

Harmonogram zajęć z Chemicznego Monitoringu Środowiska (III OŚ) - laboratorium

Numer ćwiczenia	Tytuł ćwiczenia
1	Pobieranie próbek glebowych.
2	Monitoring zanieczyszczeń powietrza w Białymstoku.
3	Oznaczanie ditlenku węgla w powietrzu atmosferycznym.
4	Oznaczanie azotu amonowego metodą miareczkowania alkacymetrycznego ze wstępną destylacją.
5	Spektrofotometryczne oznaczanie sumy azotanów(III) i azotanów(V) w wodzie.
6	Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) standardową zmodyfikowaną metodą dichromianową.
7	Oznaczanie jonów chlorkowych w wodach naturalnych z użyciem jonoselektywnej elektrody chlorkowej.
8	Oznaczanie fosforanów w glebie.
9	Mobilność metali ciężkich w glebie.

POBIERANIE PRÓBEK GLEBOWYCH

na podstawie PN-R-04031:1997

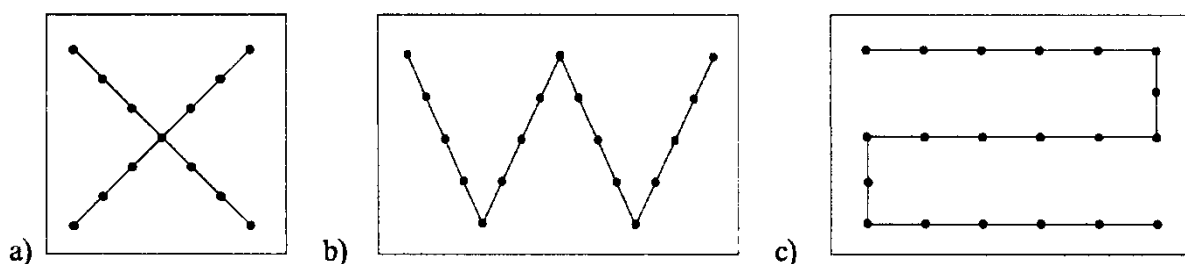
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie ze sposobami pobierania próbek z wierzchniej warstwy gleb ornych mineralnych i organicznych oraz trwałych użytków zielonych do określenia zawartości fosforanów oraz oceny mobilności metali ciężkich w glebie.

Sposób wykonania

Przed przystąpieniem do pobierania próbek należy sporządzić szkic działki przeznaczonej do badań.

1. Próbką (ogólna uśredniona) powinna reprezentować obszar działki o zbliżonych warunkach przyrodniczych (typ, rodzaj i gatunek gleby, ukształtowanie terenu) i agrotechnicznych (przedplon, uprawa, nawożenie).
2. Powierzchnia użytku przypadająca na próbkę ogólną, przy wyrównanej pod względem glebowym powierzchni i zbliżonym ukształtowaniu terenu, nie może przekroczyć obszaru 4ha.
3. Próbki ogólne powinny być zaznaczone na dokładnie wykonanym szkicu, opatrzone kolejnymi numerami wraz z określeniem powierzchni pola, którą reprezentują. Próbki pobrane z użytków zielonych muszą być oprócz numeru oznakowane X.
4. Aby sporządzić próbkę ogólną należy pobrać do 20 próbek pierwotnych według schematu:



zaleca się prostopadły kierunek pobierania do zabiegów agrotechnicznych (uprawa, nawożenie)

6. Próbką ogólną (uśredniona) powinna ważyć około 0,5 kg.
7. Próbki pierwotne pobiera się łaską glebową z wierzchniej warstwy gleby 0-20cm, kolejno wykonując czynności:
 - w miejscu pobierania próbki pierwotnej (pojedynczej), rolę świeżo zaoraną przydeptać
 - pionowo ustawić łaskę do powierzchni gleby
 - wcisnąć łaskę do oporu (na wysokość poprzeczki ograniczającej)
 - wykonać pełny obrót i wyjąć łaskę
 - zawartość wgłębienia (zasobnika) przenieść do pojemnika
 - po pobraniu próbek pojedynczych, całość wymieszać i napełnić kartonik lub woreczek
8. Próbek nie należy pobierać:
 - na obrzeżach pola do 5m
 - w miejscach po stogach i kopcach
 - w rowach, brzdach, kretowiskach i żwirowiskach

- w zagłębieniach i ostrych wzniesieniach terenu (w razie potrzeby z tych miejsc pobrać dodatkowe próbki).
9. Najodpowiedniejszym okresem pobierania próbek glebowych jest okres wiosenny lub jesienny przed wysiewem nawozów.
 10. Należy unikać pobierania próbek bezpośrednio po zastosowaniu nawozów mineralnych, po nawożeniu organicznym oraz w okresie nadmiernej suszy lub wilgotnej gleby.
 11. Należy zwrócić uwagę na zgodność oznaczeń zawartych na opakowaniu próbki z jej odpowiednikiem na szkicu pola.
 12. Próbki tak opisane wraz z opisanym szkicem gospodarstwa, należy dokładnie zapakować i dostarczyć bezpośrednio do laboratorium.
 13. Z ogólnej próbki gleby po dostarczeniu do laboratorium należy przygotować próbkę laboratoryjną wykonując kolejno czynności:
 - próbkę ogólną gleby wysypać na tacę z tworzywa sztucznego i dokładnie wymieszać
 - rozdrobnić większe grudki gleby i usunąć widoczne części resztek roślinnych i innych zanieczyszczeń stałych
 - przenieść ponownie próbkę gleby do tekturowego pudełka i suszyć (pudełko otwarte) przez około dwa tygodnie w suchym i przewiewnym pomieszczeniu do stanu powietrznie suchego
 14. W celu przygotowania próbki gleby do badań należy:
 - w zależności od potrzeby pobrać odpowiednią część próbki laboratoryjnej
 - rozdrobnić ją mechanicznie lub ręcznie
 - przesiać przez sito o średnicy oczka 2 mm

Opracowanie wyników

1. Sporządzić protokół pobierania próbek gleby według Polskiej Normy. Powinien on zawierać:
 - cel badań
 - powierzchnię działki i rodzaj użytku
 - schemat pobierania próbek
 - oznaczenie próbki ogólnej
 - masę pobranej próbki
 - miejsce i datę pobrania
 - dane osoby pobierającej

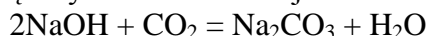
Wymagania

1. Zasady pobierania próbek gleby do analizy chemicznej.
2. Sposoby przygotowania próbki laboratoryjnej i próbki do badań.

OZNACZANIE DITLENKU WĘGLA W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Pobieranie próbek powietrza

Metody analizy zanieczyszczeń powietrza można podzielić na metody manualne i metody automatyczne. Metody manualne polegają na pobraniu próbki powietrza i analizie jego składu bezpośrednio przez człowieka. W metodach automatycznych pobranie próbki powietrza i oznaczenie w niej analitów są wykonywane przez analizator gazowy. W zależności od sposobu wyodrębniania badanego składnika metody manualne można podzielić na sedymentacyjne, izolacyjne oraz aspiracyjne. W metodach sedymentacyjnych badane zanieczyszczenie osadza się na znanej powierzchni urządzenia wychwytyjącego. Następnie określa się ilość osadzonego zanieczyszczenia w stosunku do jednostki powierzchni urządzenia wychwytyjącego i czasu trwania pobierania próbki. W metodach izolacyjnych próbkę badanego powietrza pobiera się do pojemnika, np. pipety gazowej, butelki szklanej lub worka wykonanego z odpowiedniego tworzywa. Pobrana próbka jest następnie transportowana do laboratorium w celu wykonania analizy. W metodzie aspiracyjnej badane zanieczyszczenia wyodrębnia się w czasie przepuszczania przez selektywny filtr. Filtr ten może być ciałem stałym lub ciekłym i może zatrzymywać zanieczyszczenia na drodze procesu fizycznego, reakcji chemicznej lub oddziaływania fizykochemicznego. Przykładem metody może być określenie zawartości dwutlenku węgla na drodze przepuszczania powietrza przez płuczkę zawierającą substancję wiążącą. Schemat przyrządu do pobierania próbek powietrza metodą aspiracyjną przedstawiono na rysunku 1. Powietrze atmosferyczne zawierające dwutlenek węgla jest zasysane przez pompę urządzenia do wnętrza przyrządu i filtrowane w celu usunięcia stałych zanieczyszczeń. Przechodząc przez rotometr (wskaźnik przepływu) trafia do płuczki zawierającej roztwór wodorotlenku sodu. W płuczce dwutlenek węgla jest wychwytywany i wiązany na drodze reakcji:



Następnie powietrze pozbawione dwutlenku węgla przechodzi przez osuszacz (szklane naczynie wypełnione środkiem higroskopijnym) i gazomierz. W gazomierzu jest odczytywana objętość przepuszczonego powietrza. Następnie powietrze przechodząc przez pompę urządzenia jest usuwane na zewnątrz przyrządu pomiarowego.

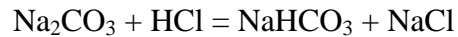
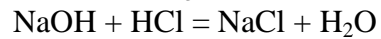
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodami pobierania próbek powietrza do analizy oraz oznaczenie ditlenku węgla w powietrzu atmosferycznym.

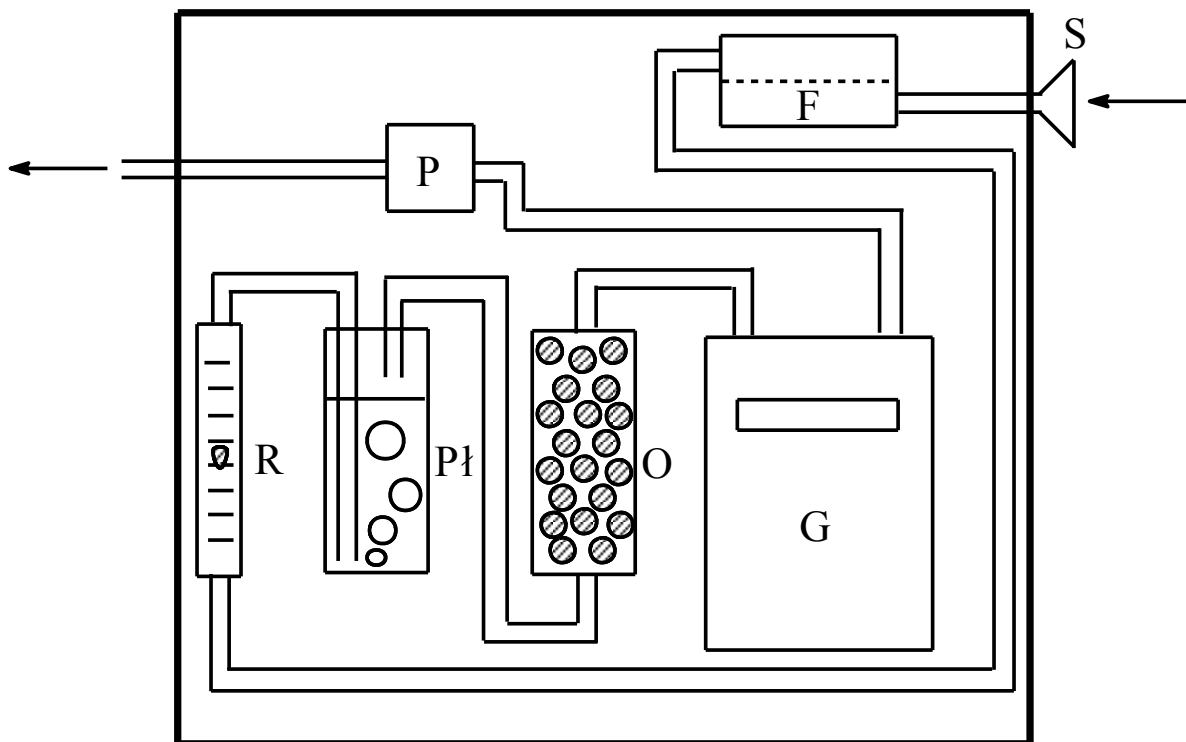
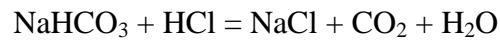
Wykonanie oznaczenia

W płuczce przyrządu do pobierania próbek powietrza umieścić 100 ml 0,2 mol/dm³ roztworu NaOH. Zapisać aktualny stan wskazań licznika gazomierza. Po sprawdzeniu szczelności wszystkich połączeń włączyć przyrząd. Przepuszczać powietrze atmosferyczne przez ok. 1 – 1,5 godz. Ilość przepuszczonego powietrza atmosferycznego nie powinna być mniejsza niż 0,3 m³. Po zakończeniu procesu pobierania powietrza na liczniku gazomierza odczytać dokładną wartość przepuszczonego powietrza. Następnie należy pobrać z płuczki za pomocą pipety 20 ml roztworu NaOH zawierającego Na₂CO₃ i umieścić w kolbie stożkowej. Dodać 6 kropeł roztworu fenoloftaleiny i natychmiast miareczkować 0,1 mol/dm³ HCl do zaniku różowej barwy. Odczytać poziom kwasu w biurecie. Objętość zużytego na

miareczkowanie kwasu solnego odpowiada ilości potrzebnej na zmiareczkowanie całkowitej zawartości NaOH i połowy zawartości Na₂CO₃:



Następnie do kolby stożkowej dodaje się 3 krople oranżu metylowego i w dalszym ciągu miareczkuje, aż do zmiany zabarwienia roztworu z żółtej na cebulkową. Ponownie odczytuje się poziom kwasu w biurecie. Objętość zużytego na miareczkowanie kwasu solnego odpowiada ilości potrzebnej na zmiareczkowanie drugiej połowy zawartości Na₂CO₃:



Rys. 1. Schemat przyrządu do pobierania próbek powietrza metodą aspiracyjną: S – sonda, F – filtr, P – pompa, G – gazomierz, O – osuszacz, Pł – płuczka, R – rotametr.

Opracowanie wyników

Zawartość ditlenku węgla zawartego w powietrzu atmosferycznym wyliczyć na podstawie wzoru:

$$C_{CO_2} = \frac{10 \times C_{HCl} \times V_{HCl} \times M_{CO_2}}{V_p \times d_p} \times 100\%$$

C_{CO_2} - Stężenie dwutlenku węgla zawartego w powietrzu atmosferycznym [%]

C_{HCl} - Stężenie kwasu solnego [mol/dm³]

V_{HCl} - Objętość kwasu solnego zużyta na miareczkowanie próbki wobec oranżu metylowego [dm³]

M_{CO_2} - masa molowa dwutlenku węgla [g/mol]

V_p - objętość powietrza przepuszczonego przez przyrząd do pobierania próbek powietrza [dm³]

d_p - gęstość powietrza (1,275 g/dm³)

10 - wynik iloczynu współczynników: 2 (współczynnik wynikający ze stechiometrii reakcji) i 5 (współczynnik wynikający z objętości NaOH pobranego do analizy)

Wymagania

1. Źródła emisji ditlenku węgla do atmosfery.
2. Skutki zanieczyszczenia powietrza ditlenkiem węgla.
3. Metody pobierania próbek powietrza oraz oznaczania ditlenku węgla.

OZNACZANIE AZOTU AMONOWEGO METODĄ MIARECZKOWANIA ALKACYMETRYCZNEGO PO WSTĘPNEJ DESTYLACJI

Zawartość tzw. azotu ogólnego w wodzie jest sumą zawartości wszystkich form występowania azotu:

$$N_{\text{og}} = N_{\text{NH}_3} + N_{\text{NO}_2} + N_{\text{NO}_3} + N_{\text{org}}$$

gdzie:

N_{og} - azot ogólny,

N_{NH_3} - azot amonowy (amoniak i sole amonowe),

N_{NO_2} - azot azotynowy (azotany(III)),

N_{NO_3} - azot azotanowy (azotany(V)),

N_{org} - azot w związkach organicznych.

Amoniak (azot amonowy) występujący w wodach powierzchniowych pochodzi zwykle z biochemicznego rozkładu organicznych związków azotowych roślinnych lub zwierzęcych, jak białko i produkty jego rozpadu, mocznik itp. Źródłem amoniaku mogą być także zrzuty ścieków przemysłowych (np. z koksowni) lub ścieków miejskich. Zawartość amoniaku w ściekach miejskich może dochodzić do kilkudziesięciu mg/dm^3 N_{NH_4} . W wodach silnie zanieczyszczonych amoniak może pochodzić także z biochemicznego procesu redukcji azotanów.

W wodach podziemnych amoniak może występować na skutek redukcji azotanów(III) i azotanów(V) przez siarkowodór, piryty i inne związki redukujące. Podwyższone ilości amoniaku w wodach podziemnych związane są zwykle ze znaczną zawartością związków żelaza lub związków humusowych.

Duża zawartość amoniaku w wodach użytkowych jest niepożądana. W procesie uzdatniania wody amoniak stwarza trudności przy chlorowaniu wody, a poza tym zwiększa korozję rur wodociągowych.

Z punktu widzenia sanitarnego istotne znaczenie ma nie tylko zawartość amoniaku w wodzie, ale i jego pochodzenie. Często obecność amoniaku jest wywołana rozkładem odpadków zwierzęcych, co stwarza znaczne zagrożenie, szczególnie w przypadku użytkowania wód do celów komunalnych.

Zawartość azotu amonowego N_{NH_4}

W wodzie powierzchniowej klasy I $\leq 0,78 \text{ mg/dm}^3$, w wodzie klasy II $\leq 1,56 \text{ mg/dm}^3$, (Dz. U. z 2011r. Nr 257, poz. 1545).

Oznaczenie amoniaku powinno być wykonane jak najszybciej po pobraniu próbek.

Azot amonowy można oznaczyć następującymi metodami:

- kolorymetrycznie, wprost z próbki po reakcji z odczynnikiem Nesslera,
- po destylacji, która należy stosować w przypadku występowania dużych ilości substancji przeszkadzających, oznaczenie można przeprowadzić bądź metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Nesslera, lub przy większych zawartościach amoniaku metodą miareczkowania alkacymetrycznego.

Metodą ze wstępną destylacją można oznaczyć również azot organiczny po uprzednim rozkładzie związków organicznych metodą Kiejdahla w stężonym kwasie siarkowym, wobec katalizatora - siarczanu rtęci. W tych warunkach azot zawarty w związkach organicznych przechodzi w siarczan amonu i jest dalej oznaczany jak amoniak.

Zasada oznaczenia

W środowisku alkalicznym słabe zasady są wypierane ze swoich soli. Amoniak należy do słabych zasad, więc po dodaniu NaOH do wody, w której znajdują się sole amonowe, będzie zachodziła reakcja wymiany, przykładowo dla chlorku amonu:



Żeby całkowicie wydzielić z próbki amoniak należy część próbki oddestylować. Destylat zawierający amoniak zbiera się w odmierzanej ilości roztworu kwasu solnego o znanym stężeniu. Zachodzi reakcja:



Ilość kwasu musi być tak dobrana, żeby z amoniakiem przereagowała tylko jego część. Pozostały nadmiar kwasu oznacza się metodą miareczkowania mianowanym roztworem NaOH wobec czerwieni metylowej jako wskaźnika.

Wiedząc ile moli kwasu nie przereagowało i ile wzięto do pochłaniania amoniaku można z różnicy obliczyć ilość moli kwasu, który przereagował z amoniakiem, a tym samym ilość moli amoniaku.

Odczynniki

- kwas solny 0,1 mol/dm³
- wodorotlenek sodu 0,1 mol/dm³,
- wodorotlenek sodu 2 mol/dm³,
- wskaźnik - czerwien metylowa 0,2% alkoholowy roztwór,
- odczynnik Nesslera.

Sprzęt

Zestaw do destylacji amoniaku, kolba stożkowa o poj. 300 cm³, pipeta jednomiarowa o poj. 50 cm³, cylinder miarowy o poj. 50 cm³, szkiełko zegarkowe, biurety.

Sposób wykonania

Do zlewki będącej odbieralnikiem odmierzyć z biurety 20 cm³ kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/dm³ i dodać kilka kropli wskaźnika. Przedłużacz chłodnicy powinien być zanurzony w kwasie.

Do kolby destylacyjnej odmierzyć 100 cm³ badanej wody. Wrzucić kilka kawałków porcelany, aby uniknąć przegrzewania się cieczy i związanego z tym podrzucania jej w kolbie w trakcie wrzenia. Następnie wlać 50 cm³ (odmierzone cylindrem miarowym) roztworu NaOH o stężeniu 2 mol/dm³, szybko połączyć kolbę z nasadką i chłodnicą i ogrzać roztwór do wrzenia. Następnie tak regulować ogrzewanie, aby wrzenie miało spokojny przebieg. Po oddestylowaniu ok. 2/3 objętości roztworu usunąć odbieralnik, zebrać na szkiełko zegarkowe kilka kropli destylatu i sprawdzić odczynnikiem Nesslera czy destylat nie zawiera amoniaku. W razie obecności amoniaku (żółte zabarwienie roztworu) kontynuować destylację aż do całkowitego oddestylowania amoniaku z próbki.

Po zakończeniu destylacji nadmiar kwasu w odbieralniku odmiareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³ do zmiany barwy wskaźnika z czerwonej na żółtą.

Opracowanie wyników

Zawartość azotu amonowego obliczyć wg wzoru:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{(V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}) \cdot M_{\text{N}}}{V_{\text{p}}}$$

gdzie:

V_{HCl} - objętość mianowanego roztworu HCl wlana do odbieralnika, dm³

C_{HCl} - stężenie mianowanego roztworu HCl, mol/dm³

V_{NaOH} - objętość mianowanego roztworu NaOH zużyta na miareczkowanie próbki, dm³

C_{NaOH} - stężenie mianowanego roztworu NaOH, mol/dm³

V_{p} - objętość próbki, dm³

M_{N} - masa molowa azotu [g/mol]

Wynik wyrazić w mg/dm³ i zakwalifikować badaną próbkę wody do określonej klasy czystości.

Wymagania

Metody pobierania próbek wody do analizy. Zasady analizy miareczkowej. Alkacymetria. Destylacja jako metoda wydzielenia oznaczanego składnika. Inne metody oznaczania azotu amonowego. Obieg azotu w przyrodzie. Źródła i skutki występowania amoniaku w wodach.

Literatura

1. J. Namieśnik, J. Łuczniak, Z. Jamrógiewicz; „Pobieranie próbek środowiskowych do analizy” PWN, Warszawa, 1995
2. T. Lipiec, Z. S. Szmali; „Chemia Analityczna” Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, wyd. IV, Warszawa 1976
3. J. R. Dojlido „Chemia wód powierzchniowych” Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, wyd I, 1995
4. W. Hermanowicz, J. Dojlido „Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków” Arkady, wyd. II, 1999

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE SUMY AZOTANÓW(III) I AZOTANÓW(V) W WODZIE

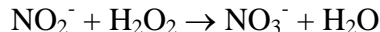
Azotany (III) są związkami nietrwałymi w wodzie. W zależności od warunków utleniają się do azotanów(V) lub redukują do amoniaku. Azotany(V) występują zwykle w wodach powierzchniowych w niewielkich ilościach. Jon azotanowy(V) jest końcowym produktem przemian związków organicznych oraz nieorganicznych w środowisku naturalnym, dlatego też za główne źródło zanieczyszczenia wód przyjmuje się ścieki po biologicznym oczyszczaniu. Obecność azotanów(V), podobnie jak ortofosforanów(V) powoduje eutrofizację zbiornika wodnego.

Stężenie jonów azotanowych w wodach naturalnych wynoszą od części miligrama do kilkudziesięciu, a nawet kilkuset mg/l.

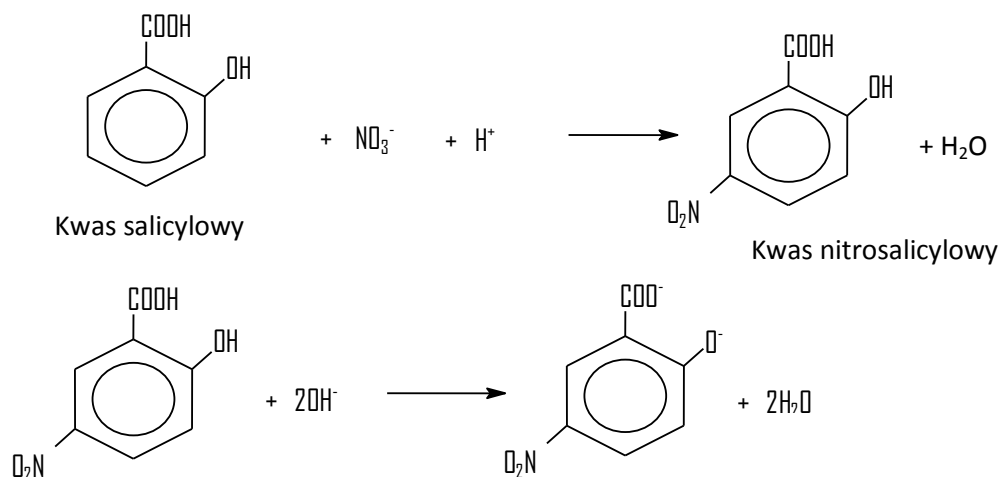
Zawartość azotanów w wodzie do picia nie jest obojętna dla zdrowia człowieka. Znane są liczne przypadki szkodliwego oddziaływania azotanów, wywołujących methemoglobinemię u dzieci. Z tego względu Światowa Organizacja Zdrowia w normatywach jakości wody do picia ograniczyła zawartość azotanów do 50 mg/dm³. Obowiązujące krajowe przepisy sanitarne (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007r) określają dopuszczalne stężenie jonów azotanowych(V) w wodzie do picia na poziomie 50 mg/dm³, natomiast jonów azotanowych(III) na poziomie 0,5 mg/dm³.

Zasada metody

Oznaczenie sumy jonów azotanowych(III) i (V) jest możliwe po wcześniejszym utlenieniu jonów azotanowych(III) do jonów azotanowych(V) za pomocą nadtlenku wodoru.



Metoda oznaczenia oparta jest na reakcji azotanów(V) z salicylanem sodu w środowisku stężonego kwasu siarkowego. W reakcji tej powstaje kwas nitrosalicylowy, który po zalkalizowaniu przechodzi w formę zjonizowaną o intensywnie żółtym zabarwieniu. Zawartość azotanów(V) określa się spektrofotometrycznie. Przeprowadza się pomiar absorbancji barwnych roztworów przy długości fali 410 nm. Zawartość azotanów w próbce określa się na podstawie wyznaczonej dla roztworów wzorcowych azotanów(V) krzywej wzorcowej $A = f(m_{\text{NO}_3^-})$.



Oznaczenie azotanów(III) należy wykonać najszybciej od chwili pobrania próbki. Ewentualne utrwalenie polega na przechowywaniu próbki w naczyniu szklanym lub polietylenowym w temperaturze 2-5°C. W przypadku oznaczania azotanów (V) pobraną do naczynia polietylenowego lub szklanego próbkę zanalizować w ciągu 24 godzin. Jeśli to nie jest możliwe, próbkę konserwuje się przez dodatek kwasu siarkowego(VI) do pH<2.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodą oznaczania sumy azotanów(III) i azotanów(V) w wodzie poprzez utlenianie jonów azotanowych(III) do jonów azotanowych(V), których zawartość określa się metodą spektrofotometryczną z salicylanem sodu.

Wykonanie oznaczenia

1. Wykonanie krzywej wzorcowej

Korzystając z roboczego roztworu wzorcowego azotanów(V) NO₃⁻ (w 1 cm³ tego roztworu znajduje się 0,01 mg azotu azotanowego(V)) sporządzić serię roztworów wzorcowych w kolbach miarowych o poj. 50 cm³, w zakresie mas od 0,003 do 0,05 mg NO₃⁻ w próbce (np. 0,00; 0,007; 0,010; 0,030; 0,050 mg). Do każdej kolbki dodać 7 cm³ roztworu winianu sodowo-potasowego. Uzupełnić zawartość kolbek do kreski wodą destylowaną. Zmierzyć absorbancję względem próby kontrolnej przy długości fali λ=410 nm.

2. Utlenianie azotanów(III)

Odmierzyć do parownicy 10 cm³ próbki wody, a następnie dodać 0,2 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI) i 0,1 cm³ 30% nadtlenku wodoru. Roztwór pozostawić na 15 minut.

3. Badanie próbki wody

Do przygotowanej w parownicy wg pkt. 2 próbki wody dodać 2-3 krople 0,5% roztworu zasady sodowej i 20 cm³ roztworu salicylanu sodu. Mieszaninę w parownicy odparować prawie do sucha na płytce grzejnej. Do pozostałości dodać 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI), rozprowadzając go po ściankach w miejscach z białym osadem. Po 10 min. dodać do parownicy 30 cm³ wody destylowanej, wymieszać, przenieść ilościowo do kolbki miarowej o poj. 100 cm³ i dodać 14 cm³ roztworu winianu sodowo-potasowego. Uzupełnić zawartość kolbki do kreski wodą destylowaną. Zmierzyć trzykrotnie absorbancję wobec próby kontrolnej.

Próba kontrolna – przygotowana jak pierwszy wzorzec.

Opracowanie wyników

1. Wykreślić krzywą wzorcową, tj. zależność $A = f(m_{\text{NO}_3^-})$ metodą najmniejszych kwadratów.
2. Obliczyć masę jonów azotanowych(V) na podstawie równania krzywej wzorcowej i obliczyć zawartość jonów azotanowych(V) wg wzoru:

$$X_{N-\text{NO}_3^-} = \frac{a}{V_{pr}} [\text{mg} / \text{dm}^3]$$

gdzie:

a - masa azotanów(V) obliczona z krzywej wzorcowej [mg]

V_{pr} - objętość wody pobranej do badania [dm³]

3. Otrzymane wyniki zestawić w tabeli, porównać z normami obowiązującymi w Polsce (Rozporządzenie Ministra Środowiska z 9 listopada 2011 r w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, Dz.U. z 2011r, Nr 257, poz. 1545). Zakwalifikować badaną próbkę wody lub ścieku do określonej klasy czystości.

Wymagania

1. Źródła jonów azotanowych(III) i azotanowych(V) w środowisku oraz ich przemiany.
2. Dopuszczalne stężenia jonów azotanowych(III) i azotanowych(V) w wodach przeznaczonych do spożycia i w wodach powierzchniowych.
3. Zasady pobierania i przygotowania próbek wody i ścieków do oznaczania jonów azotanowych(III) i azotanowych(V).
4. Metody oznaczania jonów azotanowych(III) i azotanowych(V).

OZNACZANIE CHEMICZNEGO ZAPOTRZEBOWANIA TLENU (ChZT) STANDARDOWĄ ZMODYFIKOWANĄ METODĄ DICHROMIANOWĄ (PN-74/C-04578/03)

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu jest wskaźnikiem umownym, pośrednio określającym ogólną zawartość substancji organicznych w wodzie. Wskaźnik ten podaje **ilość silnego utleniacza** (przeliczoną na równoważną liczbę mg tlenu cząsteczkowego), która utlenia **związki organiczne i nieorganiczne o właściwościach redukujących** (chlorki, siarczany(IV), azotany(III), siarczki, związki żelaza(II)) zawarte w 1 litrze wody. Jednostką ChZT jest **1 mg O₂/L**.

Oznaczenie ChZT ma duże znaczenie dla szybkiej kontroli pracy oczyszczalni ścieków, dla określenia ładunku związków organicznych odprowadzanych ze ściekami do rzek i zbiorników wodnych, zwłaszcza zawierających związki toksyczne.

Wartość ChZT zależy od: rodzaju i stężenia substancji organicznych i redukujących jonów nieorganicznych oraz rodzaju i stężenia utleniacza, pH roztworu, obecności katalizatorów procesu utleniania, kolejności wprowadzenia reagentów, temperatury i czasu prowadzenia procesu utleniania, a także od sposobu i czasu przechowywania próbki wody pobranej do analizy. Dla uzyskania powtarzalnych wyników niezbędne jest ściśle sprecyzowanie tych parametrów oraz ich rygorystyczne przestrzeganie.

Wartości graniczne ChZT-Cr odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych w ciekach naturalnych, takich jak struga, strumień, potok, kanał oraz rzeka, niewyznaczonych jako jednolite części wód sztuczne lub silnie zmienione określa rozporządzenie Ministra Środowiska z 2011 r. Wartości te w poszczególnych klasach jakości wód powierzchniowych wynoszą:

I klasa ≤ 25 mg O₂/L

II klasa ≤ 30 mg O₂/L

W standardowym oznaczeniu ChZT warunki oznaczenia są następujące:

1. Ze względu na lotność i biochemiczny proces utleniania związków organicznych oznaczenie wykonuje się **bezpośrednio po pobraniu próbki wody lub najpóźniej do 4 godz.**, przy przechowywaniu próbki w szczelnym naczyniu, w temperaturze nieprzekraczającej 4°C. W przypadku, gdy wykonanie analizy w podanym czasie nie jest możliwe, próbkę wody należy utrwalić poprzez dodanie **stężonego H₂SO₄** w ilości **1 mL/L wody**. W przypadku obecności łatwo opadającej zawiesiny próbkę poddaje się **homogenizacji** przez roztarcie dla uzyskania materiału reprezentatywnego. Jeśli zanieczyszczenie wody jest znaczne, próbkę rozcieńcza się wodą destylowaną w kolbie miarowej.
2. Czynnikiem utleniającym jest mieszanina **dichromianu(VI) potasu (K₂Cr₂O₇)** i **stężonego kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄, d = 1,84 g/mL)** o stosunku molowym składników ~7 mmol/L:~9 mol/L.
3. Objętość próbki i stężenie roztworu K₂Cr₂O₇ dobiera się według przewidywanej wartości ChZT. W przypadku wód silnie zanieczyszczonych o ChZT przekraczającym 100 mg O₂/L odpowiednie stężenie roztworu K₂Cr₂O₇ wynosi **0,04 mol/L**, przy ChZT w zakresie 50 – 100 mg O₂/L stężenie **0,02 mol/L**, a dla zakresu 20 – 50 mg O₂/L stężenie **0,004 mol/L**,

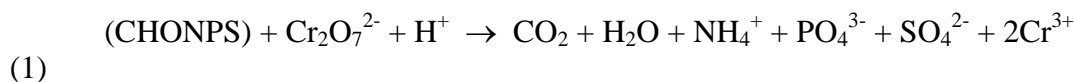
ale dokładność oznaczenia zmniejsza się o ok. 15%. Oznaczenie ChZT poniżej 20 mg O₂/L ma znaczenie tylko dla oszacowania wielkości próbki wody, którą należy wziąć do analizy.

4. Stężenie substancji organicznych w badanej próbce wody dobiera się tak, aby **nadmiar K₂Cr₂O₇** przekraczał **80%** w stosunku do ilości wprowadzonej w ślepej próbie. Obniżenia stężenia dokonuje się poprzez **rozcieńczenie próbki wodą destylowaną**, a nie przez zmniejszenie jej objętości.
5. Jony chlorkowe reagujące z K₂Cr₂O₇ z wydzieleniem gazowego chloru maskuje się **siarczanem(VI) rtęci(II)** (HgSO₄ w ilości 0,4 g/40 mg Cl⁻) poprzez tworzenie trwałego kompleksu H₂HgCl₄ rozpuszczalnego w wodzie.
6. Jony NO₂⁻ wiąże się **kwasm amidosulfonowym** (10 mg kwasu/1 mg NO₂⁻). Kwas amidosulfonowy stosuje się wyłącznie po stwierdzeniu obecności jonów NO₂⁻ w badanej wodzie.
7. Pozostałe **jony przeszkadzające** oznacza się w oddzielnych próbkach wody i uwzględnia przy obliczaniu ChZT, stosując odpowiednie przeliczniki tlenowe.
8. Katalizatorem procesu utleniania jest **siarczan(VI) srebra(I)** (Ag₂SO₄).
9. **Reagenty wprowadza się w kolejności**: próbka wody, roztwór K₂Cr₂O₇ z HgSO₄ i (ewentualnie) z kwasem amidosulfonowym, H₂SO₄ z Ag₂SO₄.
10. Proces utleniania prowadzi się w **temperaturze wrzenia** mieszaniny reagującej przy skutecznym zawracaniu par do środowiska reakcji, przez 2 godziny. W polskiej normie **PN-74/C-04578/03**, która jest modyfikacją norm amerykańskiej i niemieckiej, podwyższono temperaturę wrzenia mieszaniny reakcyjnej poprzez zwiększenie **stężenia H₂SO₄ do 10,3 mol/L**. Pozwoliło to skrócić czas reakcji utleniania do **10 minut**.
11. Nadmiar K₂Cr₂O₇ odmiareczkowuje się świeżo mianowanym roztworem **soli Mohra** (FeSO₄(NH₄)₂SO₄) w obecności wskaźnika – **ferroiny** – do zmiany barwy od **pomarańczowej** poprzez **niebiesko-zieloną** do **brunatno-czerwonej**. Stężenia roztworu soli Mohra dobiera się według stężenia roztworu K₂Cr₂O₇, zgodnie z ogólnymi zasadami analizy miareczkowej. **Ilość wskaźnika** we wszystkich oznaczeniach powinna być taka sama. Ferroina zawiera w swym składzie jony Fe²⁺.

Podstawy metody dichromianowej

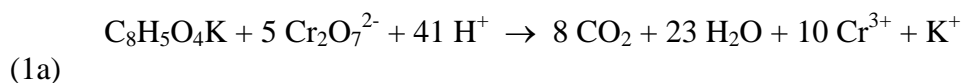
Podstawą oznaczenia ChZT metodą dichromianową są następujące reakcje:

1. Utlenianie związków organicznych:

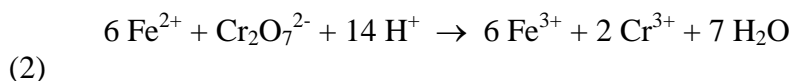


gdzie: (CHONPS) – związek organiczny zawierający heteroatom O, N, P i S.

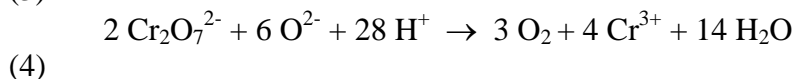
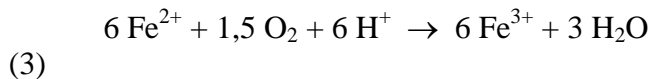
Reakcja (1) jest w zapisie niestechiometrycznym, ale np. dla wodoroftalanu potasu mamy:



2. Odmiareczkowanie nadmiaru dichromianu(VI) potasu:



Równoważną $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ liczbę moli tlenu cząsteczkowego oblicza się z równań, zgodnie z którymi 1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odpowiada 1,5 mola O_2 :



Ilość utleniających się związków organicznych jest proporcjonalna do liczby moli zużytego dichromianu. Liczbę tę oblicza się z różnicy pomiędzy liczbą moli soli Mohra użytą na zmiareczkowanie próby wody destylowanej (ślepej próby) a liczbą moli tej soli użytą na zmiareczkowanie wody badanej.

Wartość potencjału redoks układu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ w warunkach oznaczania ChZT metodą dichromianową jest wyższa od odpowiednich potencjałów redoksowych w innych metodach oznaczania ChZT (jodanowej, cerowej, manganianowej). W metodzie dichromianowej uzyskuje się więc najwyższy stopień utlenienia związków organicznych (**95 – 100% wartości teoretycznej**). **Całkowitemu utlenieniu ulegają:** cukry, związki alifatyczne rozgałęzione, związki aromatyczne z bocznymi podstawnikami, alkohole, kwasy karboksylowe alifatyczne, aminokwasy, część węglowa substancji białkowych. Natomiast **w niewielkim stopniu, ale większym niż w innych metodach, utleniają się:** benzen i jego homologi, związki heterocykliczne, mocznik, trudno rozpuszczalne w wodzie związki organiczne oraz amoniak tworzący się podczas rozkładu białek.

Odczynniki, naczynia i przyrządy

Aparatura

Zestaw do utleniania związków organicznych: kolba okrągłodenna ze szlifem o poj. 250 lub 500 mL, chłodnica kulkowa o dł. 50 cm ze szlifem, płaszcz grzejny, podstawka korkowa pod kolbę, statyw. Pumeksowe kamyczki wrzenne wyprażyć w temp. 550°C, wystudzić, przechowywać w szczelnym naczyniu, pobierać szczypcami.

Odczynniki

- (a) Stężony kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 , $d = 1,84 \text{ g/mL}$, cz.d.a.
- (b) Kwas siarkowy(VI) z katalizatorem (11,0 g Ag_2SO_4 dodać do 1 L kwasu siarkowego (a), pozostawić na 2 dni do rozpuszczenia katalizatora).
- (c) 0,02 mol/L roztwór dichromianu(VI) potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cz.d.a. rozetrzeć w moździerzu, wysuszyć do stałej masy w temp. 105°C, odważyć 5,884 g i rozpuścić w wodzie destylowanej, w kolbie miarowej o pojemności 1 L).
- (d) 0,02 mol/L roztwór dichromianu(VI) potasu z siarczanem(VI) rtęci(II) (odważyć 20,0 g HgSO_4 cz.d.a., rozpuścić w 800 mL wody destylowanej, a następnie dodać 100 mL stęż. H_2SO_4 (a), ochłodzić i dodać 5,884 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cz.d.a. i po rozpuszczeniu uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1 L).
- (e) ~0,06 mol/L roztwór soli Mohra (23,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a. rozpuścić w wodzie destylowanej, dodać 20 mL H_2SO_4 (a), ochłodzić i uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1 L).

- (f) Roztwór ferroiny (1,485 g 1,10-fenantroliny jednowodnej ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) rozpuścić w wodzie destylowanej, dodać 0,7 g siarczanu(VI) żelaza(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ i dopełnić wodą do objętości 100 mL).

Sposób wykonania

1. Mianowanie roztworu soli Mohra (e)

Do kolby stożkowej odmierzyć cylindrem **90 mL wody destylowanej** oraz **27 mL H_2SO_4** (a), roztwór oziębic, dodać pipetą **10 mL mianowanego roztworu dichromianu(VI) potasu** (c), **5 kropli ferroiny** (f) i miareczkować **roztworem soli Mohra** (e) do zmiany zabarwienia od **pomarańczowej**, poprzez **zielono-niebieską** do **czerwono-brunatnej**. Mianowanie należy przeprowadzić każdorazowo w dniu oznaczenia ChZT, co najmniej **trzykrotnie**.

Stężenie soli Mohra obliczyć ze wzoru:

$$C_{SM} = 6 \cdot V_1 \cdot C_1 / V_2$$

V_1 – objętość mianowanego roztworu $K_2Cr_2O_7$, mL

C_1 – stężenie mianowanego roztworu $K_2Cr_2O_7$, mol/L

V_2 – objętość roztworu soli Mohra (średnia), mL

6 – współczynnik z równania (2).

2. Oznaczenie wody badanej

Do kolby okrągłodennej odmierzyć pipetą **10 mL wody badanej** i **10 mL roztworu dichromianu(VI) potasu z siarczanem(VI) rtęci(II)** (d). Następnie wlać po ścianie **27 mL H_2SO_4 z Ag_2SO_4** (b), wrzucić szczypcami **kamyczki wrzenne** i natychmiast połączyć kolbę z chłodnicą zwrotną. Roztwór wymieszać i ogrzać do **wrzenia**. Utrzymywać go w stanie wrzenia przez **10 min**, po czym wyłączyć ogrzewanie, odstawić płaszcz grzejny. Po 10 minutach od wyłączenia ogrzewania spłukać chłodnicę **80 mL wody destylowanej** i odłączyć kolbę od chłodnicy. Zawartość kolby **ochłodzić**, dodać **5 kropli ferroiny** (f) i miareczkować roztworem **soli Mohra** (e).

Jeśli w reakcji utlenienia zużyto ponad 80% początkowej ilości dichromianu(VI) potasu, należy powtórzyć oznaczenie, rozcieńczając odpowiednio próbkę wody.

3. Oznaczenie z wodą destylowaną (ślepa próba)

Oznaczenie przeprowadzić jak w punkcie 2, biorąc zamiast wody badanej taką samą objętość **wody destylowanej**.

Opracowanie wyników

Wartość ChZT obliczyć ze wzoru:

$$ChZT = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C_{SM} \cdot 32000 \cdot 1,5}{V_p \cdot 6} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C_{SM} \cdot 8000}{V_p}$$

ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, mg O₂/L

V₀ – objętość roztworu soli Mohra zużyta na zmiareczkowanie ślepej próby, mL

V₁ – objętość roztworu soli Mohra zużyta na zmiareczkowanie badanej wody, mL

V_p – objętość wody badanej, mL

C_{SM} – stężenie roztworu soli Mohra, mol/L

32000 – masa molowa O₂, mg/mol

6 i 1,5 – współczynniki przeliczeniowe z reakcji (2) i (3).

Wymagania

Zasady pobierania próbek wód powierzchniowych.

Źródła związków organicznych w wodach naturalnych.

Wskaźniki ogólnego zanieczyszczenia wód związkami organicznymi.

Metody oznaczania ChZT.

Literatura

J. Dojlido, W. Dożańska, W. Hermanowicz, B. Koziorowski, J. Zerbe, *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, 1999.

S. Duffy, G. Van Loon, *Chemia środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.

A. Wyroba, A. Cichocki, *Zanieczyszczenia organiczne w wodach. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT)*, w: *Chemia środowiska I ćwiczenia i seminaria*, E. Szczepaniec-Cięciak, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 1999.

D. Barańkiewicz, R. Gołdyn, J. Górski, *Fachowe pobieranie próbek, czyli PRIMO LOCO procedury analitycznej – pobieranie próbek wody naturalnej*, *Analityka 2*, 2005.

OZNACZANIE JONÓW CHLORKOWYCH W WODACH NATURALNYCH Z UŻYCIEM JONOSELEKTYWNEJ ELEKTRODY CHLORKOWEJ

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodą służącą do oznaczania jonów chlorkowych w wodach powierzchniowych za pomocą jonoselektywnej elektrody chlorkowej.

Sprzęt, szkło i odczynniki:

Pehametr, elektroda jonoselektywna chlorkowa, elektroda kalomelowa, statyw, mieszadło magnetyczne, 10 kolb miarowych o pojemności 100 cm³, naczynko wagowe, zlewka na 100 cm³, bufor octanowy o pH = 6, KCl cz. d. a., KBr cz. d. a.

1. Oznaczanie jonów chlorkowych

1.1 Kalibracja elektrody

Korzystając z 1 mol/dm³ roztworu wzorcowego KCl sporządzić w kolbach miarowych o pojemności 100 cm³ roztwory o stężeniach: 10⁻¹, 5·10⁻², 10⁻², 5·10⁻³, 10⁻³, 5·10⁻⁴, 10⁻⁴, 5·10⁻⁵ mol/dm³. Po uzupełnieniu wodą destylowaną do kreski, należy dodać jeszcze do każdej z kolb po 2 cm³ buforu w celu uzyskania jednakowej mocy jonowej wszystkich roztworów. Roztwory dokładnie wymieszać.

Na mieszadle magnetycznym umieszczamy zlewkę o pojemności 100 cm³, a nad nią w statywie elektrodę chlorkową i kalomelową elektrodę odniesienia, tak, aby swobodnie można było zanurzać obie elektrody przy każdym pomiarze. Należy uważać, aby nie zbić mieszadłem obudowy elektrody kalomelowej. Poczynając od niższych stężeń mierzymy różnicę potencjałów powstałego ogniwa trzykrotnie dla każdego roztworu w celu obliczenia wartości średniej. Po każdym pomiarze płuczemy obie elektrody wodą z tryskawki i osuszamy bibułą. Do pomiaru bierzemy każdorazowo ok. 50 cm³ roztworu. Podczas pomiaru mieszadło powinno powoli mieszać roztwór.

UWAGA! W przypadku niższych stężeń, czas ustalania się stałej wartości potencjału może wynosić ok. 1 min.

1.2 Wyznaczenie stężenia jonów chlorkowych w próbkach wód naturalnych

W ten sam sposób mierzymy potencjał dla próbek wód naturalnych, do których dodano 2 cm³ buforu do 100 cm³ wody.

2. Wyznaczenie współczynnika selektywności elektrody względem jonów bromkowych

Po odważeniu odpowiedniej ilości KBr sporządzamy w kolbie o pojemności 100 cm³ roztwór wzorcowy o stężeniu 1 mol/dm³. W kolbach o pojemności 100 cm³ umytych po poprzedniej części ćwiczenia sporządzamy roztwory zawierające 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ mol/dm³ jonów chlorkowych i 10⁻² mol/dm³ jonów bromkowych. Do tych roztworów dodajemy po 2 cm³ buforu octanowego ponad kreskę, tak, jak w pkt. 1.1 i mierzymy różnicę potencjałów dla poszczególnych roztworów.

Opracowanie wyników

1. Wyznaczyć stężenie jonów chlorkowych w próbkach wód naturalnych. W tym celu należy wykreślić zależność: potencjał – ujemny logarytm stężenia. Należy zwrócić uwagę, w jakim zakresie stężeń zależność jest prostoliniowa (przebieg zgodny z równaniem Nernsta). Z powstałej krzywej wzorcowej należy wyznaczyć stężenie jonów chlorkowych w badanej wodzie i podać ją w mg/dm^3 . Należy także porównać nachylenie krzywej wzorcowej (współczynnik kierunkowy równania wykresu wzorcowego) z wartością teoretyczną wynikającą ze wzoru Nernsta równą $59,16/z_i \text{ mV/}''\text{dekadę}''$.

2. Wyznaczyć współczynnik selektywności elektrody względem jonów bromkowych. W tym celu należy wykreślić zależność: potencjał – ujemny logarytm stężenia. Aby wyznaczyć punkt przegięcia krzywej przedłużamy na wykresie obie jej gałęzie. Punkt przecięcia obu linii wyznacza stężenie a_i jonów chlorkowych w poniższym wzorze:

$$K_{ij} = a_i / a_j^{z_i/z_j}$$

gdzie:

K_{ij} – współczynnik selektywności.
 a_i – aktywność jonu głównego – Cl^- ,
 a_j – aktywność jonu przeszkadzającego – Br^- ,
 z_i i z_j – ładunki jonów.

Stężenie jonów bromkowych jest stałe i wynosi 10^{-2} mol/dm^3 . Na podstawie podanego wzoru należy obliczyć współczynnik selektywności elektrody i odpowiedzieć na pytanie czy elektroda chlorkowa jest selektywna, a jeśli tak, to w jakim stopniu względem jonów bromkowych?

Wymagania:

1. Chlorki w wodach powierzchniowych i ściekowych (ich źródła, występowanie, działanie i dopuszczalne stężenia).
2. Metody oznaczania jonów chlorkowych w wodzie i ściekach ze szczególnym uwzględnieniem Polskiej Normy.
3. Elektrody jonoselektywne – budowa, podział, potencjał. Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. Parametry charakteryzujące przydatność elektrod jonoselektywnych w analizie chemicznej.

OZNACZANIE FOSFORANÓW W GLEBIE

Zasada metody

Do oznaczania fosforanów(V) stosuje się najczęściej metodę spektrofotometryczną z molibdenianem amonu i chlorkiem cyny(II) jako reduktorem. Zasada oznaczenia polega na tworzeniu się w roztworze kwaśnym kwasu fosfomolibdenowego $H_7(P)MoO_2(O_4)_6$ o żółtym zabarwieniu, który ulega redukcji pod wpływem chlorku cyny(II), tworząc związek kompleksowy – błękit molibdenowy, o intensywnym niebieskim zabarwieniu, proporcjonalnym do zawartości fosforanów(V). Po wykonaniu reakcji barwnej przeprowadza się pomiar absorbancji roztworów przy długości fali $\lambda = 690$ nm. Zawartość analitu w próbkach określa się na podstawie wyznaczonej dla roztworów wzorcowych fosforanów(V) krzywej wzorcowej $A = f(m_{PO_4^{3-}})$.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodyką spektrofotometrycznego oznaczania fosforanów(V) w glebie oraz wpływem odczynu gleby na przyswajalność fosforanów przez rośliny.

1. Badanie wpływu pH gleby na chemiczną sorpcję fosforanów

Do trzech kolbek z korkiem szlifowym o pojemności 250 cm^3 odważyć po 5 g suchego torfu, do każdej dodać po 5 cm^3 roztworu $Ca(H_2PO_4)_2$ o stężeniu 1 mg/cm^3 i dokładnie wymieszać, a następnie dodać po 100 cm^3 wody destylowanej, której odczyn doprowadzono wcześniej do wartości odpowiednio 4,5; 6,5; 8,0 (dodając kroplami roztworu $0,1\text{ mol/cm}^3$ HCl lub $0,1\text{ mol/dm}^3$ NaOH i kontrolując odczyn za pomocą pehametru). Mieszaniny wytrząsać przez 15 minut, po czym przesączyć przez sączonek karbowany. Z otrzymanych roztworów pobrać próbki o objętości 2 cm^3 i oznaczyć w nich fosfor metodą błękitu fosfomolibdenowego.

2. Oznaczanie fosforu metodą błękitu fosfomolibdenowego

2.1 Sporządzenie krzywej wzorcowej

Sporządzić roboczy roztwór wzorcowy fosforanów(V) o stężeniu równym $0,01\text{ mg/cm}^3$. W tym celu odmierzyć 1 cm^3 podstawowego roztworu fosforanów(V) o stężeniu 1 mg/cm^3 do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

Sporządzić serię roztworów wzorców w kolbach miarowych o pojemności 50 cm^3 . W tym celu do kolb odmierzyć kolejno 0,0; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5; $10,0\text{ cm}^3$ roztworu roboczego fosforanów(V). Następnie do każdej kolby dodać 2 cm^3 roztworu molibdenianu(VI) amonu i $0,5\text{ cm}^3$ roztworu chlorku cyny(II). Zawartość kolbek uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po upływie 10 minut, a przed upływem 12 minut, zmierzyć absorbancję względem ślepej próby przy $\lambda = 690$ nm.

2.2 Oznaczenie fosforanów w badanej próbce

Do kolbki miarowej o pojemności 50 cm^3 wprowadzić 2 cm^3 badanego roztworu. Następnie dodać, mieszając dokładnie, 2 cm^3 molibdenianu(VI) amonu i $0,5\text{ cm}^3$ chlorku cyny(II). Po upływie 10 minut, a przed upływem 12 minut, zmierzyć absorbancję względem ślepej próby przy $\lambda = 690$ nm.

Opracowanie wyników

1. Wykreślić krzywą wzorcową tj. zależność $A = f(m_{\text{PO}_4^{3-}})$.
2. Korzystając z krzywej wzorcowej obliczyć zawartość fosforanów(V) w poszczególnych roztworach według wzoru:

$$m_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{x \cdot V_1}{V_2}$$

gdzie:

x – zawartość fosforanów(V) w próbce wyliczona z równania wykresu wzorcowego [mg]

V_1 – objętość roztworu ekstrakcyjnego o odpowiednim pH (100 cm³)

V_2 – objętość przesącza pobranego do analizy (2 cm³)

3. Skomentować otrzymane wyniki.

Wymagania

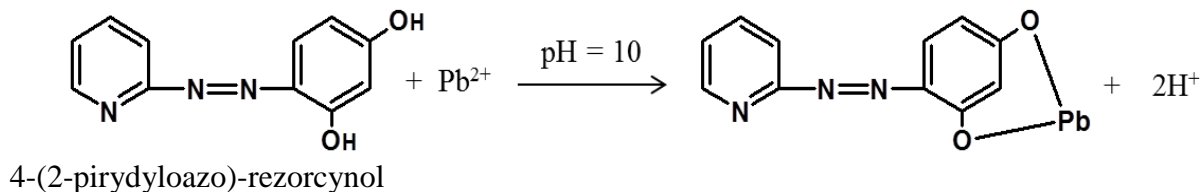
1. Znaczenie i obieg fosforu w przyrodzie.
2. Formy i przemiany fosforu w glebie. Wpływ odczynu gleby na przyswajalność fosforanów(V).
3. Metody oznaczania fosforanów(V).

MOBILNOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBIE

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu nawożenia mineralnego na mobilność ołowiu w glebie.

Zasada metody pirydylazorezorcynolu (PAR)



Metoda oznaczenia ołowiu oparta jest na reakcji jonów Pb(II) z 4-(2-pirydyloazo)-rezorcynolem w środowisku buforu amonowego (pH = 10). W reakcji tej powstaje, trwały chelatowy kompleks o barwie czerwonej, w którym stosunek Pb:PAR wynosi 1:1. W celu uzyskania maksymalnej absorpcji kompleksu niezbędny jest ok. 10-krotny nadmiar odczynnika w stosunku do ołowiu. Reakcji przeszkadzają obecne w roztworze jony Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Hg(II) Ni(II) i Zn(II). Zawartość ołowiu określa się spektrofotometrycznie przy długości fali $\lambda = 520$ nm.

1. Przygotowanie próbek do oznaczania ołowiu

Odważyć 20 g suchej powietrznie i przesianej przez sito gleby, wsypać do zlewki i zalać 100 cm³ wodnego roztworu Pb(NO₃)₂ o stężeniu ołowiu 1 mg/cm³. Wymieszać bagietką, ogrzać do wrzenia, schłodzić i przesączyć stosując zestaw do sączenia pod próżnią. Osad na lejku Büchnera po przemyciu 100 cm³ wody destylowanej podzielić za pomocą łopatką na 4 równe porcje (I, II, III, IV). Każdą z nich wprowadzić do kolby stożkowej z korkiem szlifowym, oznaczonej odpowiednim numerem (od I do IV) i dodać po 100 cm³:

do kolby numer I - wody destylowanej

do kolby numer II – 0,01 mol/dm³ roztworu HCl

do kolby numer III - zawiesiny Ca(H₂PO₄)₂ zawierającej 1 g Ca(H₂PO₄)₂ w litrze

do kolby numer IV - zawiesiny CaCO₃ zawierającej 1 g CaCO₃ w litrze

Zawartość kolbek wytrząsać 15 minut, ogrzać do wrzenia, a po schłodzeniu przesączyć.

Oznaczyć zawartość ołowiu w klarownym przesączu.

2. Spektrofotometryczne oznaczanie ołowiu

2.1 Sporządzenie krzywej wzorcowej:

W kolbie miarowej o pojemności 50 cm³ przygotować roztwór roboczy ołowiu o stężeniu 0,01 mg/cm³ przez 100-krotne rozcieńczenie roztworu wzorcowego o stężeniu 1 mg/cm³. Następnie do 6 probówek miarowych o pojemności 25 cm³ wprowadzić odpowiednio 0,0 (ślepa próba); 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 cm³ roztworu roboczego. Do każdej probówki dodać 4 cm³ odczynnika PAR (4-(2-pirydyloazo)-rezorcynol) i 10 cm³ buforu o pH = 10. Probówki uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zmierzyć absorbancję otrzymanych roztworów przy długości fali $\lambda = 520$ nm, wobec ślepej próby jako odnośnika.

2.2 Oznaczanie ołowiu w badanej próbce:

Odmierzoną próbkę badanego przesącza o odpowiedniej objętości (10 cm³ – dla I, III, IV przesącza i 2 cm³ – dla II przesącza) wprowadzić do próbki miarowej o pojemności 25 cm³, dodać 4 cm³ odczynnika PAR i 10 cm³ buforu o pH = 10. Uzupełnić wodą destylowaną do kreski i zmierzyć absorbancję.

Opracowanie wyników

1. Narysować krzywą wzorcową $A = f(m_{pb})$, gdzie A – absorbancja, m_{pb} – masa analitu [mg].
2. Obliczyć zawartość ołowiu w próbkach na podstawie wzoru

$$\frac{m_{pb}}{x \cdot V_1}$$

gdzie:

x – zawartość ołowiu w próbce wyliczona z równania wykresu wzorcowego [mg]

V₁ – objętość roztworu ekstrakcyjnego (100 cm³)

V₂ – objętość przesącza pobranego do analizy (10 cm³ lub 2 cm³)

3. Na podstawie uzyskanych wyników omówić wpływ nawożenia mineralnego na ruchliwość metali ciężkich w glebie.

Wymagania

1. Metody pobierania i przygotowania próbek gleby do analizy chemicznej.
2. Obieg metali w przyrodzie (mechanizmy wiązania metali w glebach, czynniki wpływające na ich mobilność).
3. Wpływ nawożenia mineralnego na ruchliwość metali ciężkich w glebie.
4. Źródła, obieg i skutki obecności ołowiu w środowisku.
5. Spektrofotometryczne oznaczanie ołowiu.

ZAGADNIENIA DO PRZYGOTOWANIA DO KOŁOKWIUM Z CHEMICZNEGO MONITORINGU ŚRODOWISKA (III OŚ)

1. Zasady pobierania i przygotowywania próbek powietrza, wody i gleby do analizy chemicznej.
2. Zanieczyszczenia organiczne wód powierzchniowych, ich źródła i działanie na środowisko naturalne.
3. Wskaźniki ogólnego zanieczyszczenia wód związkami organicznymi.
4. Formy i przemiany związków fosforu w glebie. Wpływ odczynu gleby na przyswajalność fosforanów(V).
5. Spektrofotometryczne oznaczanie fosforanów(V).
6. Źródła metali ciężkich w glebie. Czynniki wpływające na mobilność i bioprzyswajalność metali ciężkich - wpływ nawożenia mineralnego.
7. Spektrofotometryczne oznaczanie ołowiu.
8. Związki powierzchniowo czynne i ich wpływ na środowisko.
9. Ekstrakcja ciecz-ciecz jako metoda wydzielania i wzbogacania analitów.
10. Spektrofotometryczne oznaczanie związków powierzchniowo czynnych.
11. Źródła jonów azotanowych(III) i (V) w środowisku, ich przemiany oraz działanie.
12. Metody oznaczania jonów azotanowych(III) i (V).
13. Chlorki w wodach powierzchniowych i ściekowych (ich źródła, występowanie, działanie).
14. Metody oznaczania jonów chlorkowych w wodzie i ściekach.
15. Elektrody jonoselektywne – budowa, podział, potencjał. Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. Parametry charakteryzujące przydatność elektrod jonoselektywnych w analizie chemicznej.
16. Źródła emisji ditlenku węgla do atmosfery. Skutki zanieczyszczenia powietrza ditlenkiem węgla.
17. Metody oznaczania ditlenku węgla w powietrzu – manualne i automatyczne.
18. Podstawy metod spektrofotometrycznych i potencjometrycznych (prawa i odstępstwa od nich, czułość i selektywność metod, metody wzorcowania, granice wykrywalności i oznaczalności).