analiza i eliminacja błędów
- obliczenie metodą najmniejszych kwadratów współczynników A i m
- obliczenie wartości λ_f dla uzyskanych wartości Re_f (na podstawie ustalonych wartości A i m) i porównanie ich z obliczonymi na podstawie danych doświadczalnych

Opracowanie własnych spostrzeżeń i wniosków

- uwagi i spostrzeżenia związane z wykonaniem ćwiczenia
- wnioski dotyczące wyników pomiarów (zgodności/niezgodności/spostrzeżenia)
- porównanie zmierzonych i obliczonych wartości λ_f
- porównanie uzyskanych wyników (a szczególnie d_{10} , d_{60} , K i ε) z danymi literaturowymi dotyczącymi charakterystyki materiałów filtracyjnych
- określenie poprawności założenia o laminarności przepływu



Rys. 2. Schemat instalacji do filtrowania wody.

Gęstość i lepkość wody w zależności od temperatury

Temperatura [°C]	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość dynamiczna [mili N*s/m ²]*
0	999,87	1,79
3,98	1000,00	
5	999,99	1,52
10	999,73	1,31
15	999,13	
20	998,23	1,00
25	997,07	
30	995,98	0,81
35	994,06	
40		0,66

* uwaga na jednostki lepkości w powyższej tabeli i w tabeli z wynikami

Tabela 1. Oznaczenie porowatości złoża

Objętość [cm ³]	Piasek drobnoziarnisty	Piasek gruboziarnisty
V ₁		
V ₂		
V ₃		

Tabela 2.1. Analiza sitowa. Wyniki pomiarów (rubryki tara i brutto mają znaczenie pomocnicze (w zależności od sposobu ważenia i zapisywania wyników można je wykorzystać lub nie).

Rozmiar oczka sita [mm]	Masa piasku drobnego [g]			Rozmiar oczka sita [mm]	Masa piasku grubego [g]		
	Tara	Brutto	Netto		Tara	Brutto	Netto
	← Średnia średnica ziaren piasku zatrzymanych na górnym sicie				← Średnia średnica ziaren piasku zatrzymanych na górnym sicie		
	Łączna masa poszczególnych frakcji				Łączna masa poszczególnych frakcji		
	Masa odważonej porcji piasku				Masa odważonej porcji piasku		

Tabela 3. Pomiary spadku ciśnienia i szybkości filtracji.

	Nr pomiaru	Objętość filtratu [cm ³]	Czas wypływu [s]	Δp [mm H ₂ O]	Prędkość filtracji		v [m/s]
					[cm ³ /s]	[m ³ /s]	
Złoże drobnoziarniste	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
Złoże gruboziarniste	1						
	2						
	3						
	4						
	5						

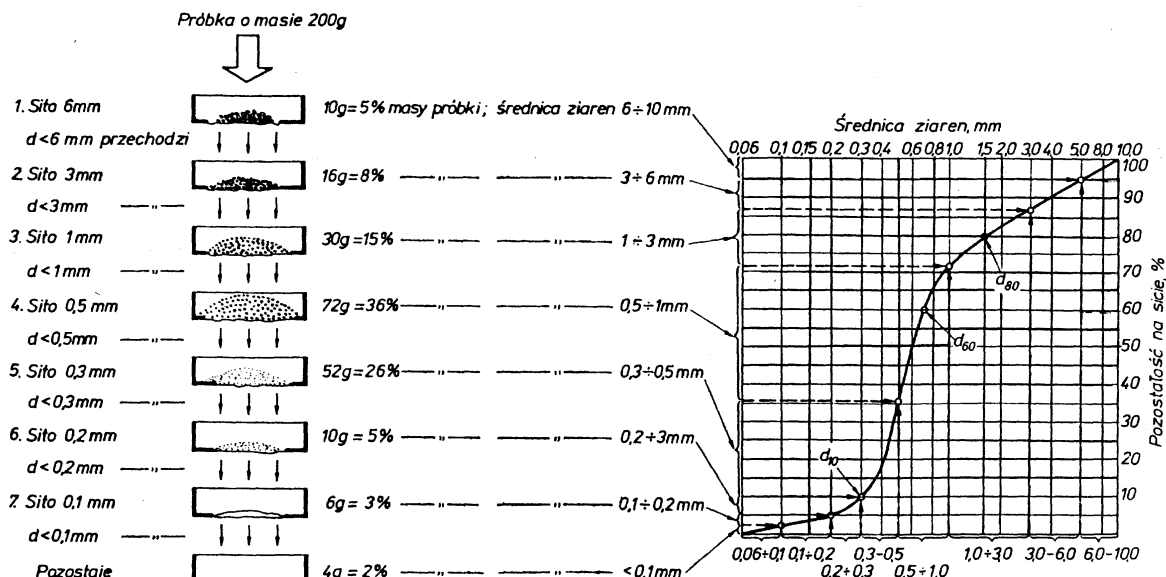
Tabela 4. Zestawienie danych.

	α	φ	ρ_w [kg/m ³]	μ_w [kg/m s]	ε	d_e [m]	H [m]	D [m]	T [K]
Złoże drobnoziarniste									
Złoże gruboziarniste									

T – temperatura wody

Tabela 5.1. Zestawienie wartości $\log \lambda_f$ i $\log Re_f$.

	Nr pomiaru	λ_f	$\log \lambda_f$	Re_f	$\log Re_f$	
Złoże drobnoziarniste	1					A =
	2					
	3					m =
	4					
	5					
Złoże gruboziarniste	1					A =
	2					
	3					m =
	4					
	5					



Współrzędne punktów na krzywej przesiewu określają, wyrażoną w procentach, część masy próbki materiału, która ulegnie przesianiu na sicie o określonym rozmiarze oczek. Przyjmuje się, że ziarna o średnicy równej średnicy oczek sita przesiewają się przez to sito.

Rys.3. Krzywa przesiewu – przykład (źródło - Heidrich Z. i inni: "Urządzenia do uzdatniania wody. Zasady projektowania i przykłady obliczeń")

Tabela 2.2. Analiza sitowa. Skład granulometryczny piasku.

Średnia arytmetyczna średnica ziaren frakcji i d_i [mm]	Procentowa zawartość ziaren piasku drobnego frakcji i P_i [%]	Średnia arytmetyczna średnica ziaren frakcji i d_i [mm]	Procentowa zawartość ziaren piasku grubego frakcji i P_i [%]
$d_e =$		$d_e =$	

Tabela 5.2. Zestawienie wartości λ_f obliczonych na podstawie ustalonych wartości A i m ($\lambda_f = \frac{A}{Re_f^m}$) i obliczonych na podstawie danych doświadczalnych

	Nr pomiaru	Re_f	λ_f	
			wg danych dośw. (tab. 5.1)	wg obliczeń (dla przyjętych A i m)
Złoże drobnoziarniste	1			
	2			
	3			
	4			
	5			
Złoże gruboziarniste	1			
	2			
	3			
	4			
	5			

Kontrola poprawności uzyskanych wyników

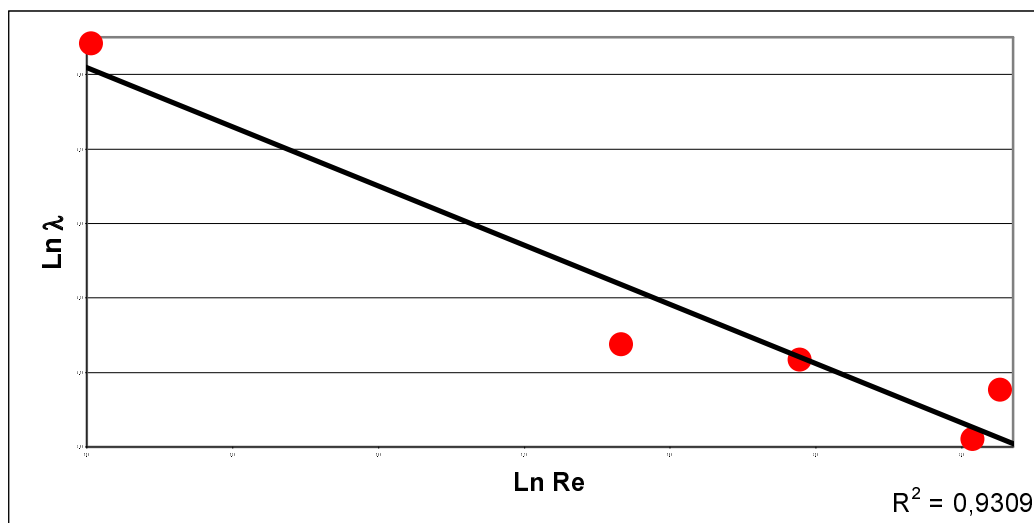
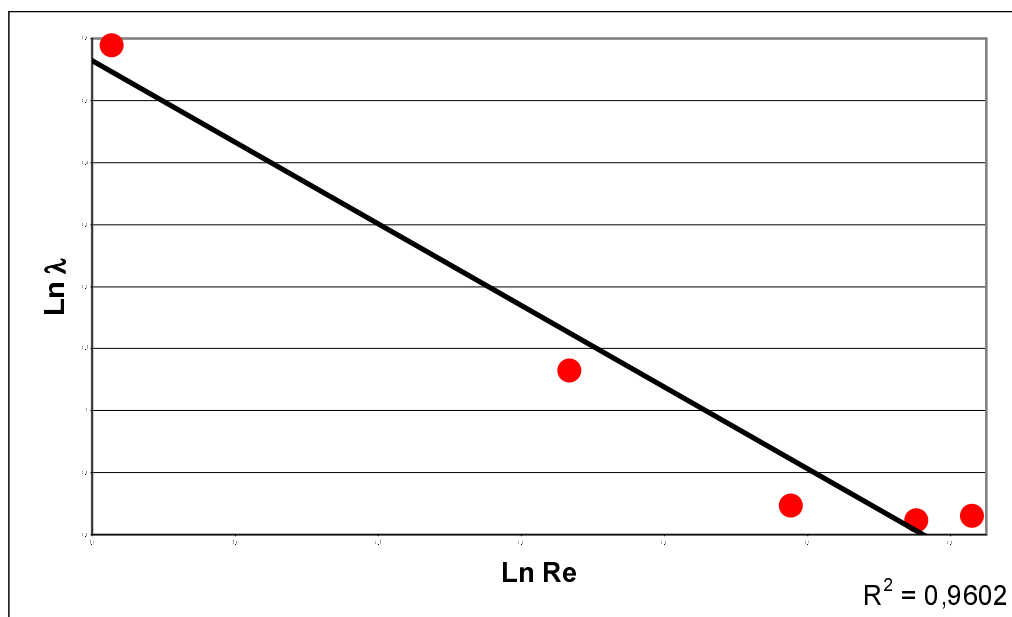
Po wprowadzeniu wymaganych danych (zielone pola tabeli) należy sprawdzić rozkład punktów dla zależności $\ln \lambda = f(\ln Re)$ dla pisku drobno i gruboziarnistego – teoretycznie powinny tworzyć linię prostą

	Drobno ziarnisty	Grubo ziarnisty
α		
ϕ		
ρ [kg/m ³]		
μ [kg/ms]		
H [m]		
D [m]		
V_1		
V_2		
V_3		

Sito [mm]	Drobno ziarnisty	Grubo ziarnisty
2,5		
2		
1,25		
1		
0,63		
0,5		
Poniżej 0,5		
Poniżej 1,0		
Razem		

Piasek drobno ziarnisty			
Lp.	V [ml]	t [s]	Δp [mmH ₂ O]
1			
2			
3			
4			
5			

Piasek grubo ziarnisty			
Lp.	V [ml]	t [s]	Δp [mmH ₂ O]
1			
2			
3			
4			
5			



Przykładowe zadania:

Pomiary oporów przepływu prowadzono na kolumnie o średnicy równej 6 cm wypełnionej piaskiem. Przy stałych parametrach wypełnienia i stałej temperaturze wody zależność współczynnika oporu filtracji od liniowej prędkości przepływu wody przez kolumnę określona może być równaniem:

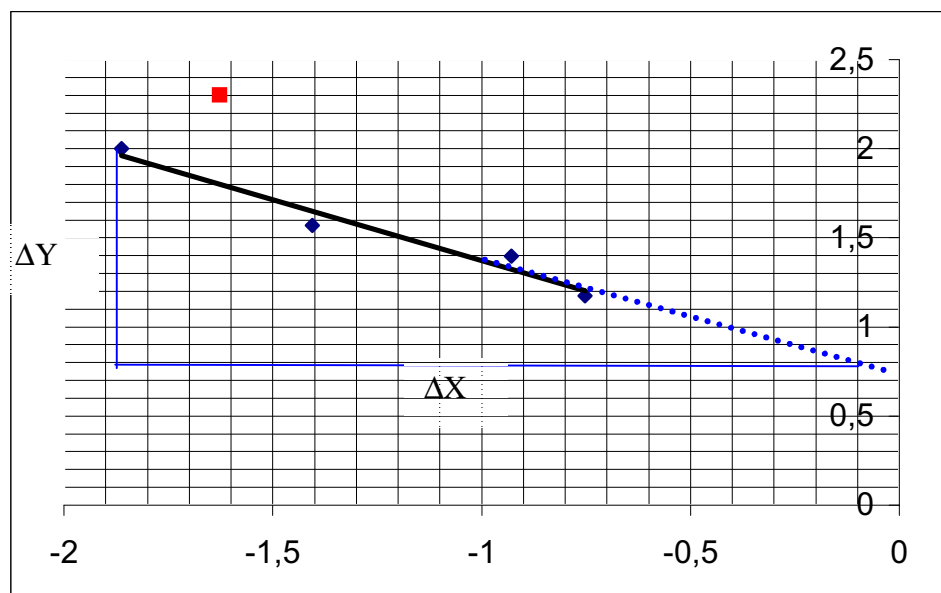
$$\lambda_f = \frac{A}{v^m} \quad \text{gdzie } v \text{ jest liniową prędkością filtracji.}$$

Pomiar natężenia przepływu dokonywany był przez pomiar objętości wody (V) zbieranej w określonym czasie (t) na wylocie kolumny. W tabeli przedstawiono uzyskane wyniki.

λ_f	V [dm ³]	t [min]
200	0,2	0,5
100	0,7	3
37	1	1,5
25	2	1
15	3	1

1. Narysuj wykres zależności λ_f od v w układzie współrzędnych, w którym zależność ta przybiera postać linii prostej.
2. Który z punktów odbiega od przyjętego modelu?
3. Oszacuj wartości współczynników A i m dla badanej kolumny (odrzucając te pomiary, które można uznać za odbiegające od przyjętego modelu).
4. Jaka będzie wartość współczynnika oporów filtracji przy liniowej prędkości przepływu wynoszącej 0,02 dm/s?
(Wyniki można podać jako szacunkowe w oparciu o rozwiązanie graficzne)

Rozwiązanie:



1. układ podwójnie logarytmiczny $\lg v$, $\lg \lambda$, przy czym, ponieważ z wykresu należy odczytać wartość λ dla prędkości podanej w dm/s najwygodniej jest liniową prędkość przepływu obliczać w dm/s i dla tych jednostek prędkości określić wartości współczynników A i m.

2. odbiega punkt nr 1
3. $\lg \lambda = -m \lg v + \lg A$ – czyli z wykresu można odczytać wartość $\lg A$ i obliczyć nachylenie prostej, stanowiące wartość m :
 $\lg A = \sim 0,7, \quad A = \sim 5$
 $m = dY/dX = \sim 1,3/1,9 = \sim 0,684$
4. Na podstawie ustalonych wartości A i m można obliczyć wartość λ
 $\lambda = \sim 5 / (0,02)^{0,684} = 72,6$
Można też odczytać tę wartość z wykresu:
 $\lg v = -1,7 \rightarrow$ z wykresu $\lg \lambda = \sim 1,85 \quad \lambda = \sim 71$

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.**

Korzystając z różnego rodzaju odczynników należy zapoznać się z symbolami, podanymi na opakowaniu, określającymi zagrożenia, stopień zagrożenia i warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych Zał. 2.

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

Symboly 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

Oznaczenia graficzne:



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 połyknięciu.
- 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 połyknięcia.
- 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 połyknięciu.
- R20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połyknięciu.
- R21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połyknięciu.
- R23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połyknięciu.
- R23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połyknięciu.
- R24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połyknięciu.
- R26/27** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R26/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połyknięciu.
- R26/27/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połyknięciu.
- R27/28** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połyknięciu.
- 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.

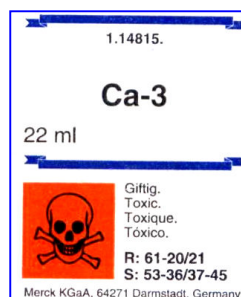
- R48/23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R50/53** - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- 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.

Przykładowe oznaczenia (na przykładzie odczynników z zestawu do fotometrycznego oznaczania wapnia – test 14815):



Żrący „C”.

- R35** - powoduje poważne oparzenia
- S26** - zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza
- S45** - w przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę
- S36/37/39** - nosić odpowiednią odzież ochronną, odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy



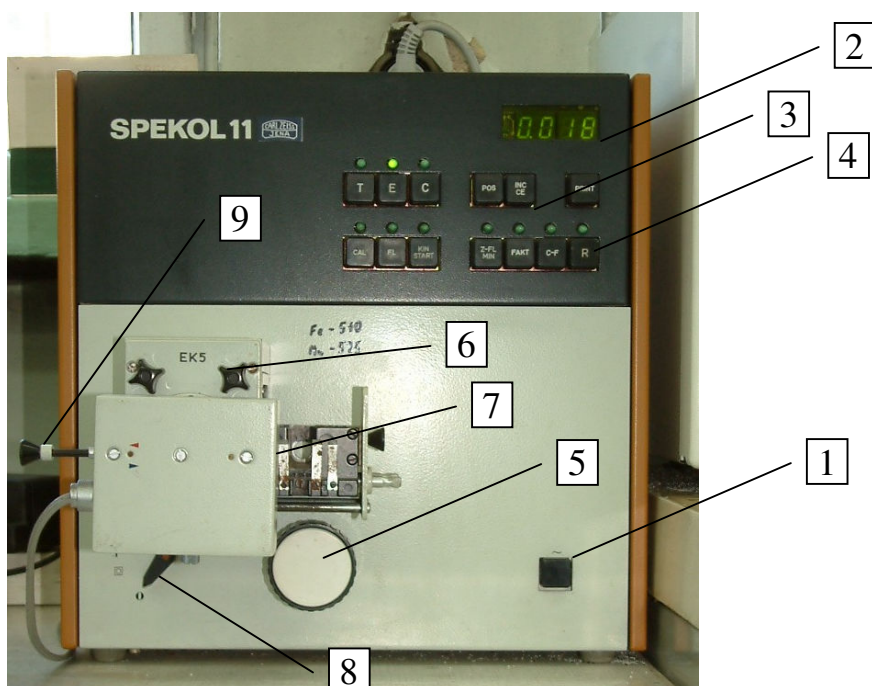
Toksyczny „T”

- R61** - może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
- R20/21** - działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą
- S45** - w przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę
- S53** - unikać narażenia - przed użyciem zapoznać się z instrukcją
- S36/37** - nosić odpowiednią odzież ochronną i odpowiednie rękawice ochronne

Zał. 3. 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 kuwetcie, 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

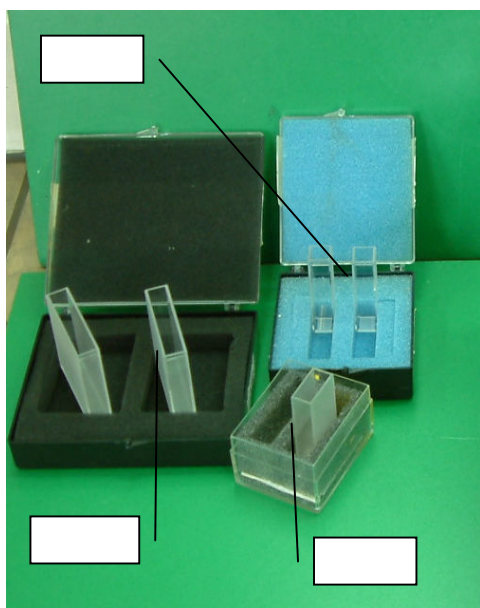
Po kontroli sprawności wyświetlacza i kontrolki zaczynają migać trzy kontrolki przycisków oznaczonych *T*, *C* i *E*. Naciśnięcie wybranego przycisku oznacza ustawienie urządzenia w tryb pomiaru transmitancji (*T*), ekstynkcji (*E*) lub stężenia (*C*). W metodzie

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) przesuwamy 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 napęlić 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 napęlnić wodą redestylowaną i umieścić po wybranej stronie karetki. Kuwetkę pomiarową napęlniać 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.

Zał. 4. Podstawowe czynności związane z obsługą fotometru MPM 3000/SQ 300

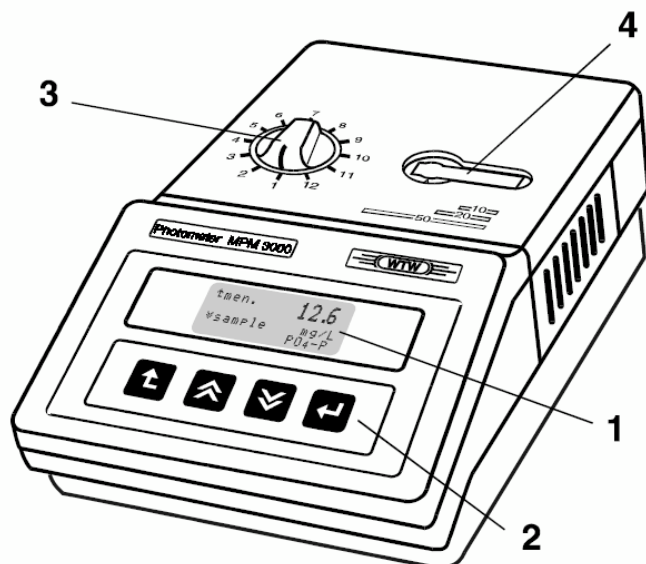
Informacje związane z obsługą fotometru dotyczą modelu MPM 3000 (dla fotometru SQ 300 szczegóły mogą być inne – np. długości fal świetlnych na poszczególnych filtrach lub niektóre opcje menu dodatkowego)

Stosowane do oznaczeń fotometry MPM 3000/SQ 300 są uniwersalnymi, standardowymi fotometrami wykorzystywanymi głównie do rutynowych analiz wody i ścieków. Zastosowanie techniki mikroprocesorowej wraz z zoptymalizowanym oprogramowaniem zapewnia łatwość obsługi w odniesieniu do ustawiania parametrów. Tego typu fotometry są „przyjazne” dla użytkownika a ich obsługa, w podstawowym zakresie, jest intuicyjna.

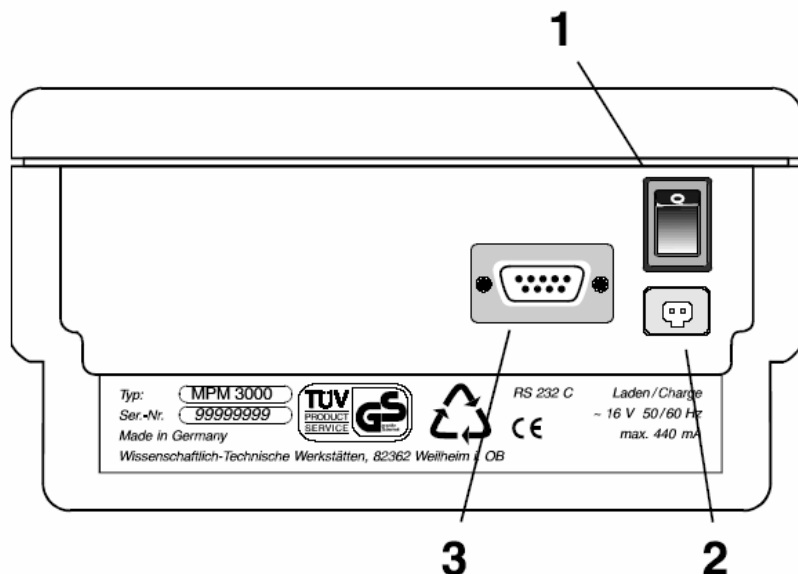
Podstawowe czynności związane z wykonaniem pomiaru obejmują:

- ustalenie pozycji przełącznika filtra na której będzie wykonywany pomiar mierzonego parametru (wg informacji podanej w zestawie odczynników)
- ustawienie aparatu do pomiaru wybranego parametru
- ustalenie opcji dodatkowych (pomiar ślepej próby, odmierzanie czasu reakcji, postać i jednostki w jakich ma być podawany wynik)
- przygotowanie próbki (ewentualnie też próby ślepej) zgodnie z procedurą oznaczania
- pomiar ślepej próby
- pomiary próbek

Fizyczne wykonanie pomiaru należy poprzedzić doбором kuwetki gwarantującej uzyskanie dokładnego wyniku mieszczącego się w zakresie pomiarowym danej metody (w oparciu o oszacowanie spodziewanego wyniku).

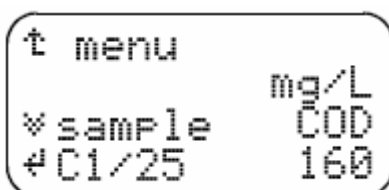


- 1 Wyświetlacz
- 2 Klawisze zabezpieczone folią
- 3 Przełącznik filtra (długości fali świetlnej)
- 4 Komora na próbki/kuwetki



- 1 Włącznik
- 2 Gniazdo zasilania
- 3 Gniazdo V24/RS232 C

Wyświetlacz (Przykłady standardowo wyświetlanych informacji)

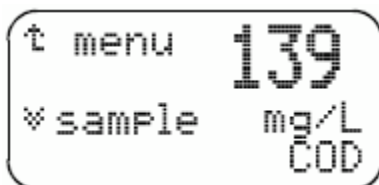


Pomiar
mg/L: jednostka
COD: Oznaczany parametr
160: górny zakres wartości mierzonej

↑: Przejdź do menu "Funkcje dodatkowe"

↘: Wybór metody

↙: Pomiar



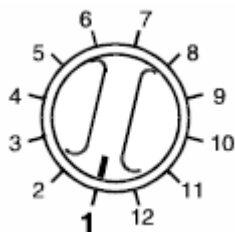
Informacja o wartości mierzonej:
139: wartość zmierzona
mg/L: jednostka
COD: oznaczany parametr

↑: przejdź do głównego menu

↙: wykonanie następnego pomiaru (lub powtórzenie bieżącego)

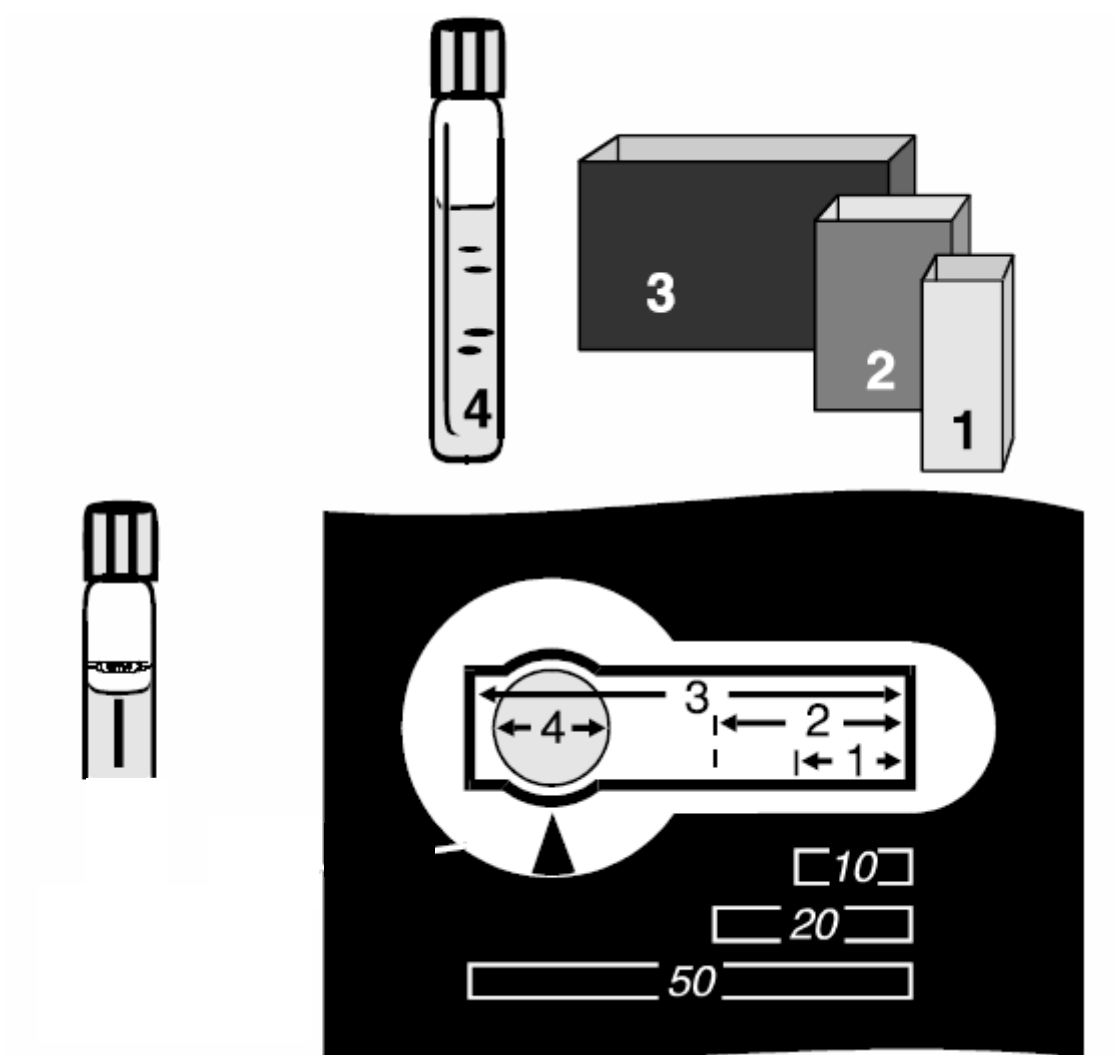
documentation
*form of ind.
absorbance
factor

Funkcje dodatkowe
odznaczono „oznaczany parametr”



Wybór filtra (długości fali świetlnej)
Pozycja 12 jest wolna dla dodatkowego filtra

Pozycja	Długość fali [nm]	Domyślnie ustawione oznaczenie
1	445	C1/25 COD 160
2	585	C2/25 COD 1500
3	340	N1/25 Nitrate 50
4	540	N4/25 Nitrite 2
5	690	A5/25 Ammonium
6	520	14542 Nitrate
7	405	14546 Phosphate
8	495	14566 Zinc
9	620	14557 Fluoride
10	660	14779 Hydrogen sulfite
11	820	14564 Sulfate
12	free	



Rys. Sposób umieszczania kuwet w komorze pomiarowej

Probówka/Kuwetka	Minimalna objętość napełnienia [ml]	Minimalna wysokość napełnienia [mm]
● 14 mm vial	2.6 ml	20 mm
● 10 mm rectangular cuvette	2.0 ml	20 mm
● 20 mm rectangular cuvette	4.0 ml	20 mm
● 50 mm rectangular cuvette	10 ml	20 mm

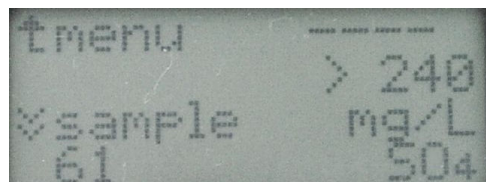
cuvette
of order

informacja o nieprawidłowo umieszczonej kuwecie (wyjąć i powtórnie, prawidłowo, umieścić w komorze)

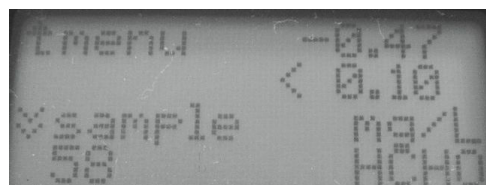
Wskazówki praktyczne

- odczynniki stosowane do oznaczeń opisane są przez ich producentów w sposób kodowy. W stosunku do wszystkich z używanych odczynników należy sprawdzić rodzaj zagrożenia jaki stwarzają (zwroty R) oraz ustalić i zastosować sposób bezpiecznego obchodzenia się z nimi (zwroty S) - Zał. 2
- pomiary należy rozpocząć od ustalenia, na której pozycji filtra należy wykonać pomiar. W odpowiednim menu fotometru wyświetlane są tylko te metody, których pomiar odbywa się na wybranej pozycji pokrętła filtra
- przy oznaczeniach ze ślepą próbą należy pamiętać, że zmiana metody powoduje wykasowanie wartości zmierzonej dla ślepej próby z pamięci aparatu
- przy wykonywaniu kilku oznaczeń jednego parametru, zwłaszcza dla oznaczeń z czasem reakcji, praktycznie jest przygotować więcej próbek w przyjętych odstępach czasu
- poprawny wynik (mieszczący się w zakresie pomiarowym) wyświetlany jest dużymi cyframi. Wyświetlenie wyniku małymi cyframi (lub ----) oznacza, że jest on mniejszy od dolnego zakresu metody lub większy od górnego zakresu metody. W takim przypadku zapis wyniku ogranicza się do podania: > „górny zakres” lub < „dolny zakres” (wartości „górny zakres” i „dolny zakres”, dla różnych kuwet, podane są w instrukcji dołączonej do zestawu odczynników oraz pokazywane na wyświetlaczu fotometru)
- po przygotowaniu próbek, przy oczekiwaniu na pomiar, można ustalić potrzebne parametry (pozycja filtra, rozmiar kuwetki, sposób przygotowania ślepej próby i próbki badanej) dla kolejnego oznaczenia

Przykłady uzyskania wyników poza zakresem pomiarowym:



Brak wyniku z informacją, że jest on wyższy od 240. Sugerowany zapis wyniku: **>240 mg/L** lub powtórzenie oznaczenia z próbką rozcieńczoną. (brak wyniku sugeruje, że jest on znacznie wyższy od 240 mg/L).



Wyświetlana jest wartość < 0, Sugerowany zapis wyniku: **< 0,1 mg/L** lub wykonanie oznaczenia metodyką o większej czułości.

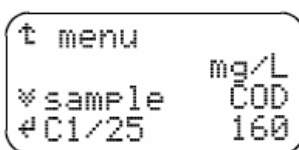
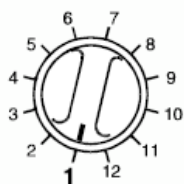


Wynik wyświetlany małymi cyframi z informacją, że jest on niższy od dolnego zakresu metody. Sugerowany zapis wyniku: **< 0,1 mg/L (ok. 0,02 mg/L)** lub wykonanie oznaczenia metodyką o większej czułości.

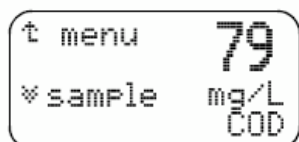


Wynik wyświetlany małymi cyframi z informacją, że jest on wyższy od górnego zakresu metody. Sugerowany zapis wyniku: **>240 mg/L (ok. 426 mg/L)** lub powtórzenie oznaczenia z próbką rozcieńczoną.

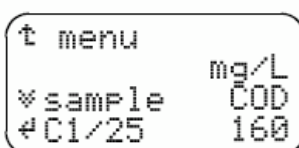
Pomiary:



Wybierz pozycję przełącznika filtra.
Na przykładzie ustawienie do oznaczania ChZT test C1/25.
160 – górny zakres pomiaru w mg/L

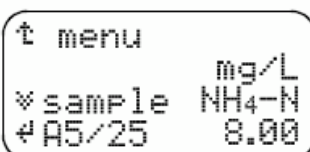
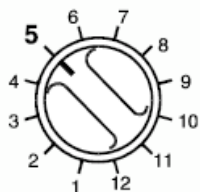


Włóż fiolkę.
Wyświetlona zostanie wartość zmierzona

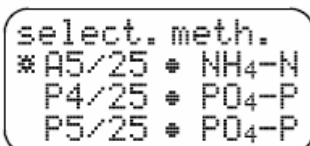


Powrót do menu głównego „Pomiar”

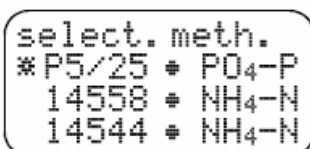
Zmiana mierzonego parametru:



Wybierz pozycje filtra np. 5.
Urządzenie nastawione na oznaczanie amoniaku A5/25

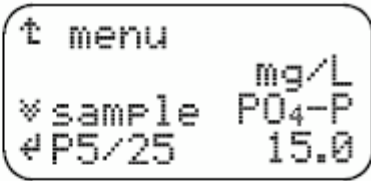

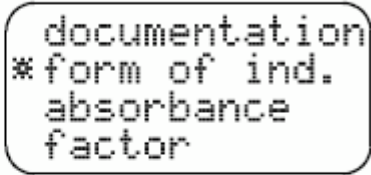

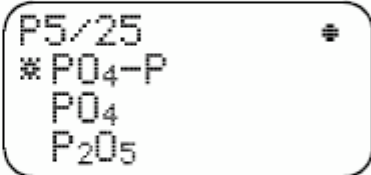

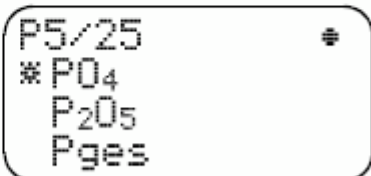

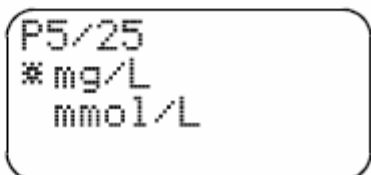


Wybór metody.
Odnaczona (wybrana) metoda A5/25



Odnaczona (wybrana) metoda P5/25

Zmiana postaci oznaczanego parametru i jednostek

		Przykład: zmiana z mg/L PO ₄ -P na mmol/L PO ₄ 15,0 – zakres pomiaru do 15,0 mg P-PO ₄ /L (górny zakres)
		Wybór funkcji „postać oznaczana”
		Ustawiona jest postać PO ₄ -P
		Ustawienie postaci oznaczanej PO ₄
		Ustawioną jednostką jest mg/L



```
P5/25
*mmol/L
mg/L
```

Ustawienie jednostki na mmol/L



```
documentation
*form of ind.
absorbance
factor
```

Potwierdzenie ustawienia.
Zakończenie wyboru w menu „form of ind.”









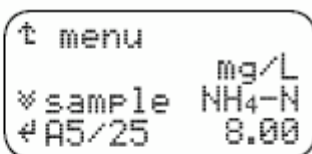
```
↑ menu
mmol/L
%sample PO4
#P5/25 0.484
```

Powrót do pomiaru.
Gotowe do oznaczeń fosforanów testem P5/25.

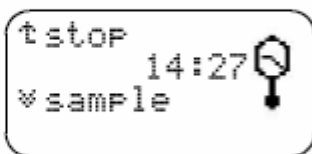
PO₄ – oznaczana forma
mmol/L – jednostki
0,484 – zakres pomiaru do 0,484 mmol/L
(górny zakres)

Oznaczenia przy procedurach z czasem reakcji:

	<pre>documentation *form of ind. absorbance factor</pre>	Wybrana jest funkcja „postać oznaczana”
	<pre>factor *reaction time dilution blank</pre>	Wybrana jest funkcja „czas reakcji”
	<pre>reaction time *no yes</pre>	Odmierzanie czasu reakcji jest wyłączone
	<pre>reaction time *yes no</pre>	Odmierzanie czasu reakcji jest włączone
	<pre>factor *reaction time dilution blank</pre>	Potwierdzenie. Zakończenie wyboru w menu „czas reakcji”
	<pre>↑ menu mg/L ▽sample NH₄-N #A5/25 8.00</pre>	Powrót do pomiaru



Przykład:
Test amoniak A5/25 z
ustawieniem na odmierzenie
czasu reakcji



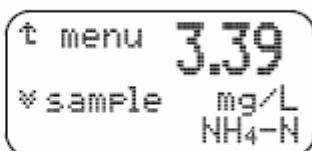
Włóż kuweczkę/fiolkę – w innym
przypadku zegar się nie uruchomi



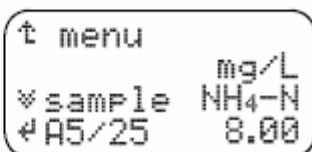
Pozostaw kuweczkę/fiolkę w komorze, nie wyjmuj!



Odczekaj
wymagany czas
lub dokonaj
pomiaru
naciskając

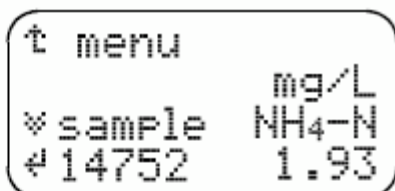
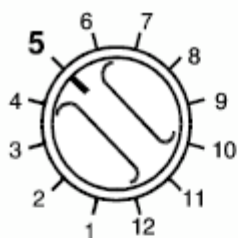


Po odmierzeniu czasu (sygnał
dźwiękowy) wykonywany jest
pomiar i wyświetlana wartość
zmierzona

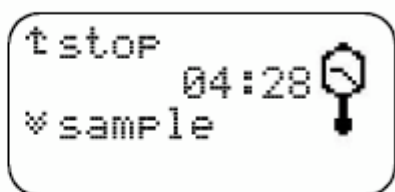
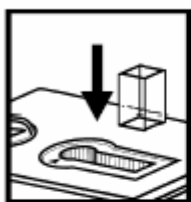


Powrót do głównego menu

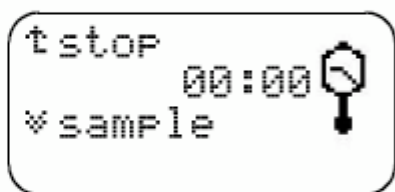
Procedury z wieloma czasami reakcji:



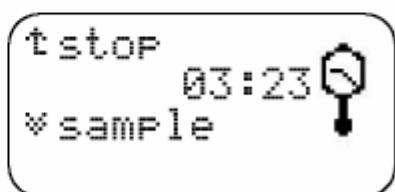
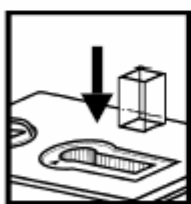
Przykład: Test 14752 MERCK
Amoniak z ustawionym czasem
reakcji



Włóż kuwetkę/fiolkę – w innym
przypadku zegar się nie uruchomi



Po odmierzeniu pierwszego czasu
reakcji (ton dźwiękowy) postępuj dalej
zgodnie z procedurą oznaczenia



Rozpoczęcie odmierzania drugiego
czasu reakcji



Pozostaw kuwetkę/fiolkę w komorze, nie wyjmuj!



Odczekaj wymagany czas lub dokonaj pomiaru naciskając

```

    † menu      1.21
    √ sample    mg/L
                NH4-N
    
```

Po odmierzeniu czasu (sygnał dźwiękowy) wykonywany jest pomiar i wyświetlana wartość zmierzona



Czas reakcji odmierzany jest tylko raz. Do ustawienia odmierzania czasu reakcji zastosuj procedurę ustawiania odmierzania czasu reakcji ponownie:



```

    † menu
                mg/L
    √ sample    NH4-N
    #14752      1.93
    
```

Powrót do menu „Pomiar”



```

    select.meth.
    *14752 = NH4-N
    14543 = PO4-P
    14729 = PO4-P
    
```

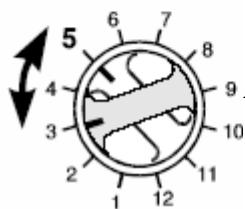
Ustawienie metody np. 14752



```

    † menu
                mg/L
    √ sample    NH4-N
    #14752      1.93
    
```

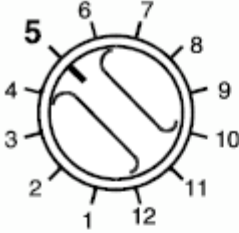




Gotowe do pomiaru ustawionego parametru z wieloma czasami reakcji



Alternatywna szybka metoda:

- przełącz filtr na inną pozycję
- wróć do pozycji wyjściowej

Oznaczenia ze ślepą próbą:

	<pre>↑ menu mg/L ▽ sample PO4-P # P5/25 15.0</pre>	Przykład: Test P5/25 na pozycji filtra 5
	<pre>documentation *form of ind. absorbance factor</pre>	Ustawiona jest funkcja „oznaczana postać”
	<pre>dilution *blank documentation form of ind.</pre>	Wybierz funkcję „ślepa proba”
	<pre>blank *no yes</pre>	Korekta wyniku o wartość ślepej próby jest wyłączona
	<pre>blank *yes no</pre>	Korekta wyniku o wartość ślepej próby jest włączona



```
dilution
*blank
documentation
form of ind.
```

Potwierdzenie ustawienia.
Zakończenie wyboru w menu „ślepa próba”



```
↑ menu
*blank mg/L
▽ sample PO4-P
← P5/25 15.0
```

Powrót do pomiaru



```
measure sample
blank value:
Place
cuvette
```

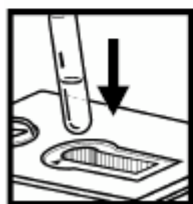


```
↑ menu
*blank
▽ sample
PO4-P
```

Wstaw kuwetkę/fiolkę ze ślełą próbą:
Pomiar dla ślepej próby

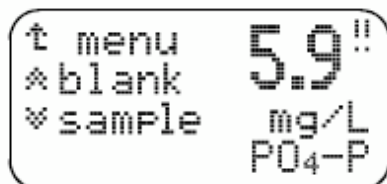
```
↑ menu
*blank 1.4
▽ sample mg/L
PO4-P
```

Wartość dla ślepej próby wynosząca 1,4 mg/L PO₄-P zostaje zachowana w pamięci aparatu



```
↑ menu
*blank
▽ sample meas.
PO4-P
```

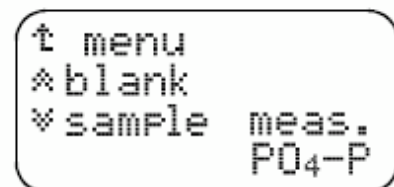
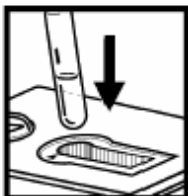
Wstaw kuwetkę/fiolkę z próbka
badaną.
Pomiar dla próbki badanej



↑ menu 5.9!!
▲ blank mg/L
▼ sample PO₄-P

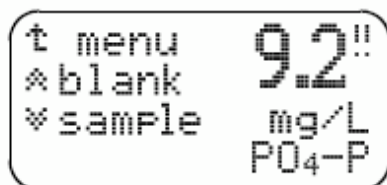
Wyświetlenie skorygowanej wartości zmierzonej dla badanej próbki.

!! oznacza, że wartość dla ślepej próby została odjęta od wartości zmierzonej



↑ menu
▲ blank meas.
▼ sample PO₄-P

Wstaw kolejną kuwetkę/fiolkę z próbką badaną.
Dokonywany jest pomiar próbki badanej



↑ menu 9.2!!
▲ blank mg/L
▼ sample PO₄-P

Wyświetlenie skorygowanej wartości zmierzonej dla badanej próbki.
Korekta jest dokonywana w oparciu o **ostatnią zachowaną** wartość dla ślepej próby

!! oznacza, że wartość dla ślepej próby została odjęta od wartości zmierzonej

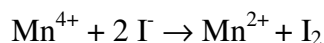
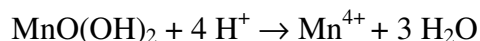
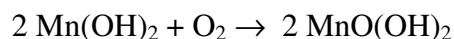
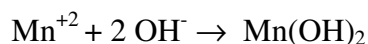
Zał. 5. Oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie metodą Winklera – zasada oznaczania

Oznaczenie polega na:

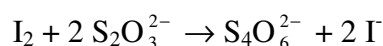
- ♦ utlenianiu, w środowisku alkalicznym, manganu dwuwartościowego do czterowartościowego tlenem rozpuszczonym w wodzie
- ♦ zakwaszeniu środowiska reakcji do rozpuszczenia manganu czterowartościowego
- ♦ utlenieniu jonów jodkowych do wolnego jodu przez mangan czterowartościowy
- ♦ zmiareczkowanie wydzielonego jodu tiosiarczanem sodu wobec skrobi jako wskaźnika

Przy oznaczaniu tlenu rozpuszczonego w wodzie należy pamiętać, że na dokładność oznaczenia ma wpływ czas wykonania analizy (zużywanie się tlenu w procesach biochemicznych) i kontakt badanej próbki z powietrzem atmosferycznym (przechodzenie tlenu rozpuszczonego w gazowy lub odwrotnie).

Wydzielony wolny jod powoduje zabarwienie próbki na kolor żółty lub brązowy. Miareczkowanie polega na dodawaniu z biurety r-ru tiosiarczanu sodu do osiągnięcia zabarwienia słomkowo żółtego, dodaniu skrobi (występuje granatowe zabarwienie) i dalszym miareczkowaniem do pierwszego odbarwienia próbki.



Wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem sodowym w obecności skrobi:



Sumarycznie: 4 vale tlenu rozpuszczonego oznaczane są 4 walami tiosiarczanu sodu.

1 val $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpowiada 1 walowi tlenu.

1 mval $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpowiada 1 mwalowi tlenu czyli 8 mg O_2

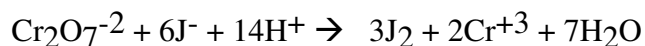
Przed przystąpieniem do obliczeń wyników należy znać dokładne stężenie normalne (miano) r-ru tiosiarczanu sodu.

Tiosiarczan sodu jest odczynnikiem nietrwałym i w rozcieńczonych roztworach jego stężenie może się znacznie zmieniać w czasie.

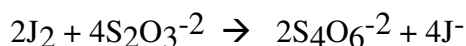
Stężenie r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ należy sprawdzać w tym samym dniu, w którym wykonuje się analizę.

Określanie miana r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Określanie miana r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ polega na wykorzystaniu ściśle określonej ilości ściśle mianowanego r-ru $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, który w reakcji z jonami jodkowymi utlenia je do wolnego jodu:



wydzielony wolny jod miareczkowany jest r-rem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, którego miano chcemy określić:



Zgodnie z definicją gramorównoważnika ilość vali (znana) użytego dwuchromianu potasu musi odpowiadać ilości vali tiosiarcznanu sodu zawartej w objętości zużytej do zmiareczkowania wydzielonego jodu.

Na tej podstawie można obliczyć stężenie r-ru tiosiarcznanu sodu w oparciu o znane stężenie i objętość r-ru dwuchromianu potasu.

Załącznik 6. Dziennik Ustaw z 2007 r. Nr 61 poz. 417 ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z dnia 6 kwietnia 2007 r.)

Na podstawie art. 13 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. z 2006 r. Nr 123, poz. 858) zarządza się, co następuje:

§ 1. 1. Rozporządzenie określa:

- 1) wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, zwanej dalej "wodą", w tym wymagania bakteriologiczne, fizykochemiczne, organoleptyczne;
- 2) sposób oceny przydatności wody;
- 3) minimalną częstotliwość badań wody i miejsca pobierania próbek wody do badań;
- 4) zakres badania wody;
- 5) program monitoringu jakości wody;
- 6) sposób nadzoru nad materiałami i wyrobami stosowanymi w procesach uzdatniania i dystrybucji wody;
- 7) sposób nadzoru nad laboratoriami wykonującymi badania jakości wody;
- 8) sposób informowania konsumentów o jakości wody;
- 9) sposób postępowania przed organami Państwowej Inspekcji Sanitarnej w przypadku, gdy woda nie spełnia wymagań jakościowych.

2. Przepisów rozporządzenia nie stosuje się do naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych oraz do wód leczniczych, dla których warunki i wymagania sanitarne określają odrębne przepisy.

§ 2. 1. Woda jest bezpieczna dla zdrowia ludzkiego, jeżeli jest wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, substancji chemicznych w ilościach zagrażających zdrowiu oraz nie ma agresywnych właściwości korozyjnych i spełnia:

- 1) podstawowe wymagania mikrobiologiczne określone w załączniku nr 1 do rozporządzenia;
 - 2) podstawowe wymagania chemiczne określone w załączniku nr 2 do rozporządzenia.
2. Dodatkowe wymagania mikrobiologiczne, organoleptyczne, fizykochemiczne oraz radiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda, określa załącznik nr 3 do rozporządzenia.
3. Dodatkowe wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda, określa załącznik nr 4 do rozporządzenia.

§ 3. 1. Wymagania, o których mowa w § 2, dotyczą wody:

- 1) pobieranej z urządzeń i instalacji wodociagowych;
- 2) pobieranej z indywidualnych ujęć wody zaopatrujących ponad 50 osób lub dostarczających więcej niż średnio 10 m³ wody na dobę;
- 3) pobieranej z indywidualnych ujęć wody, bez względu na ilość dostarczanej wody, jeżeli woda ta służy do działalności handlowej lub publicznej;
- 4) pobieranej z cystern lub zbiorników;
- 5) pobieranej ze zbiorników magazynujących wodę w środkach transportu lądowego, powietrznego lub wodnego;
- 6) wprowadzanej do jednostkowych opakowań.

2. Woda, o której mowa w ust. 1, poddawana procesom uzdatniania powinna odpowiadać wymaganiom określonym w załącznikach nr 1-3 do rozporządzenia oraz spełniać parametry określone w lp. 2, 4 i 5 w załączniku nr 4 do rozporządzenia.

§ 4. Ocena przydatności wody przeprowadzana przez przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne w ramach kontroli wewnętrznej, o której mowa w art. 5 ust. 1a ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków, obejmuje:

- 1) prowadzenie badań jakości wody:
 - a) w zakresie dotyczącym co najmniej parametrów objętych monitoringiem kontrolnym i przeglądowym określonym w załączniku nr 5 do rozporządzenia,
 - b) z częstotliwością nie mniejszą niż określona w załączniku nr 6 do rozporządzenia, gdy nie wystąpią okoliczności mogące spowodować zmianę jakości wody oraz
 - c) każdorazowo po wystąpieniu okoliczności mogących spowodować zmianę jakości wody, szczególnie jej pogorszenie;
- 2) niezwłoczne informowanie właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego o pogorszeniu jakości wody do tego stopnia, że woda nie odpowiada wymaganiom określonym w załącznikach nr 1-4 do rozporządzenia;
- 3) ustalanie harmonogramu pobierania próbek wody do badań, w ramach częstotliwości, o której mowa w pkt 1 lit. b, w uzgodnieniu z właściwym państwowym powiatowym lub państwowym granicznym inspektorem sanitarnym, tak aby terminy badania przeprowadzonego przez Państwową Inspekcję Sanitarną i przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne były równomiernie rozłożone w czasie;
- 4) wykonanie przez przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne stałych punktów czerpalnych służących do pobierania próbek wody;
- 5) pobieranie próbek wody, w szczególności w ujęciu wody, w miejscach pozwalających na ocenę skuteczności procesu uzdatniania oraz w miejscu wprowadzania wody do sieci wodociągowej, w uzgodnieniu z właściwym państwowym powiatowym lub państwowym granicznym inspektorem sanitarnym;
- 6) stosownie do okoliczności wymienionych w pkt 1 lit. c:
 - a) wyznaczanie miejsca, częstotliwości i zakresu badania wody w celu określenia spełnienia wymagań rozporządzenia,
 - b) zaplanowanie przedsięwzięć naprawczych i ustalenie harmonogramu ich realizacji oraz niezwłoczne poinformowanie właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego oraz wójta (burmistrza, prezydenta miasta) o podjętych i zaplanowanych działaniach;
- 7) przechowywanie wyników badań przez okres co najmniej 5 lat i przekazywanie ich na wniosek właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego.

§ 5. Badania jakości wody wykonują laboratoria, o których mowa w art. 12 ust. 4 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków.

§ 6. 1. Zatwierdzenie, o którym mowa w art. 12 ust. 4 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków, jest dokonywane każdego roku przez właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego, na podstawie:

- 1) zaświadczenia potwierdzającego przeszkolenie przez organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej osób pobierających próbki wody do badań albo certyfikatu laboratorium w zakresie pobierania próbek wody;
 - 2) wykazu badań prowadzonych przez laboratorium oraz charakterystyki metod badawczych;
 - 3) dokumentów potwierdzających udział laboratorium w badaniach biegłości;
 - 4) zestawienia wyników i oceny badań biegłości.
2. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny może dokonać kontroli laboratorium przed zatwierdzeniem.

§ 7. 1. Ustalenie zakresu prowadzenia badań wody przez właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego wymaga uwzględnienia następujących czynników, określonych dla obszaru zaopatrzenia w wodę:

- 1) jakości i rodzaju ujmowanej wody;
 - 2) zastosowanych metod uzdatniania;
 - 3) długości sieci wodociągowej;
 - 4) materiałów użytych do budowy sieci wodociągowej;
 - 5) wieku wodociągu;
 - 6) zanieczyszczeń występujących w środowisku;
 - 7) sytuacji epidemicznej, w szczególności w zakresie chorób wodozależnych;
 - 8) aktualnych potrzeb i celów badań.
2. Z przeprowadzonego badania wody laboratorium, o których mowa w § 5, sporządzają sprawozdanie.

§ 8. 1. Miejsca pobierania próbek wody, równomiernie rozmieszczone na całym obszarze zaopatrzenia w wodę, są zlokalizowane w:

- 1) ujęciach wody;
- 2) miejscach, w których woda jest wprowadzana do sieci;
- 3) sieci wodociągowej;
- 4) punktach czerpalnych, znajdujących się w urządzeniach i instalacjach wodociągowych, zainstalowanych na stałe, używanych do pobierania wody przez odbiorcę usług;
- 5) pompach lub innych używanych punktach czerpalnych, jeżeli woda dostarczana jest z indywidualnych ujęć wody.

2. Miejsca pobierania próbek ciepłej wody w celu wykrywania bakterii *Legionella* sp. są zlokalizowane w:

- 1) wypływie ze zbiornika ciepłej wody lub najbliższym punkcie czerpalnym;
- 2) punkcie czerpalnym najdalej położonym od zbiornika ciepłej wody;
- 3) miejscu powrotu wody do podgrzewacza;
- 4) wybranych punktach pośrednich, których liczba zależy od wielkości systemu.

§ 9. 1. Minimalną częstotliwość pobierania próbek ciepłej wody oraz procedury postępowania w zależności od wyników badania bakteriologicznego określa załącznik nr 7 do rozporządzenia.

2. Minimalną częstotliwość pobierania próbek wody wprowadzanej do jednostkowych opakowań określa załącznik nr 8 do rozporządzenia.

§ 10. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny może zwiększyć częstotliwość badań określonych w § 9, w zależności od występowania czynników, o których mowa w § 7 ust. 1.

§ 11. Częstotliwość badań wody z cystern oraz zbiorników w środkach transportu lądowego, powietrznego lub wodnego określa właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny.

§ 12. 1. Monitoring jakości wody realizowany w miejscach, o których mowa w § 8 ust. 1, obejmuje monitoring kontrolny i monitoring przeglądowy.

2. Monitoring kontrolny służy sprawowaniu bieżącego nadzoru sanitarnego nad jakością wody przez regularne badanie wody i przekazywanie informacji o jej jakości.

3. Monitoring przeglądowy stanowi rozszerzenie monitoringu kontrolnego i służy dostarczeniu informacji niezbędnych do oceny, czy są przestrzegane wymagania określone w załącznikach nr 1-3 do rozporządzenia oraz spełnione parametry określone w lp. 2, 4 i 5 w załączniku nr 4 do rozporządzenia.

4. Koordynatorem monitoringu jakości wody jest Główny Inspektor Sanitarny.

5. Badania w ramach monitoringu jakości wody w zakresie parametrów chemicznych należy prowadzić metodami zgodnymi z charakterystyką metod badań określoną w załączniku nr 9 do rozporządzenia w części A.

6. Badania w ramach monitoringu jakości wody w zakresie parametrów mikrobiologicznych należy prowadzić metodami określonymi w załączniku nr 9 do rozporządzenia w części B.

7. W ramach monitoringu jakości wody właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny:

- 1) pobiera próbki wody do badań;
- 2) wykonuje badania wody;
- 3) prowadzi wykaz:
 - a) przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych,
 - b) urzędów wodociągowych,
 - c) miejsc pobierania próbek wody objętych monitoringiem jakości wody;
- 4) pozyskuje od przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych wyniki badań jakości wody przeprowadzonych w ramach kontroli wewnętrznej;
- 5) gromadzi, weryfikuje, analizuje i ocenia dane uzyskane w wyniku prowadzonego monitoringu jakości wody, zwane dalej "danymi monitoringowymi";
- 6) przekazuje dane monitoringowe do właściwego państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego;
- 7) informuje właściwego wójta (burmistrza, prezydenta miasta) o jakości wody na nadzorowanym terenie.

8. W ramach monitoringu jakości wody właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny:

- 1) koordynuje wykonywanie badań wody i ustala ich harmonogram;
- 2) wykonuje ustalone w harmonogramie badania monitoringowe jakości wody;
- 3) gromadzi, analizuje i ocenia uzyskane dane monitoringowe;
- 4) przekazuje dane monitoringowe do Głównego Inspektora Sanitarnego.

§ 13. 1. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny, w ramach monitoringu przeglądowego, może zmniejszyć częstotliwość badań wody określonej w § 4 pkt 1 lit. b, jednak nie więcej niż o 50 %.

2. Zmniejszenie częstotliwości badań, o którym mowa w ust. 1, następuje przy uwzględnieniu następujących czynników:

- 1) liczby odbiorców usług;
- 2) rodzaju i jakości ujmowanej wody;
- 3) sezonowego wykorzystania wody;
- 4) rodzaju użytkowania wody;

5) zanieczyszczenia środowiska.

§ 14. 1. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny na podstawie sprawozdania, o którym mowa w § 7 ust. 2, stwierdza:

1) przydatność wody do spożycia, w przypadku gdy woda spełnia wymagania określone w załącznikach nr 1-3 do rozporządzenia oraz parametry określone w lp. 2, 4 i 5 w załączniku nr 4 do rozporządzenia;

2) przydatność wody do spożycia, na warunkach przyznanego odstępstwa, w odniesieniu do przypadków określonych w § 21 ust. 1, § 24 ust. 2 i § 28 ust. 1;

3) warunkową przydatność wody do spożycia, w przypadku przekroczenia wymagań określonych w załącznikach nr 3 i 4 do rozporządzenia, po rozważeniu stopnia zagrożenia dla zdrowia;

4) brak przydatności wody do spożycia.

2. W przypadku, o którym mowa w ust. 1 pkt 2 i 3, właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny wskazuje zakres i termin realizacji działań naprawczych podejmowanych przez przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne.

3. W przypadku, o którym mowa w ust. 1 pkt 3, określa się dopuszczalne wartości parametrów, na jakie pozwala stwierdzona warunkowa przydatność.

4. W przypadku, o którym mowa w ust. 1 pkt 4, właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny nakazuje unieruchomienie wodociągu lub innego urządzenia zaopatrującego ludność w wodę oraz podjęcie działań naprawczych przez przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne wraz z określeniem terminu ich realizacji.

5. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny informuje właściwego wójta (burmistrza, prezydenta miasta) o podjętych działaniach, o których mowa w ust. 1 pkt 2-4.

§ 15. Jeżeli przekroczenie dopuszczalnej wartości parametru określonego w załącznikach nr 3 i 4 do rozporządzenia nie stwarza zagrożenia dla zdrowia i jest możliwe do usunięcia w ciągu trzydziestu dni, właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny stwierdza przydatność wody do spożycia na warunkach przyznanego odstępstwa, z wyłączeniem sytuacji, gdy przekroczenie wartości dopuszczalnych dla danego parametru utrzymuje się łącznie przez okres dłuższy niż trzydzieści dni w ciągu poprzedzających dwunastu miesięcy.

§ 16. 1. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny na podstawie sprawozdań, o których mowa w § 7 ust. 2, wydaje okresowe oceny jakości wody.

2. Oceny, o których mowa w ust. 1, zawierają informacje dotyczące spełnienia na nadzorowanym terenie wymagań określonych w załącznikach nr 1-4 do rozporządzenia w okresie, dla którego opracowywana jest ocena.

3. Oceny, o których mowa w ust. 1, służą do przekazania właściwemu wójtowi (burmistrzowi, prezydentowi miasta) informacji koniecznych do podjęcia działań mających na celu zaopatrzenie konsumentów w wodę o właściwej jakości.

4. Oceny, o których mowa w ust. 1, są wydawane:

1) nie rzadziej niż raz na rok - gdy jakość wody pochodzącej z urządzenia wodociągowego lub z indywidualnego ujęcia wody badana jest z częstotliwością co najwyżej jeden raz na miesiąc, a uzyskane wyniki badań odpowiadają wymaganiom określonym w załącznikach nr 1-4 do rozporządzenia;

2) nie rzadziej niż raz na sześć miesięcy - gdy jakość wody pochodzącej z urządzenia wodociągowego lub indywidualnego ujęcia wody jest badana wielokrotnie w ciągu miesiąca,

a uzyskane wyniki badań odpowiadają wymaganiom określonym w załącznikach nr 1-4 do rozporządzenia;

3) w zależności od przyznanego odstępstwa albo stwierdzonej warunkowej przydatności wody do spożycia - gdy jakość wody pochodzącej z urządzenia wodociągowego lub indywidualnego ujęcia wody nie odpowiada wymaganiom określonym w załącznikach nr 1-4 do rozporządzenia.

§ 17. 1. Organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej na podstawie oceny, o której mowa w § 16 ust. 1, dokonują ocen obszarowych jakości wody oraz szacowania ryzyka zdrowotnego konsumentów.

2. Ocena, o której mowa w ust. 1, zawiera w szczególności:

- 1) wykaz producentów wody zaopatrujących ludność;
- 2) informacje:
 - a) o wielkości produkcji wody dostarczanej od poszczególnych producentów,
 - b) o liczbie ludności zaopatrywanej w wodę,
 - c) o jakości wody,
 - d) o przekroczeniach wartości dopuszczalnych parametrów jakości wody,
 - e) o prowadzonych postępowaniach administracyjnych,
 - f) o działaniach naprawczych prowadzonych przez przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne.

3. Ocena, o której mowa w ust. 1, dotyczy:

- 1) obszaru zaopatrzenia ludności w wodę;
- 2) gminy;
- 3) powiatu;
- 4) województwa;
- 5) kraju.

4. Ocena, o której mowa w ust. 1, wydaje nie rzadziej niż raz na rok, odpowiednio:

- 1) właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny dla obszarów określonych w ust. 3 pkt 1-3;
- 2) właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny dla obszaru określonego w ust. 3 pkt 4;
- 3) Główny Inspektor Sanitarny dla obszaru określonego w ust. 3 pkt 5.

5. Oceny, o których mowa w ust. 3 pkt 1-3, są przekazywane do wiadomości właściwego wójta (burmistrza, prezydenta miasta).

6. Oceny, o których mowa w ust. 3 pkt 4, są przekazywane do wiadomości właściwego marszałka województwa.

§ 18. 1. Zastosowanie materiału lub wyrobu używanego do uzdatniania i dystrybucji wody wymaga uzyskania oceny higienicznej właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego.

2. Ocena, o której mowa w ust. 1, jest wydawana na podstawie dokumentacji projektowej.

3. Dokumentacja, o której mowa w ust. 2, zawiera:

- 1) nazwę i adres obiektu lub elementu obiektu, gdzie zostanie zastosowany oceniany materiał lub wyrób używany do uzdatniania i dystrybucji wody;
- 2) rodzaje zastosowanych wyrobów, materiałów, preparatów z aktualnymi atestami higienicznymi jednostki uprawnionej do wydawania takich atestów;
- 3) określenie miejsca i przeznaczenia zastosowania materiałów, wyrobów, preparatów używanych w procesie uzdatniania i dystrybucji wody;
- 4) w przypadku produktów biobójczych także dokument dopuszczający ten produkt biobójczy do obrotu z określonym zakresem jego stosowania.

4. Ocena, o której mowa w ust. 1, powinna być poparta wynikiem badania wody przeprowadzonym przez właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego pozwalającym na stwierdzenie spełniania wymagań określonych w załącznikach nr 1-4 do rozporządzenia.
5. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny prowadzi wykaz wydanych ocen o materiałach i wyrobach stosowanych do uzdatniania i dystrybucji wody.
6. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny prowadzi wykaz parametrów, które wymagają monitorowania w wodzie dostarczanej odbiorcom usług z uwagi na zastosowane materiały lub wyroby do uzdatniania i dystrybucji wody.

§ 19. 1. Wprowadzenie nowych technologii uzdatniania wody wymaga zgody właściwego państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego.

2. Do oceny nowej technologii uzdatniania wody stosuje się przepisy § 18 ust. 2-4.
3. Właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny prowadzi wykaz zgód, o których mowa w ust. 1.
4. Właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny prowadzi wykaz parametrów, które wymagają monitorowania w wodzie dostarczanej odbiorcom usług z uwagi na stosowane nowe technologie uzdatniania i dystrybucji wody.

§ 20. 1. Konsumenci uzyskują informacje o jakości wody zgodnie z przepisami o dostępie do informacji publicznej.

2. Informacja, o której mowa w ust. 1, powinna zawierać:
 - 1) dane o przekroczeniach dopuszczalnych wartości parametrów jakości wody oraz związanych z nimi zagrożeniach zdrowotnych;
 - 2) dane o pogorszeniu jakości wody pod względem organoleptycznym;
 - 3) informacje o możliwości poprawy jakości wody przy użyciu środków dostępnych dla konsumentów;
 - 4) informacje o planowanych przez przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne przedsięwzięciach naprawczych i harmonogramach ich realizacji;
 - 5) zalecenia mające na celu minimalizację zagrożenia dla zdrowia ludzkiego.

§ 21. 1. W przypadku gdy woda nie spełnia wymagań określonych w załączniku nr 2 do rozporządzenia, przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne występuje do właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego o zgodę na odstępstwo.

2. Udzielenie zgody, o której mowa w ust. 1, jest dopuszczalne, jeżeli nie będzie stanowić potencjalnego zagrożenia dla zdrowia ludzkiego, a zaopatrzenie w wodę o właściwej jakości nie będzie mogło być zrealizowane niezwłocznie za pomocą żadnych innych środków.
3. Wniosek o zgodę na odstępstwo powinien zawierać następujące dane:
 - 1) wskazanie przyczyn występowania w wodzie przekroczeń dopuszczalnych parametrów, a także podejmowane przez przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne działania w celu uzyskania poprawy jakości wody;
 - 2) wykaz parametrów z przekroczeniami dopuszczalnych wartości;
 - 3) wyniki kontroli jakości wody w zakresie parametrów, o których mowa w pkt 2, z ostatnich trzech lat;
 - 4) propozycje maksymalnych dopuszczalnych wartości parametrów, o których mowa w pkt 2;
 - 5) proponowany maksymalny okres odstępstwa;
 - 6) określenie obszaru zaopatrzenia w wodę, którego dotyczy odstępstwo;

- 7) określenie dobowej produkcji wody;
 - 8) określenie liczby ludności zaopatrywanej w wodę;
 - 9) określenie wpływu na przedsiębiorstwa produkcji żywności;
 - 10) propozycje zwiększenia częstotliwości badań w ramach kontroli wewnętrznej w odniesieniu do parametrów, o których mowa w pkt 2;
 - 11) harmonogram działań naprawczych, ocenę kosztów oraz źródła finansowania działań naprawczych;
 - 12) harmonogram działań sprawdzających efektywność procesów naprawczych.
4. Zgoda na odstępstwo przyznawana jest na możliwie najkrótszy okres, nie dłużej jednak niż na trzy lata.

§ 22. 1. Pierwszą zgodę na odstępstwo od dopuszczalnych parametrów przyznaje właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny, informując o tym w terminie czternastu dni właściwego państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego.
2. W przypadku produkcji wody w ilości powyżej 1.000 m³/dobę lub przeznaczonej dla więcej niż 5.000 osób, właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny informuje o tym w terminie czternastu dni Głównego Inspektora Sanitarnego.

§ 23. Główny Inspektor Sanitarny powiadamia Komisję Europejską o każdorazowym udzieleniu zgody na odstępstwo dotyczące produkcji wody w ilości powyżej 1.000 m³/dobę lub przeznaczonych dla więcej niż 5.000 osób oraz przekazuje dane, o których mowa w § 21 ust. 3, w terminie dwóch miesięcy od dnia przyznania odstępstwa.

§ 24. 1. Podmiot, o którym mowa w § 21 ust. 1, przekazuje właściwemu państwowemu powiatowemu lub państwowemu granicznemu inspektorowi sanitarnemu w okresie do sześciu miesięcy przed upływem terminu przyznanego odstępstwa, proporcjonalnie do okresu przyznanego odstępstwa, szczegółowe sprawozdanie z efektywności przeprowadzonych działań naprawczych.
2. W sytuacji braku efektywności przeprowadzonych działań naprawczych, o których mowa w ust. 1, podmiot, o którym mowa w § 21 ust. 1, składa ponadto wniosek o drugą zgodę na odstępstwo, które nie może trwać dłużej niż kolejne trzy lata. Wniosek ten zawiera dane wymienione w § 21 ust. 3.

§ 25. 1. Wniosek o zgodę na odstępstwo wraz ze szczegółowym sprawozdaniem właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny przekazuje niezwłocznie właściwemu państwowemu wojewódzkiemu inspektorowi sanitarnemu.
2. Drugą zgodę na odstępstwo przyznaje właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny.
3. Właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny powiadamia Głównego Inspektora Sanitarnego, w terminie 14 dni, o udzieleniu zgody na drugie odstępstwo.
4. Główny Inspektor Sanitarny powiadamia Komisję Europejską w terminie miesiąca o udzieleniu drugiej zgody na odstępstwo oraz przekazuje dane, o których mowa w § 21 ust. 3, wskazując powody udzielenia tego odstępstwa.

§ 26. Podmiot, o którym mowa w § 21 ust. 1, przekazuje właściwemu państwowemu wojewódzkiemu inspektorowi sanitarnemu szczegółowe sprawozdanie z efektywności przeprowadzonych działań naprawczych w okresie do sześciu miesięcy przed upływem drugiego okresu odstępstwa, proporcjonalnie do okresu przyznanego odstępstwa.

§ 27. W przypadku braku możliwości przeprowadzenia działań naprawczych w ciągu sześciu lat właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny zawiadamia o tym właściwego wójta (burmistrza, prezydenta miasta).

§ 28. 1. Jeżeli z powodu szczególnych okoliczności nie było możliwe pełne wprowadzenie zamierzonych działań naprawczych w odniesieniu do wymagań określonych w załączniku nr 2 do rozporządzenia, podmiot, o którym mowa w § 21 ust. 1, składa wniosek do właściwego państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego o udzielenie trzeciej zgody na odstępstwo. Wniosek ten zawiera dane wymienione w § 21 ust. 3.

2. Właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny przekazuje Głównemu Inspektorowi Sanitarnemu wniosek wraz ze sprawozdaniem, o którym mowa w § 26.

3. Główny Inspektor Sanitarny przekazuje Komisji Europejskiej do zaopiniowania dokumentację, o której mowa w ust. 2.

4. Główny Inspektor Sanitarny może udzielić trzeciej zgody na odstępstwo po uzyskaniu pozytywnej opinii Komisji Europejskiej.

§ 29. 1. W przypadku gdy właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny uzna, że przekroczenie parametru nie stwarza zagrożenia dla zdrowia ludzkiego oraz jeżeli działania naprawcze podjęte przez podmiot, o którym mowa w § 21 ust. 1, są wystarczające do tego, żeby rozwiązać problem w ciągu trzydziestu dni, wniosek o udzielenie odstępstwa nie musi zawierać wszystkich danych wymienionych w § 21 ust. 3. W takiej sytuacji podmiot, o którym mowa w § 21 ust. 1, przedstawi właściwemu państwowemu powiatowemu lub państwowemu granicznemu inspektorowi sanitarnemu maksymalną dopuszczalną wartość parametru, w odniesieniu do którego udzielane jest odstępstwo, oraz termin niezbędny do przeprowadzenia działań naprawczych.

2. Jeżeli przekroczenie wartości dopuszczalnych dla danego parametru utrzymuje się łącznie przez okres dłuższy niż trzydzieści dni w ciągu poprzedzających dwunastu miesięcy, nie stosuje się trybu postępowania wskazanego w ust. 1.

§ 30. Właściwy państwowy powiatowy, państwowy graniczny lub państwowy wojewódzki inspektor sanitarny niezwłocznie po udzieleniu zgody na odstępstwo informuje o udzielonej zgodzie właściwego wójta (burmistrza, prezydenta miasta), w szczególności o rodzaju i warunkach przyznanego odstępstwa, a także zapewnia doradztwo konsumentom, dla których odstępstwo może stanowić szczególne ryzyko.

§ 31. 1. Właściwy państwowy powiatowy, państwowy graniczny oraz państwowy wojewódzki inspektor sanitarny prowadzi wykaz udzielonych zgód na odstępstwo.

2. Właściwy państwowy powiatowy oraz państwowy graniczny inspektor sanitarny raz w miesiącu przekazują informacje o zgodach na odstępstwo państwowemu wojewódzkiemu inspektorowi sanitarnemu.

3. Właściwy państwowy wojewódzki inspektor sanitarny przekazuje wykaz udzielonych zgód na odstępstwo w ciągu roku Głównemu Inspektorowi Sanitarnemu do końca stycznia roku następnego.

§ 32. Rozporządzenie wchodzi w życie z dniem ogłoszenia, z wyjątkiem:

1) przepisów § 6 ust. 1 pkt 1 i 2, ust. 2, § 18 ust. 6 oraz § 19 ust. 4, które wchodzi w życie z dniem 1 stycznia 2008 r.;

2) przepisów § 6 ust. 1 pkt 3 i 4 oraz § 13, które wchodzi w życie z dniem 1 stycznia 2009 r.

ZAŁĄCZNIK Nr 1 PODSTAWOWE WYMAGANIA MIKROBIOLOGICZNE**A. Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda**

Lp.	Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość	
		liczba mikroorganizmów [jtk]	objętość próbki [ml]
1	Escherichia coli	0	100
2	Enterokoki	0	100

B. Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda wprowadzana do jednostkowych opakowań

Lp.	Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość	
		liczba mikroorganizmów [jtk]	objętość próbki [ml]
1	Escherichia coli	0	250
2	Enterokoki	0	250
3	Pseudomonas aeruginosa	0	250
4	Ogólna liczba mikroorganizmów w 36±2°C po 48 h	20	1
5	Ogólna liczba mikroorganizmów w 22±2°C po 72 h	100	1

C. Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda w cysternach, zbiornikach magazynujących wodę w środkach transportu lądowego, powietrznego lub wodnego

Lp.	Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość parametru w próbce wody pobranej	
		liczba mikroorganizmów [jtk]	objętość próbki [ml]
1	Escherichia coli	0	100
2	Enterokoki	0	100
3	Pseudomonas aeruginosa	0	100
4	Ogólna liczba mikroorganizmów w 36±2°C po 48 h	100	1

D. Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać ciepła woda

Lp.	Parametr	Liczba mikroorganizmów [jtk]	Objętość próbki [ml]
1	Legionella sp. ¹⁾	<100	100

Objaśnienia:

¹⁾ Należy badać w ciepłej wodzie w budynkach zamieszkania zbiorowego i zakładach opieki zdrowotnej zamkniętej (od dnia 1 stycznia 2008 r.).

Uwaga: W zakładach opieki zdrowotnej zamkniętej na oddziałach, w których przebywają pacjenci o obniżonej odporności, w tym objęci leczeniem immunosupresyjnym, pałeczki Legionella sp. powinny być nieobecne w próbce wody o objętości 1.000 ml.

**ZAŁĄCZNIK Nr 2 PODSTAWOWE WYMAGANIA CHEMICZNE, JAKIM
POWINNA ODPOWIADAĆ WODA**

Lp.	Parametry	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Jednostka
1	Akryloamid	0,10 ^{1),2)}	µg/l
2	Antymon	0,005	mg/l
3	Arsen	0,010	mg/l
4	Azotany	50 ³⁾	mg/l
5	Azotyny	0,50 ³⁾	mg/l
6	Benzen	1,0	µg/l
7	Benzo(a)piren	0,010	µg/l
8	Bor	1,0	mg/l
9	Bromiany	0,025 ^{3a)}	mg/l
9a	Bromiany	0,010 ^{4),5)}	mg/l
10	Chlorek winylu	0,50 ^{2),6)}	µg/l
11	Chrom	0,050	mg/l
12	Cyjanki	0,050	mg/l
13	1,2-dichloroetan	3,0	µg/l
14	Epichlorohydryna	0,10 ^{1),2)}	µg/l
15	Fluorki	1,5	mg/l
16	Kadm	0,005	mg/l
17	Miedź	2,0 ⁷⁾	mg/l
18	Nikiel	0,020	mg/l
19	Ołów	0,025 ^{7a)}	mg/l
19a	Ołów	0,010 ^{7b)}	mg/l
20	Pestycydy	0,10 ^{8),9)}	µg/l
21	Σ pestycydów	0,50 ^{8),10)}	µg/l
22	Rtęć	0,001	mg/l
23	Selen	0,010	mg/l
24	Σ trichloroetenu i tetrachloroetenu	10	µg/l
25	Σ Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	0,10 ¹¹⁾	µg/l
26	Σ THM	150 ^{3a)}	µg/l
26 a	Σ THM	100 ^{4),5),12)}	µg/l

Objaśnienia:

¹⁾ Oznaczać, gdy wystąpienie parametru w wodzie może wynikać ze stosowanej technologii uzdatniania wody lub materiałów konstrukcyjnych zastosowanych w instalacjach.

²⁾ Wartość odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie, obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą.

- 3) Należy spełnić warunek: $[\text{azotany}]/50 + [\text{azotyny}]/3 \leq 1$, gdzie wartości w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenie azotanów (NO_3) i azotynów (NO_2) w mg/l, ponadto aby stężenie azotynów w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej lub innych urządzeń dystrybucji nie przekraczało wartości 0,10 mg/l.
- 3a) Stosuje się do dnia 1 stycznia 2008 r.
- 4) Stosuje się od dnia 1 stycznia 2008 r.
- 5) W miarę możliwości bez ujemnego wpływu na dezynfekcję, powinno dążyć się do osiągnięcia niższej wartości.
- 6) Oznaczać w wodzie przesyłanej instalacjami z polichloru winylu.
- 7) Wartość dopuszczalna, jeżeli nie powoduje zmiany barwy wody spowodowanej agresywnością korozyjną wody dla rur miedzianych.
- 7a) Stosuje się do dnia 1 stycznia 2013 r.
- 7b) Stosuje się od dnia 1 stycznia 2013 r.
- 8) Termin "pestycydy" obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentydy, slimicydy, a także produkty pochodne (m.in. regulatory wzrostu) oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji; oznaczać jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać.
- 9) Wartość stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru NDS wynosi 0,030 $\mu\text{g/l}$.
- 10) Σ pestycydów oznacza sumę poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach monitoringu.
- 11) Wartość oznacza sumę stężeń wyszczególnionych związków:
benzeno(b)fluoranten,
benzeno(k)fluoranten,
benzeno(ghi)perylene,
indeno(1,2,3,-c,d)piren.
- 12) Σ THM - wartość oznacza sumę stężeń związków:
trichlorometan,
dichlorobromometan,
dibromochlorometan,
tribromometan.

ZAŁĄCZNIK Nr 3 DODATKOWE WYMAGANIA MIKROBIOLOGICZNE, ORGANOLEPTYCZNE, FIZYKOCHEMICZNE ORAZ RADIOLOGICZNE, JAKIM POWINNA ODPOWIADAĆ WODA

A. Wymagania mikrobiologiczne

Lp.	Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość parametru w próbce wody	
		liczba mikroorganizmów [jtk]	objętość próbki [ml]
1	Bakterie grupy coli ¹⁾	0	100
2	Ogólna liczba mikroorganizmów w 36±2°C po 48 h	50	1
3	Ogólna liczba mikroorganizmów w 22±2°C po 72 h	100	1
4	Clostridium perfringens (łącznie ze sporami) ²⁾	0	100

B. Wymagania organoleptyczne i fizykochemiczne

Lp.	Parametr	Dopuszczalne zakresy wartości ³⁾	Jednostka
1	Amonowy jon	0,50	mg/l
2	Barwa	15 ⁴⁾	mg/l ⁵⁾
3	Chlorki	250 ⁶⁾	mg/l
4	Glin	0,200	mg/l
5	Mangan	0,050	mg/l
6	Mętność	1	NTU
7	Ogólny węgiel organiczny	5,0 ⁷⁾	mg/l
8	pH	6,5-9,5 ⁶⁾	
9	Przewodność	2500 ⁶⁾	μS/cm ⁸⁾
10	Siarczany	250 ⁶⁾	mg/l
11	Smak	akceptowalny ⁴⁾	-
12	Sód	200	mg/l
13	Utlenialność z KMnO ₄	5 ^{9),10)}	mg/l
14	Zapach	akceptowalny ⁴⁾	-
15	Żelazo	0,200	mg/l

C. Wymagania radiologiczne

Lp.	Parametr	Dopuszczalne zakresy wartości ³⁾	Jednostka
1	Tryt	100	Bq/l
2	Całkowita dopuszczalna dawka	0,10 ^{11),12)}	mSv/rok

Objaśnienia:

- 1) Dopuszcza się pojedyncze bakterie wykrywane sporadycznie, nie w kolejnych próbkach, do 5% próbek w ciągu roku.
- 2) Należy badać w wodzie pochodzącej z ujęć powierzchniowych i mieszanych, a w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wartości, należy zbadać, czy nie ma zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności innych mikroorganizmów chorobotwórczych, np.: Cryptosporidium.
- 3) W przypadku podania jednej wartości dolna wartość zakresu wynosi zero.
- 4) Akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian.
- 5) Wyrażona w mg/l Pt.
- 6) Parametr powinien być uwzględniony przy ocenie agresywnych właściwości korozyjnych wody.
- 7) Nie musi być oznaczany dla produkcji wody mniejszych niż 10.000 m³ dziennie.
- 8) Oznaczana w temperaturze 25 °C.
- 9) Nie musi być oznaczany, jeśli badane jest OWO.
- 10) Indeks nadmanganianowy - utlenianie powinno być przeprowadzone w ciągu 10 min. w temperaturze 100 °C w środowisku kwaśnym z wykorzystaniem nadmanganianu.
- 11) Wyłączając tryt, potas-40, radon i produkty rozkładu radonu.
- 12) Częstotliwość i metody monitorowania zostaną określone w terminie późniejszym.

ZAŁĄCZNIK Nr 4 DODATKOWE WYMAGANIA CHEMICZNE, JAKIM POWINNA ODPOWIADAĆ WODA

Lp.	Parametry	Dopuszczalne zakresy wartości ¹⁾	Jednostka
1	Bromodichlorometan	0,015	mg/l
2	Chlor wolny ²⁾	0,3 ³⁾	mg/l
3	Chloraminy	0,5	mg/l
4	Σ chloranów i chlorynów ⁴⁾	0,7	mg/l
5	Ozon ⁵⁾	0,05	mg/l
6	Formaldehyd	0,050	mg/l
7	Ftalan dibutyłu	0,020	mg/l
8	Magnez	30-125 ⁶⁾	mg/l
9	Srebro	0,010	mg/l
10	Tetrachlorometan (czterochlorek węgla)	0,002	mg/l
11	Σ trichlorobenzenów	0,020	mg/l
12	2,4,6-trichlorofenol	0,200	mg/l
13	Trichlorometan (chloroform)	0,030	mg/l
14	Twardość	60-500 ⁷⁾	mg/l

Objaśnienia:

¹⁾ W przypadku podania jednej wartości dolna wartość zakresu wynosi zero.

²⁾ W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana chlorem lub jego związkami.

³⁾ Dopuszczalne stężenie wolnego chloru w zbiorniku magazynującym wodę w środkach transportu lądowego, powietrznego lub wodnego wynosi 0,3-0,5 mg/l.

⁴⁾ W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana dwutlenkiem chloru.

⁵⁾ W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli ozon jest stosowany w procesie uzdatniania wody.

⁶⁾ Nie więcej niż 30 mg/l magnezu, jeżeli stężenie siarczanów jest równe lub większe od 250 mg/l. Przy niższej zawartości siarczanów dopuszczalne stężenie magnezu wynosi 125 mg/l; wartość zalecana ze względów zdrowotnych - oznacza, że jest pożądana dla zdrowia ludzkiego, ale nie nakłada obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości podanej w załączniku przez przedsiębiorstwo wodno-kanalizacyjne.

⁷⁾ W przeliczeniu na węglan wapnia; wartość zalecana ze względów zdrowotnych - oznacza, że jest to wartość pożądana dla zdrowia ludzkiego, ale nie nakłada obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości podanej w załączniku przez przedsiębiorstwo wodno-kanalizacyjne.

ZAŁĄCZNIK Nr 5 ZAKRES PARAMETRÓW OBJĘTYCH MONITORINGIEM KONTROLNYM I PRZEGLĄDOWYM

1. Minimalny zakres parametrów objętych monitoringiem kontrolnym	
Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi	
pochodząca z ujęć powierzchniowych	pochodząca z ujęć podziemnych
1.1. Parametry fizyczne i organoleptyczne	
1. Barwa	1. Barwa
2. Mętność	2. Mętność
3. pH	3. pH
4. Przewodność	4. Przewodność
5. Zapach	5. Zapach
6. Smak	6. Smak
1.2. Parametry chemiczne	
1. Amonowy jon	1. Amonowy jon
2. Azotany	2. Azotany
3. Azotyny	3. Azotyny
4. Chlor wolny ¹⁾	4. Chlor wolny ¹⁾
5. Σ chloranów i chlorynów ²⁾	5. Σ chloranów i chlorynów ²⁾
6. Glin ³⁾	6. Glin ³⁾
	7. Mangan
	8. Żelazo
1.3. Parametry mikrobiologiczne	
1. Escherichia coli	1. Escherichia coli
2. Enterokoki	2. Enterokoki
3. Bakterie grupy coli	3. Bakterie grupy coli
4. Clostridium perfringens łącznie ze sporami	

2. Zakres parametrów objętych monitoringiem przeglądowym

Obejmuje wszystkie parametry zawarte w załącznikach nr 1-3 do rozporządzenia oraz parametry o lp. 2, 4 i 5 z załącznika nr 4 do rozporządzenia w zależności od stosowanych metod dezynfekcji wody.

Objaśnienia:

- 1) Oznaczać, jeżeli woda jest dezynfekowana chlorem lub jego związkami.
- 2) Oznaczać, jeżeli woda jest dezynfekowana dwutlenkiem chloru.
- 3) Oznaczać przy stosowaniu związków glinu jako koagulanta lub gdy glin zawarty w wodzie jest pochodzenia naturalnego; w obu przypadkach zawartość glinu w wodzie powinna być badana u konsumenta.

ZALĄCZNIK Nr 6 MINIMALNA CZĘSTOTLIWOŚĆ POBIERANIA PRÓBEK WODY DO BADAŃ

Objętość rozprowadzanej lub produkowanej wody w strefie zaopatrzenia^{1),2)} [m³/24 h]	Monitoring kontrolny [liczba próbek/rok]	Monitoring przeglądowy [liczba próbek/rok]
≤ 100	3)	3)
> 100 ≤ 1.000	4	1
> 1.000 ≤ 10.000	4+3 na każde 1.000 m ³ /24 h i część tej wartości stanowiącej uzupełnienie do całości	1+1 na każde 3.300 m ³ /24 h i część tej wartości stanowiącej uzupełnienie do całości
> 10.000 ≤ 100.000		3+1 na każde 10.000 m ³ /24 h i część tej wartości stanowiącej uzupełnienie do całości
> 100.000		10+1 na każde 25.000 m ³ /24 h i część tej wartości stanowiącej uzupełnienie do całości

Objaśnienia:

- ¹⁾ Strefa zaopatrzenia jest geograficznie określonym obszarem, do którego woda przeznaczona do spożycia przez ludzi dochodzi z jednego lub więcej źródeł i na którym jakość wody może być traktowana w przybliżeniu jako jednolita.
- ²⁾ Objętości wody obliczane jako średnie w ciągu roku. Do określenia minimalnej częstotliwości można też stosować liczbę mieszkańców w zaopatrywanej strefie, przyjmując wielkość zużycia wody równą 200 l/dobę na 1 osobę.
- ³⁾ Ustalenie częstotliwości zależy od właściwego państwowego powiatowego lub granicznego inspektora sanitarnego, jednak nie rzadziej niż 2 próbki na rok dla monitoringu kontrolnego; 1 próbkę na 2 lata dla monitoringu przeglądowego.

ZAŁĄCZNIK Nr 7 MINIMALNA CZĘSTOTLIWOŚĆ POBIERANIA PRÓBEK CIEPŁEJ WODY ORAZ PROCEDURY POSTĘPOWANIA W ZALEŻNOŚCI OD WYNIKÓW BADANIA BAKTERIOLOGICZNEGO¹⁾

Liczba Legionella sp. w 100 ml	Ocena skażenia	Postępowanie	Badanie
<100 <10 ²	brak/ znikome	System pod kontrolą - nie wymaga podjęcia specjalnych działań.	Po 1 roku lub po 3 latach ²⁾
>100 10 ² - 10 ³	średnie	Jeżeli większość próbek jest pozytywna, należy sieć wodną uznać za skolonizowaną przez pałeczki Legionella, znaleźć przyczynę (dokonać przeglądu technicznego sieci, sprawdzić temperaturę wody) i podjąć działania zmierzające do redukcji liczby bakterii. Dalsze działania (czyszczenie i dezynfekcja) zależą od wyniku następnego badania.	Po 4 tygodniach, jeżeli wynik badania nie ulegnie zmianie, należy przeprowadzić czyszczenie i dezynfekcję, powtórzyć badanie po 1 tygodniu, następnie po 1 roku.
>1.000 10 ³ - 10 ⁴	wysokie	Przystąpić do działań interwencyjnych jw., włącznie z czyszczeniem i dezynfekcją systemu - woda nie nadaje się do pryszniców.	Po 1 tygodniu od czyszczenia i dezynfekcji, następnie co 3 miesiące ³⁾
>10.000 >10 ⁴	bardzo wysokie	Natychmiast wyłączyć z eksploatacji urządzenie i instalację wody ciepłej oraz przeprowadzić zabiegi ich czyszczenia i dezynfekcji.	Po 1 tygodniu od czyszczenia i dezynfekcji, następnie co 3 miesiące ³⁾

Objaśnienia:

¹⁾ Jeżeli jest to wynik badania 1-2 próbek, w celu wykluczenia skażenia punktowego powinno być pobranych i zbadanych więcej próbek.

²⁾ Jeżeli w kolejnych badaniach w odstępach rocznych stwierdzono < 100 jtk/100 ml.

³⁾ Jeżeli w kolejnych dwóch badaniach wykonanych w odstępach trzech miesięcy stwierdzono < 100 jtk/100 ml, to następne badanie można wykonać za rok.

Uwaga:

Postępowanie dezynfekcyjne (dezynfekcja termiczna lub chemiczna) powinno zostać ponadto podjęte zawsze:

- 1) w przypadku wyłączenia instalacji wodociągowej na dłużej niż 1 miesiąc;
- 2) jeśli instalacja lub jej część została wymieniona lub zabiegi konserwacyjne mogły prowadzić do jej zanieczyszczenia;
- 3) w instalacji wodociągowej w miejscu przebywania osób, u których wystąpiło podejrzenie lub stwierdzono zachorowanie na legionellozę.

ZAŁĄCZNIK Nr 8 MINIMALNA CZĘSTOTLIWOŚĆ POBIERANIA PRÓBEK WODY WPROWADZANEJ DO JEDNOSTKOWYCH OPAKOWAŃ

Objętość wody produkowanej i dostarczanej do sprzedaży w butelkach i pojemnikach w ciągu doby m ³	Monitoring kontrolny liczba próbek ¹⁾	Monitoring przeglądowy liczba próbek ¹⁾
≤ 10	1	1
> 10 ≤ 60	12	1
>60	1 na każde 5 m ³ i na część tej wartości stanowiącą uzupełnienie do całości	1 na każde 100 m ³ i na część tej wartości, stanowiącą uzupełnienie do całości

Objaśnienie:

¹⁾ Zakres badań mikrobiologicznych zgodny z załącznikiem nr 1 do rozporządzenia, część B.

ZAŁĄCZNIK Nr 9 CHARAKTERYSTYKI METOD BADAŃ**A. Parametry chemiczne, dla których określono charakterystykę metod badawczych**

Dla podanych w tabeli parametrów określono, że stosowana metoda analizy musi co najmniej umożliwiać oznaczanie wartości dopuszczalnej z podaną poprawnością, precyzją i granicą wykrywalności. Niezależnie od czułości zastosowanej metody analizy, wyniki należy wyrażać z co najmniej taką samą liczbą miejsc po przecinku, jaką podano w wartościach dopuszczalnych w załącznikach nr 2 i 3 do rozporządzenia.

Lp.	Parametry	Poprawność [% wartości parametrów] ¹⁾	Precyzja [% wartości parametrów] ²⁾	Granica wykrywalności [% wartości parametrów] ³⁾	Warunki
1	2	3	4	5	6
1	Akryloamid	-	-	-	⁴⁾
2	Amonowy jon	10	10	10	
3	Antymon	25	25	25	
4	Arsen	10	10	10	
5	Azotany	10	10	10	
6	Azotyny	10	10	10	
7	Barwa	10	10	10	
8	Benzen	25	25	25	
9	Benzo(a)piren	25	25	25	
10	Bor	10	10	10	
11	Bromiany	25	25	25	
12	Bromodichlorometan	25	25	25	
13	Chlor wolny	10	10	10	
14	Chloraminy	10	10	10	
15	Chlorany	25	25	25	

16	Chloryny	25	25	25	
17	Chlorki	10	10	10	
18	Chrom	10	10	10	
19	Chlorek winylu	25	25	25	4)
20	Cyjanki	10	10	10	5)
21	1,2-dichloroetan	25	25	10	
22	Epichlorohydryna	25	25	25	4)
23	Fluorki	10	10	10	
24	Formaldehyd	25	25	25	
25	Ftalan dibutyli	25	25	10	
26	Glin	10	10	10	
27	Kadm	10	10	10	
28	Magnez	10	10	10	
29	Mangan	10	10	10	
30	Mętność	25	25	25	
31	Miedź	10	10	10	
32	Nikiel	10	10	10	
33	Ołów	10	10	10	
34	Pestycydy	25	25	25	6)
35	Rteć	20	10	20	
36	Selen	10	10	10	
37	Siarczany	10	10	10	
38	Srebro	10	10	10	
39	Sód	10	10	10	
40	Σ trichlorobenzeny	25	25	25	
41	Σ trichloetenu i tetrachloetenu	25	25	10	
42	Σ THM	25	25	10	
43	Tetrachlorometan	25	25	25	
44	2,4,6-trichlorofenol	25	25	25	
45	Trichlorometan	25	25	25	
46	Twardość	10	10	10	
47	Utlenialność	10	10	10	8)
48	WWA	25	25	25	7)
49	Żelazo	10	10	10	

Objaśnienia:

- 1) Poprawność jest błędem systematycznym i jest to stopień zgodności między średnim wynikiem uzyskanym w szeregu powtórzeń a wartością prawdziwą mierzonej wartości.
- 2) Precyzja jest błędem przypadkowym i zwykle wyrażona jest jako odchylenie standardowe (wewnątrz i między partiami) rozkładu wyników od średniej; aprobowana dokładność stanowi dwukrotność względnego odchylenia standardowego.
- 3) Granica wykrywalności jest to wartość trzykrotnego odchylenia standardowego wyznaczonego dla serii analiz próbek o niskim stężeniu badanego parametru lub pięciokrotnego odchylenia standardowego wyznaczonego dla serii analiz prób ślepych.
- 4) O ile nie ma możliwości oznaczania w wodzie, należy kontrolować dopuszczalny poziom monomerów zawarty w specyfikacji dla produktu.
- 5) Metoda powinna określać całkowitą ilość cyjanków we wszystkich formach.

- 6) Charakterystyka poprawności metody powinna być stosowana do każdego pestycydu z osobna i jej wartość zależy od rozpatrywanego pestycydu.
- 7) Charakterystyki poprawności stosuje się do poszczególnych substancji na poziomie 25 % wartości dopuszczalnych.
- 8) Indeks nadmanganianowy - utlenianie powinno być przeprowadzone w ciągu 10 min. w temperaturze 100 °C w środowisku kwaśnym z wykorzystaniem nadmanganianu.

B. Parametry mikrobiologiczne, dla których określono metody badań

Lp.	Parametr	Zalecane normy ¹⁾
1	Ogólna liczba mikroorganizmów w 36°C i w 22°C	PN-EN ISO 6222
2	Bakterie grupy coli, Escherichia coli	PN-EN ISO 9308-1
3	Enterokoki	PN-EN ISO 7899-2
4	Clostridium perfringens (łącznie ze sporami)	-
5	Pseudomonas aeruginosa	PN-EN 12780
6	Legionella sp.	PN-ISO 11731 PN-ISO 11731-2

Objaśnienie:

¹⁾ Dopuszcza się możliwość stosowania metod alternatywnych pod warunkiem udokumentowania, że dana metoda jest równoważna lub lepsza od zalecanej i zgłoszona właściwym organom Państwowej Inspekcji Sanitarnej oraz Komisji Europejskiej.

C. Parametry, dla których nie podano charakterystyki metod badań

- 1) zapach;
- 2) smak;
- 3) całkowity węgiel organiczny.