

Dr Zbigniew Zwoliński

Pracownia Geoinformacji

Instytut Paleogeografii i Geoekologia

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Dzięgielowa 27, 61-680 Poznań

Tel. +61 8296176, +94 3759174, 501 322797

e-mail zbw@amu.edu.pl

Opracowano głównie na podstawie *Zasady organizacji i system pomiarowy Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego*,
A.Kostrzewski, M.Mazurek, A.Stach 1995,
Biblioteka Monitoringu Środowiska,
Warszawa.

Poznań, 25 kwietnia 2005

Program pomiarowy HYDROLOGIA na polarnych obszarach badawczych (POB) w polarnym granie zamawianym KBN PBZ-KBN-108/P04/2004 oraz dla expression of intent for IPY 2007-2008 no. 65 ARANDES

Cel pomiarów

Bilansowanie obiegu materii i przepływu energii w różnych skalach przestrzennych i czasowych oraz monitoring zmian georóżnorodności wymaga prowadzenia szerokiego zakresu obserwacji i pomiarów w obrębie abiotycznych składowych geoekosystemów polarnych. Szczególna rola w obrębie POB przypada geoekosystemom lodowcowym i rzecznom jako najbardziej dynamicznym pod względem transferu materii i energii. Ich głównym nośnikiem jest woda w dwóch postaciach: stałej (opady i pokrywy śnieżne, firm, lód i pokrywy lodowcowe itp.) oraz ciekłej (opady deszczowe, roztwory glebowe i gruntowe, wody płynące i stojące, wilgoć itp.).

Mierzona zmienność stanów wody jest wynikiem różnorodnego, zmiennego w czasie zasilania zlewni rzecznej. Stąd kilkuletni - a najlepiej wieloletni - zbiór codziennych stanów i przepływów wody pozwala na wyznaczenie stanów i przepływów charakterystycznych - głównych, okresowych i prawdopodobnych - które w pełni charakteryzują reżim hydrologiczny rzeki po przekrój wodowskazowy.

Odpływy z lodowców i w ciekach są główni drogami eksportu materii (roztworów i substancji stałych) z obszaru zlewni. Ładunek opuszczających zlewnię substancji oblicza się z pomiarów objętości odpływu i wyników analiz stężeń roztworów, koncentracji zawiesin oraz natężenia transportu materiału wlezonego. Określenie ładunków materiału rzecznej charakteryzuje reżim sedymentacyjny rzeki.

Reżim hydrologiczny i sedymentacyjny są sumarycznym odbiciem procesów przepływu wody, materii i energii w zlewni, określającym kooperację przepływową, reżim rzeczny (Zwoliński 1986, 1989).

Tab. 1. Programy pomiarowe POB

Kod: Program	Częstotliwość pomiarów
H1: Opady atmosferyczne i pokrywa śnieżna	365/rok; ciągła rejestracja
H2: Lód i pokrywa lodowcowa	365/rok; ciągła rejestracja
H3: Roztwory glebowe	365/rok; ciągła rejestracja
H4: Wody gruntowe	365/rok; ciągła rejestracja
H5: Wody powierzchniowe – zbiorniki	365/rok; ciągła rejestracja
H6: Wody powierzchniowe – ciek	365/rok; ciągła rejestracja

Obiekty – kryteria wyboru

Założenia metodologiczne badania geoeosystemów narzucają następującą hierarchizację obiektów w programie POB:

- punkt pomiarowy, stanowisko,
- profile, przekroje, transekty pomiarowe,
- powierzchnie badawcze, poletka testowe,
- jednostki taksonomiczne różnego rzędu hierarchicznego, np. dolina, stoki, rozcięcia erozyjne,
- zlewnia rzeczna/jeziorna,
- otoczenie tłowe zlewni (otulina).

Z wymienionych obiektów szczególnego znaczenia nabiera wybór zlewni rzecznej, którą należy traktować jako podstawową jednostkę taksonomiczną w obrębie POB. Kryteria wyboru takiej jednostki po uwzględnieniu specyfiki regionów polarnych przedstawiają się następująco:

1. Program badań hydrologicznych lokalizowany jest w obrębie POB, na obszarze geoeosystemu (typowego krajobrazu) polarnego.
2. POB musi zawierać zlewnię rzeczna o wielkości od kilku- do kilkudziesięciu km², która winna być dobrze określona topograficznie i hydrologicznie oraz w miarę jednorodna hydrogeologicznie i litologicznie. Warunkiem koniecznym jest występowanie zlewni rzecznej zlodowaczonej i niezlodowaczonej.
3. Zlewnia rzeczna na obszarze polarnym może zawierać obszary z pokrywą lodowcową, pokrywą śnieżną, zmarzliną, zlewnię zbiornika wodnego, obszar podmokły lub torfowisko, które mogą być także położone w bliskim sąsiedztwie zlewni, ale w obrębie otuliny.
4. POB winien posiadać strefę buforową (otulinę); szerokość strefy buforowej może być zindywidualizowana dla każdego POB, jednak nie powinna być mniejsza od połowy średnicy zlewni.
5. Zlewnia rzeczna winna być wyposażona w podstawową aparaturę i sprzęt badawczo-pomiarowy do rejestracji zmian zachodzących w środowisku, gwarantujące realizację przyjętego programu badawczego. Wskazane jest, aby w obrębie POB występowały stacje i stanowiska pomiarowe innych polarnych programów badawczych.

6. W obrębie POB istnieje terenowa stacja badawcza, rejestrująca cechy środowiskowa abiotycznego oraz przypisana do jednego z polarnych ośrodków regionalnych w Polsce, który ma uregulowane stosunki z gubernatorem, które gwarantują funkcjonowanie stacji w skali długoletniej. Stacja winna być wyposażona w infrastrukturę i niezbędne urządzenia techniczno-socjalne, spełniające warunki do czasowego pobytu personelu stacji przynajmniej w okresie letnim.

Kryteria wyboru i lokalizacji pozostałych obiektów badawczych w obrębie POB są ustalane przy uwzględnieniu zarówno przesłanek specjalistycznych pomiaru/obserwacji danego parametru, jak również lokalnych możliwości zlewni rzecznej i stacji terenowej. Winny one uwzględniać m.in. następujące uwarunkowania:

- wszystkie obiekty pomiarowe winny znajdować się w obrębie zlewni rzecznej wybranej do prowadzenia monitoringu,
- na wybranych stanowiskach mogą być organizowane pomiary/obserwacje z kilku programów pomiarowych.

Dokumentacja zlewni rzecznej

Obligatoryjne informacje o zlewni rzecznej obejmują:

- nazwę zlewni rzecznej lub rzeczno-lodowcowej,
- powierzchnię zlewni w km² lub w hektarach, z dokładnością do 0,1,
- współrzędne geograficzne środka ciężkości zlewni oraz koordynaty skrajnych 4 punktów zlewni (N, S, E i W) (z dokładnością do 10 sekund)
- obwód zlewni w km z dokładnością do 10 m,
- najdłuższą i najkrótszą oś zlewni z dokładnością do 10 m,
- maksymalną i minimalną wysokość w metrach n.p.m. (z dokładnością do 0,5 m),
- podział hydrograficzny zlewni, rzędy cieków wg Strahlera
- położenie regionalne,
- charakterystyki fizyczno-geograficzne całej zlewni rzecznej jak i zlewni częściowych,
- metadane i zbiór danych hydrologicznych i meteorologicznych dla zlewni z dostępnych lat i okresów badawczych
- dane o jakości wód powierzchniowych: parametry chemiczne i fizyczne,
- historię zmian zasięgu czoła lodowca,
- historię wcześniejszych badań zlewni rzecznej i jej otoczenia z wykazem publikacji i dostępnych materiałów archiwalnych (także map tematycznych),
- charakterystykę antropopresji na obszarze zlewni i w jej najbliższym otoczeniu: stacje badawcze, szlaki komunikacyjne, presja ze strony turystyki i rekreacji, deformacja stosunków wodnych itp.
- mapy lokalizacyjne zlewni rzecznej w skali 1:10000 lub 1:5000: izohipsy (cięcie 1-2-5-10 m dla obszarów nizinnych, 25-50 m dla obszarów pogórskich i górskich), sieć hydrograficzną (lodowce, ciek i jeziora), lododział i wododział zlewni; na mapie zaznaczyć należy wszystkie obiekty pomiarowe
- mapę geologiczną (odkrytą), zawierającą informacje zarówno o wieku, jak i o typie skał; uzupełnieniem jej może być mapa utworów

powierzchniowych (zwietrzelin, osadów nieskonsolidowanych)
stanowiących skały macierzyste gleb,

- mapę glebową z aktualną taksonomią gleb,
- mapy pokrycia terenu z różnych lat, obejmujące następujące klasy: lodowce, powierzchnie skalne, pokrywy zwietrzelinowe, pokrywy sedymentacyjne, tundra, tereny przekształcone antropogenicznie, wody, zestawione również tabelarycznie w ha (z dokładnością do 0,1),
- inne mapy tematyczne obszaru zlewni rzecznej i jej otoczenia (np. geomorfologiczne, hydrograficzne, hydrogeologiczne itp.

Podstawowym wymogiem tworzenia bazy danych dla studiów porównawczych jest jednolity format danych (arkusz kalkulacyjny w formacie *.xls lub *.wks) niezależnie od programu pomiarowego i typu danych (jednostka, precyzja, dane jakościowe, ilościowe itp.) oraz zgodność z istniejącymi bazami danych.

Metodyka terenowa i laboratoryjna

Parametry pomiarowe

Parametr	Kod	Jednostka - dokładność (ilość miejsc dziesiętnych)	Częstotliwość pomiarów
opady atmosferyczne - deszczomierz Hellmana	RR_T	mm 1	1/doba rejestracja ciągła
opady atmosferyczne - pluwiograf	RR_I	mm h ⁻¹ 1	rejestracja ciągła (IV/V - IX/X)
miąższość pokrywy śnieżnej	SC_H	cm 1	1/doba
zawartość wody w śniegu (gęstość śniegu)	SC_WC	% 1	1/doba
stan wód gruntowych	WL	cm p.p.t. 0	1/doba rejestracja ciągła
stan wody w cieku	H_	cm 2	1/doba rejestracja ciągła
przepływ wody w cieku	Q_	dm ³ s ⁻¹ km ⁻² 1	1/doba rejestracja ciągła
temperatura wody	T_W	°C 1	24/doba 1/doba
przewodność elektrolityczna właściwa	CTY_	mS m ⁻¹ 1	24/doba 1/doba
zawiesina	SUS_	mg dm ⁻³ 1	24/doba 1/doba
odczyn pH	PH_L25	pH 2	24/doba 1/doba
zasadowość	ALK_NTG	mg dm ⁻³ 2	24/doba 1/doba
sód Na	NA_	mg dm ⁻³ 1	24/doba 1/doba
potas K	K_	mg dm ⁻³ 1	24/doba 1/doba
wapń Ca	CA_	mg dm ⁻³ 1	24/doba 1/doba
magnez Mg	MG_	mg dm ⁻³ 1	24/doba 1/doba

Parametr	Kod	Jednostka - dokładność (ilość miejsc dziesiętnych)	Częstotliwość pomiarów
siarka siarczanowa S-SO ₄	SO4S_	mg dm ⁻³ 2	24/doba 1/doba
wodorowęglany HCO ₃	HCO_	mg dm ⁻³ 1	24/doba 1/doba
chlorki Cl	CL_	mg dm ⁻³ 2	24/doba 1/doba
krzemionka SiO ₂	SIO2_D	mg dm ⁻³ 1	24/doba 1/doba

Zestawienie wybranych zalecanych metodyk terenowych

Parametr mierzony	Podstawa metod pomiaru	Norma	Zalecana aparatura pomiarowa (producent)	Alternatywna metoda pomiaru	Liczba pomiarów w roku
Stan wody H	łata wodowskazowa z limnigrafem analogowym lub czujnik hydrometryczny	wytyczne IMGW	LPU-10 lub KB-2 WZS "Zootechnika" Kraków OTT	łata + limnigraf z zapisem cyfrowym, przelew pomiarowy o szerokiej koronie	rejestracja ciągła
Przepływ wody Q _H [Q dla H z Q=f(H)]		wytyczne IMGW	obliczony dla danego H z krzywej konsumcyjnej Q=f(H)		24*365 (δt=1h)
Temperatura wody T	czujnik temperatury wody z konduktometrem /pH metrem	wytyczne IMGW	konduktometr/pH- metr Slandi	rejestracja termometr rtęciowy, termograf	365
Przepływ wody Q (pomiar prędkości)	młynek hydrometryczny, czujnik hydrometryczny	wytyczne IMGW	A.OTT, SEBA, Hega-1, Hega-2, Nautilus Niemcy, Polska		1-2/ tydzień
Głębokość koryta rzecznego,	sondowanie utrwalonego przekroju poprzecznego	wytyczne IMGW	sonda hydrometryczna		1-2/ tydzień
Zawiesina	metoda wagowa		batometr		365

Zestawienie wybranych zalecanych metodyk analitycznych

Parametr	Metoda podstawowa	Norma - literatura	Metody alternatywne	Norma - literatura
przewodnictwo elektrolityczne właściwe	konduktometrycznie w tem. odniesienia 25°C		oscylometrycznie	
odczyn	potencjometrycznie w tem. odniesienia 25°C			

Parametr	Metoda podstawowa	Norma - literatura	Metody alternatywne	Norma - literatura
zasadowość	miareczkowo z fenoloftaleiną i oranżem metylowym			
siarczany (siarka siarczanowa)	wagowo z chlorkiem baru, m. nefelometryczna	PN-79/C-04566.10 PN-74/C-04566.09	chromatografia jonowa	
chlorki	miareczkowo - metoda Mohra	PN-75/C-04617	potencjometrycznie z elektrodą chlorkową, chromatografia jonowa	
sód	ASA		fotometria płomieniowa	
potas	ASA		fotometria płomieniowa	
wapń	ASA		miareczkowo z wersenianem	PN-74/C-04551
magnez	ASA		miareczkowo z wersenianem	PN 72/C-04554
krzemionka	kolorymetrycznie z molibdenianem amonowym			

Warunki pobierania, przechowywania oraz konserwacji próbek wody

Rodzaj oznaczenia	Materiał pojemnika do pobrania próbki	Rodzaj środka konserwującego	Minimalna objętość pobieranej próbki [ml]	Temperatura konserwacji [°C]	Pomiar należy wykonać przed upływem
Zasadowość-kwasowość	P, Szb	- -	200	4	24 h*
Chlorki	P, Sz	- -	200		15 dni
Przewodnictwo elektryczne	P, Sz	zalecany jest pomiar <i>in situ</i>	100		48 h*
Twardość	P, Sz	HNO ₃ (pH<2)	100	- -	1 m-c
Substancja zawieszona	P, Sz P, Sz	- - HNO ₃ (pH<1,5)	1000 - -	4 - -	6 h* 2 m-ce
Kolor, zapach, smak	Sz	- -	500	4	24 h*
pH	Szb	zalecany jest pomiar <i>in situ</i>	- -	4	24 h*
Sucha pozostałość	P, Sz	- -	500	4	7 dni
Krzemionka	P	- -	50	4	7 dni
Siarczany	P, Sz	- -	200	4	6 dni
Zmętnienie	P, Sz	- -	100	4	24 h*

P, Sz, Szb - odpowiednio: polietylen, szkło, szkło borokrzemianowe

* - należy przechowywać w ciemności

Techniki konserwacji próbek wody

Stosowany dodatek bądź technika	Wpływ na próbkę	Rodzaje próbek, do których dodatek bądź technika jest stosowana
Kwas azotowy	utrzymuje metale w stanie rozpuszczonym	zawierające metale
Kwas siarkowy	bakteriocyd tworzenie siarczanów z lotnymi zasadami	mogące ulegać biodegradacji (zawierające węgiel organiczny, oleje lub tłuszcze); przeznaczone do oznaczania ChZT zawierające aminy lub amoniak
Wodorotlenek sodu	tworzenie soli sodowych z lotnymi kwasami	zawierające lotne kwasy organiczne lub cyjanki
Chlorek rtęci (II)	bakteriocyd	zawierające biodegradowalne związki organiczne oraz różne formy azotu i fosforu
Chłodzenie w temp. 4°C	inhibicja procesu rozmnażania bakterii, zatrzymanie substancji lotnych w próbce	zawierające mikroorganizmy, barwę, zapach, organiczne formy węgla, azotu i fosforu; przeznaczone do określenia kwasowości, zasadowości oraz BZT
Reakcje chemiczne	zatrzymanie określonego składnika	analizowane metodą Winklera na obecność tlenu rozpuszczonego

Zalecana metodyka

Znajomość przepływu jest niezbędna dla obliczenia bilansu zlewni. Najkorzystniejszym rozwiązaniem jest zainstalowanie stałego przelewu z samopisem rejestrującym w sposób ciągły stan wody. Pomiar stanów wody prowadzi się w odpowiednio wybranych przekrojach poprzecznych koryta rzeki - tzw. przekrojach wodowskazowych. Na znajdujących się tam posterunkach wodowskazowych prowadzi się kontrolę "napełnienia" koryta rzeki wodą albo za pomocą urządzeń rejestrujących (limnigrafów/limnimetrów/czujników elektronicznych) albo odczytów na łacie wodowskazowej przez obserwatora. Limnigrafy rejestrują wyniki pomiarów analogowo na taśmie papierowej, a limnometry i czujniki prowadzą rejestrację cyfrową w bloku pamięci, tzw. data loggerze. Zarówno łaty wodowskazowe, jak i urządzenia rejestrujące powinny być tak usytuowane, aby przy pomiarze wyeliminować między innymi wpływ falowania, zjawisk lodowych itp.

Rytm wahań stanów wody w rzece jest zmienny dobowo i sezonowo a kształtowany przez zasilanie ablacyjne powierzchniowe i podziemne. Jest to czynnik decydujący o wyborze aparatury pomiarowej do kontroli stanów, a tym samym i przepływów w rzece.

Jeżeli w przekroju wodowskazowym nie można zainstalować rejestratora stanów wody, wtedy podstawą kontroli napełnienia koryta jest łata wodowskazowa. Należy zaznaczyć, że łata wodowskazowa powinna być zainstalowana także w przypadku automatycznej rejestracji stanów wody - wtedy służy do kontroli poprawności zapisów limnigraficznych.

W zależności od przedziału wahań stanów wody w przekroju ustala się adekwatną do danej sytuacji hydrologicznej liczbę pomiarów terminowych w ciągu doby:

- cztery razy na dobę w terminach 0:00, 6:00, 12:00 i 18:00 GMT,
- dwa razy na dobę w terminach 6:00 i 18:00 GMT,
- raz na dobę o 6:00 GMT.

W przypadku rejestracji, stan wody - np. przy kroku czasowym $\Delta t = 1h$ - jest dla każdej godziny przetwarzany na przepływ według aktualnej krzywej konsumcyjnej - najczęściej stabilizowanej. Wartość dobową przepływu jest wtedy obliczana jako średnia arytmetyczna z 24 wartości godzinowych. Natomiast przy pomiarach terminowych każdy pomierzony stan wody jest - jak podczas rejestracji - zamieniany na przepływ, a wartość średnią przepływu dla doby obliczamy jako średnią arytmetyczną z wartości terminowych. W przypadku jednego pomiaru wartość pomierzonego rano stanu zamieniana na przepływ stanowi tzw. przepływ codzienny, co jest oczywiście bardzo dużym przybliżeniem, tym większym, im większa jest amplituda stanów wody na wodowskazie.

Jeżeli jest to możliwe należy obliczać średni dobowy odpływ z równania krzywej konsumcyjnej profilu hydrometrycznego stosując wynik jednorazowego w ciągu odczytu stanu wody. W czasie wezbrań konieczne są częstsze pomiary stanu - nawet co godzinę i krócej w szybko reagujących na zasilanie zlewniach lodowcowych.

Stanowisko poboru próbek do analiz właściwości fizykochemicznych zlokalizowane winno być niedaleko od przelewu/profilu hydrometrycznego. Unikać należy możliwości zanieczyszczenia próbki materiałami konstrukcyjnymi przelewu. W przypadku braku przelewu próbki pobierane są w nurcie, w połowie głębokości cieku, za pomocą batometru. W płytkich ciekach, gdzie użycie batometru jest niemożliwe należy próbkę pobrać tak, aby zminimalizować możliwość jej zanieczyszczenia.

Wodę z cieków pobiera się co najmniej raz dziennie. Wyższa frekwencja podnosi znacznie precyzję obliczeń bilansowych. Na wzrost dokładności ma również znaczny wpływ zastosowanie zmiennej częstotliwości opróbowania zależnie od objętości przepływu (częściej przy wysokich stanach wezbraniowych, rzadziej przy stabilnych stanach niżówkowych).

Natychmiast po pobraniu próbki wody należy utrwalić. Zalecane jest także ich niezwłoczne przesączenie.

Butelki przemywać należy przed użyciem wodą destylowaną i/lub zdejonizowaną. Pozostały sprzęt kilka dni przed użyciem płukać trzeba w rozcieńczonym kwasie, a następnie przechowywać w workach z obojętnego tworzywa.

Zalecane jest, aby praktycznie wszystkie próbki zostały przesączone. Stosować należy sączki membranowe o średnicy por 0,40-0,45 μm (np. Whatman 42 lub GFC) przed użyciem przemyte zdejonizowaną wodą.

Czas transportu i przechowywania powinien być w miarę możliwości zredukowany do minimum. W przypadku niektórych "czułych" oznaczeń np. zasadowości czy też form azotu lub fosforanu maksymalny okres między poborem próbek a analizami laboratoryjnym nie powinien przekroczyć 24 godzin. Aby uniknąć zmian chemicznych związanych z aktywnością mikroorganizmów i zanieczyszczeniami, butelki z próbkami transportuje się

w torbach z tworzywa chroniących od światła słonecznego i w miarę możliwości w izotermicznych pojemnikach. Do czasu rozpoczęcia analiz butelki przechowuje się w temperaturze 4°C i w ciemności.

Kontrola i weryfikacja pomiarów hydrometrycznych

Pomiar stanów wody stanowi pośredni etap w określaniu przepływów rzecznych, będących podstawą do oceny reżimu hydrologicznego rzeki oraz odpływu jako jednego z elementów bilansu wodnego zlewni. Stąd w przypadku stanów wody nie prowadzi się kontroli merytorycznej, interpretowanej jako porównanie wartości z różnych posterunków wodowskazowych. Decyduje o tym m.in. subiektywne uzależnienie stanu wody od przyjętego poziomu porównawczego (tzw. zera podziałki wodowskazowej /m n.p.m./) i zjawiska sezonowe, wpływające na podpiętrzanie stanów wody w stosunku do swobodnego zwierciadła wody. Do oceny wiarygodności odpływu rzeczного w zupełności wystarcza kontrola formalna i merytoryczna przepływów wody.

Wybrane metodyki analiz laboratoryjnych wody

W rozdziale niniejszym przedstawiono szczegółowo wybrane metodyki analiz laboratoryjnych wody, które mogą być wykonywane w laboratoriach terenowych (próbki nie muszą być przesyłane do laboratoriów specjalistycznych). Są to metodyki oparte na opracowaniach autorskich (nie Polskich Normach).

Pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej

Wielkość przewodności elektrolitycznej właściwej wody to parametr charakteryzujący zawartość rozpuszczonych w wodzie soli (Dojlido 1980). Pomiar tego parametru można dokonać zarówno w terenie, jak i w laboratorium wykorzystując miernik przewodności (np. mikrokomputerowy konduktometr CC-315 firmy Elmetron, CM 204 firmy Slandi). Wymagany jest przyrząd o powtarzalności rzędu $\pm 2\%$. Układ pomiarowy składa się z miernika przewodności oraz czujnika konduktometrycznego.

Czynniki wpływające na oznaczanie

Pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej można prowadzić bez lub z kompensacją temperatury. Pomiar bez kompensacji temperatury wykonuje się dla próbek o temperaturze 25°C. Temperatura 25°C jest przyjętą temperaturą odniesienia dla pomiarów przewodności. Przy pomiarze w każdej innej temperaturze wprowadza się kompensację temperatury, gdyż jej zmiana wpływa na przewodność roztworu. Kompensacja temperatury polega na przeliczeniu pomiaru do wartości przewodności elektrolitycznej właściwej w temperaturze 25°C. Czynność ta dokonywana jest w większości przyrządów automatycznie. W przypadku pomiaru bez automatycznej kompensacji przeliczenie na temperaturę standardową odbywa się według wzoru:

$$SEC_{25} [\mu S \text{ cm}^{-1}] = SEC_t \cdot f_{25}$$

$$f_{25} = 1/[1 + \alpha(t - 25)]$$

gdzie:

SEC_{25} - przewodność elektrolityczna właściwa w temperaturze 25°C,

SEC_t - zmierzona wartość przewodności elektrolitycznej właściwej w temperaturze t ,

f_{25} - współczynnik przeliczeniowy SEC z pomiaru w temperaturze t na temperaturę standardową 25°C,

α - współczynnik kompensacji temperatury.

Zmiana wyniku pomiaru w efekcie przeliczenia wpływu temperatury na przewodność elektrolityczną właściwą zależy od współczynnika kompensacji temperatury α . Dla zmniejszenia błędu istnieje możliwość zmiany współczynnika kompensacji temperatury i dostosowania jego wielkości do konkretnego roztworu lub temperatury, w której wykonywany jest pomiar.

Stałą elektrody [cm^{-1}] należy okresowo sprawdzać za pomocą dostarczanych przez producenta roztworów wzorcowych chlorku potasowego KCl. Najdogodniejszym roztworem wzorcowym jest 0,00702 M roztwór KCl, którego przewodność elektrolityczna właściwa wynosi $1000 \mu Sm^{-1}$ w 25°C. Roztwór taki można przygotować również w laboratorium.

Obecność rozpuszczonego w wodzie amoniaku i dwutlenku węgla podwyższa przewodność elektrolityczną właściwą badanego roztworu.

Aparatura, szkło, odczynniki

- Konduktometr,
- Czujnik konduktometryczny,
- Czujnik temperatury lub termometr szklany o dokładności 0,1°C,
- Chlorek potasowy KCl cz.d.a., roztwór $c(KCl) = 0,00702 M$:
- Rozpuścić w kolbie miarowej o pojemności 1 dm³ 0,5234 g KCl wysuszonego w 180°C przez 1 godzinę, w wodzie zdemineralizowanej i dopełnić do kreski.
- Zlewka szklana lub plastikowa o pojemności powyżej 100 cm³.

Przygotowanie do pomiaru

Długo przechowywane w stanie suchym czujniki powinny być zanurzone w wodzie destylowanej na parę godzin, a przed pomiarem przepłukane świeżą wodą destylowaną. Pomiar wykonuje się przez zanurzenie maksymalnie 2/3 czujnika w roztworze badanym. Podczas pomiaru nie można dopuścić do zapowietrzania roztworu badanego mającego kontakt z elektrodą. Po wykonaniu pomiaru czujnik należy dokładnie przepłukać wodą destylowaną. W przypadku dłuższych przerw w pomiarach czujnik przechowuje się na sucho.

Przyłączyć do konduktometru czujnik konduktometryczny oraz czujnik temperatury (mogą być razem w jednej obudowie) w przypadku pracy z automatyczną kompensacją temperatury. Po włączeniu miernika, zgodnie z załączoną instrukcją obsługi wybiera się rodzaj kompensacji temperatury (automatyczna lub ręczna) i współczynnik kompensacji temperatury.

Wykonanie oznaczenia

1. Kalibracja elektrody

Przed pomiarem miernik powinien zostać wykalibrowany na podstawie wartości stałej K czujnika konduktometrycznego, podanej przez producenta. Wskazane jest sprawdzanie stałej elektrody za pomocą roztworu wzorcowego o znanej przewodności elektrolitycznej. Zmiany stałej K zależą od zmian powierzchni czerni platynowej w czujniku i w niewielkim stopniu do rodzaju mierzonego roztworu. Do kalibracji elektrody wybrać roztwór wzorcowy, którego przewodność jest zbliżona do przewodności elektrolitycznej właściwej badanej próbki wody. Po zakończeniu kalibracji elektrody za pomocą roztworów wzorcowych można odczytać uzyskaną wartość stałej K i wykorzystać ją podczas kalibracji bez roztworów wzorcowych. Zmiana czujnika konduktometrycznego wymaga ponownej kalibracji.

2. Pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej wody

Czujnik konduktometryczny oraz czujnik temperatury przepłukać wodą destylowaną, a następnie badanym roztworem. Umieścić czujniki w roztworze, czujnik konduktometryczny powinien znajdować się na wysokości ok. 2 cm od dna naczynia. Należy zwrócić uwagę, aby wewnątrz szklanej bańki nie zatrzymywały się pęcherzyki powietrza, które należy wówczas usunąć wykonując ponowne, powolne zanurzenie czujnika do próbki. Wybrać odpowiedni zakres pomiaru przewodności elektrolitycznej właściwej dla danego roztworu i po ustabilizowaniu się wartości odczytać wynik.

Pomiar pH wody metodą potencjometryczną

Pomiaru pH wody metodą potencjometryczną dokonuje się z wykorzystaniem mierników np. pH-metrów (np. MAT 1202S firmy MEDICAT, mikrokomputerowy pH-metr CP-315 firmy Elmetron, pH 204 firmy Slandi). Współpracują z nimi elektrody kombinowane.

Czynniki wpływające na oznaczanie

Elektroda szklana pozwala na mierzenie pH w zakresie pH 1,5 - 10,0, przy odczynie wyższym stosowane są specjalne elektrody, dla uniknięcia "błędu sodowego" powodującego zmiany potencjału (Dojlido 1980, Zieliński i in. 1993). W przypadku korzystania z elektrody szklanej należy zwrócić uwagę na kulistą membranę wykonaną z bardzo cienkiego szkła. Elektrody szklane ulegają starzeniu i po okresie roku nie nadają się do dalszego użytkowania. Niezbędnym uzupełnieniem zestawu: pH-metr - elektroda kombinowana, są wzorcowe roztwory buforowe. Producentem i dystrybutorem roztworów wzorcowych o pH 4,00; 6,86; 7,41 i 9,18 jest Okręgowy Urząd Miar w Poznaniu. Warto zwrócić uwagę na trwałość roztworów. Roztwory takie można przygotować także w laboratorium według przepisów zamieszczonych w literaturze (m.in. Hermanowicz i in., 1976).

Czynnikiem wpływającym na wartość mierzonego pH jest temperatura roztworu, od której zależy wielkość potencjału elektrody oraz stopień dysocjacji związków znajdujących się w wodzie. Z tych powodów podczas kalibracji elektrod za pomocą roztworów wzorcowych temperatura badanej

wody nie powinna się różnić więcej niż o 5°C od temperatury buforu. Wartości pH roztworów buforowych w zależności od temperatury są podane przez producenta na opakowaniu.

Aparatura, szkło, roztwory

- Pehametr,
- Elektroda kombinowana (szklana lub terenowa),
- Roztwory buforowe o pH 4,00; 6,86; 9,18; z poprawkami temperaturowymi,
- Czujnik temperatury lub termometr szklany o dokładności 0,1°C,
- Zlewka szklana o pojemności powyżej 100 cm³,
- Paski bibuły.

Przygotowanie do pomiaru

Nową elektrodę należy zanurzyć na 12 godzin w roztworze KCl lub w wodzie destylowanej. Przed pomiarem przesuwają się do góry gumowy pierścień osłaniający łącznik elektrolityczny, znajdujący się w dolnej części elektrody, powyżej szklanej membrany. Roztwór w wewnętrznej części elektrody (nasycony KCl) powinien ją wypełniać całkowicie. Po pracy należy przechowywać elektrodę w wodzie destylowanej z nasuniętymi gumkami osłonowymi, w przypadku długich przerw w użytkowaniu, elektrodę przechowuje się w opakowaniu. Przed ponownym użyciem należy ją moczyć w wodzie destylowanej. Szczegółowe informacje o użytkowaniu i konserwacji elektrod znajdują się w ulotkach producenta.

Do pH-metru dołączyć elektrodę kombinowaną i ewentualnie czujnik temperatury. Pomiaru pH należy dokonywać w terenie, w trakcie pobierania próbek wody albo po powrocie do laboratorium w ciągu 4 godz. od pobierania próbek.

Wykonanie oznaczenia

1. Kalibracja elektrody

Przed przystąpieniem do pomiaru przeprowadza się kalibrowanie elektrody kombinowanej w celu usunięcia błędu wynikłego z indywidualnej charakterystyki elektrody. Należy doprowadzić temperaturę buforów do temperatury mierzonej próbki, np. poprzez wstawienie pojemników z buforami do cieku czy źródła. Po opłukaniu wodą destylowaną i osuszeniu bibułą, elektrodę zanurza się w roztworze buforowym o pH ok. 7. Do miernika wprowadzić temperaturę roztworu buforowego, następnie uwzględniając poprawkę temperaturową ustawić za pomocą odpowiednich przycisków lub pokręteł, wartość pH pierwszego roztworu buforowego. W zależności od spodziewanego odczynu wody wybrać drugi roztwór buforowy - kwaśny (pH ok. 4) lub zasadowy (pH ok. 9). Odczyn badanej próbki winien znaleźć się w zakresie między dwoma buforami. Po zanurzeniu elektrody w drugim roztworze buforowym ustawić wartość jego pH, z uwzględnieniem poprawki temperaturowej. Ze względu na bardzo duże różnice stężeń jonów wodorowych w poszczególnych roztworach buforowych ważne jest staranne opłukiwanie elektrody. Po tak przeprowadzonej kalibracji miernik jest gotowy do wykonania pomiaru.

2. Pomiar pH wody

Dokładnie opłukaną elektrodę (można badaną wodą) zanurzyć bezpośrednio w wodzie źródła czy cieku. W przypadku przepływu turbulentnego w cieku, wodę pobrać do zlewki i natychmiast wykonać pomiar. Dokładny pomiar wymaga dłuższego czasu oczekiwania na pełną stabilizację odczytu. Czas taki wynosi ponad 1 minutę i jest związany z działaniem samej elektrody.

W przypadku pomiaru pH w laboratorium wzorce i próbki należy doprowadzić do temperatury 25°C i dokonywać pomiarów z kompensacją temperatury do 25°C.

Oznaczanie zasadowości metodą miareczkową z fenoloftaleiną i oranżem metylowym (wg M.Markowicz, M.Puliny 1979 oraz Zielińskiego i in. 1993)

Zasada oznaczania

Zasadowości wody jest to zdolność do zobojętnienia kwasów mineralnych w określonych warunkach. Właściwość tę nadają wodzie obecne w niej kwaśne węglany i węglany oraz rzadziej występujące wodorotlenki, borany, krzemiany i fosforany. Zawartość tych związków jest równoważna ilości miligramów równoważników kwasu mineralnego zużytego na zmiareczkowanie próbki w obecności odpowiedniego wskaźnika. Jeżeli zmierzone w terenie pH wody zawierało się w zakresie 4,4-8,3 to w wodzie obecne są tylko jony wodorowęglanowe HCO_3^- i wynik oznaczenia zasadowości wobec oranżu metylowego odpowiada zawartości tych jonów. Jeśli pH jest wyższe od 8,3 i w trakcie oznaczania wolnego dwutlenku węgla woda zabarwiła się na różowo po dodaniu fenoloftaleiny, to obecne są obok jonów wodorowęglanowych HCO_3^- , także jony węglanowe CO_3^{2-} . W wodach o pH niższym od 4,4 nie występują jony wodorowęglanowe i węglanowe, a tylko niezdysonowany kwas węglowy.

Czynniki wpływające na oznaczanie

Czynniki przeszkadzającymi w oznaczeniu są: barwa większa niż 50 mg Pt dm^{-3} , mętność wody powyżej 30 mg dm^{-3} , sole żelaza w ilości większej niż 1 mg dm^{-3} oraz wysoka wartość twardości węglanowej. Procedurę przygotowania próbki w takich wypadkach przedstawiono w literaturze (m.in. Zieliński i in. 1993).

Szkło

- Kolba miarowa o pojemności 2 dm^3 ,
- Szklane kolbki stożkowe o pojemności 250 cm^3 ,
- Pipeta 2 cm^3 , 5 cm^3 albo biureta,
- Kroplomierz z roztworem oranżu metylowego 0,1%,
- Kroplomierz z roztworem alkoholowym fenoloftaleiny 1%.

Odczynniki i roztwory

1. Oranż metylowy, roztwór 0,1%:
Rozpuścić 0,1 g oranżu metylowego w 100 cm^3 wody redestylowanej. W przypadku zmętnienia roztworu należy go przesączyć. Roztwór winien być przechowywany w ciemnej butelce.

2. Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 1%:

Rozpuścić 1 g fenoloftaleiny w 50 cm³ czystego alkoholu etylowego.

Tak zrobiony roztwór dopełnić do 100 cm³ świeżo przygotowaną wodą redestylowaną.

3. Kwas solny HCl (1,19) cz.d.a., roztwór o $c(\text{HCl}) = 0,05 \text{ M}$ (dawniej 0,05 N):

Rozpuścić naważkę analityczną zawierającą 0,1 gramorównoważnika HCl, w wodzie redestylowanej w kolbie miarowej o pojemności 2 dm³.

W przypadku wód słabo zmineralizowanych można stosować 0,02 M roztwór kwasu solnego HCl (uzyskany np. przez pięciokrotne rozcieńczenie 0,1 M roztworu HCl).

Oznaczanie zasadowości wobec fenoloftaleiny (Zf)

Wykonanie oznaczenia

Do kolbki stożkowej o pojemności 250 cm³ wlać 100 cm³ badanej wody i 4 krople fenoloftaleiny. Wystąpienie czerwonego zabarwienia świadczy o obecności CO₃²⁻. Następnie miareczkować, dodając kroplę po kropli 0,05 M HCl, aż do odbarwienia próbki. Odczytać wartość cm³ roztworu 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki.

Obliczanie i podawanie wyników

Zasadowości wobec fenoloftaleiny Zf obliczyć według wzoru:

$$Z_f [\text{mval dm}^{-3}] = (a_f \cdot 0,05 \cdot 1000) / v$$

gdzie:

a_f - ilość 0,05 M HCl zużytego na miareczkowanie badanej próbki wobec fenoloftaleiny [cm³],

v - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [cm³].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną przynajmniej dwóch oznaczeń, pomiędzy którymi różnica nie przekracza 0,1 mval dm⁻³.

Oznaczanie zasadowości ogólnej wobec oranżu metylowego (Zm)

Wykonanie oznaczenia

Do kolbki stożkowej 250 cm³ wlać 100 cm³ badanej wody i 2-3 krople oranżu metylowego (1%). Następnie miareczkować 0,05 M HCl do pierwszej zmiany zabarwienia ze słomkowożółtego na pomarańczowe (wystąpienie różowego zabarwienia świadczy o przemiareczkowaniu próbki). W celu zwiększenia dokładności oznaczania do 0,1 mval dm⁻³ należy usunąć rozpuszczony w wodzie CO₂. W tym celu miareczkowaną próbkę należy ogrzać do wrzenia, a następnie szybko oziębć. Jeżeli powróci słomkowożółte zabarwienie, trzeba próbkę domiareczkować 0,05 M HCl do uzyskania pomarańczowej barwy, a jeżeli zabarwienie pozostanie pomarańczowe, oznaczanie należy uważać za zakończone. Odczytać wartość cm³ roztworu 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie próbki.

Obliczanie i podawanie wyników

Zasadowość ogólną wobec oranżu metylowego Zm obliczyć według wzoru:

$$Z_m [\text{mval dm}^{-3}] = (a_m \cdot 0,05 \cdot 1000) / v$$

gdzie:

a_m - ilość 0,05 M HCl zużytego na zmiareczkowanie badanej próbki wobec oranżu metylowego [cm^3],
 v - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [cm^3].

Oznaczanie zasadowości wodorowęglanowej HCO_3^-

W przypadku gdy $Z_f = 0$ (woda po dodaniu fenoloftaleiny nie zabarwi się na czerwono), $Z_m = \text{HCO}_3^-$. Zawartość HCO_3^- oblicza się wówczas ze wzoru na Z_m . Natomiast w przypadku gdy $Z_f > 0$ (woda po dodaniu fenoloftaleiny zabarwi się na czerwono), zasadowość wodorowęglanową obliczyć następująco:

$$\text{HCO}_3^- [\text{mval dm}^{-3}] = Z_m - 2Z_f,$$

$$\text{HCO}_3^- [\text{mg dm}^{-3}] = \text{HCO}_3^- [\text{mval dm}^{-3}] \cdot 61,$$

$$\text{CO}_3^{2-} [\text{mg dm}^{-3}] = \text{CO}_3^{2-} [\text{mval dm}^{-3}] \cdot 30.$$

Oznaczenie magnezu metodą wersenianową

Zasada oznaczania

Metoda polega na kompleksometrycznym oznaczaniu sumarycznej zawartości wapnia i magnezu (twardości ogólnej T_{og} , PN-72/C-04554) oraz zawartości wapnia Ca (PN-74/C-04551). Z różnicy wyników tych oznaczeń oblicza się zawartość magnezu Mg.

Obliczanie i podawanie wyników

Po wykonaniu oznaczania twardości ogólnej T_{og} i wapnia Ca według metod podanych powyżej, zawartość magnezu Mg w badanej próbce obliczyć według wzoru:

$$\text{Mg} [\text{mval dm}^{-3}] = a - b$$

$$\text{Mg} [\text{mg dm}^{-3}] = \text{Mg} [\text{mval dm}^{-3}] \cdot 24,32$$

gdzie:

a - twardość ogólna T_{og} [mval dm^{-3}],

b - zawartość wapnia Ca [mval dm^{-3}].

Oznaczanie krzemionki zdysocjowanej kolorymetrycznie z molibdenianem amonowym (wg W.E.Krawczyk 1992)

Zasada oznaczania

Krzemionka zdysocjowana reaguje w środowisku kwaśnym z molibdenianem amonowym tworząc żółty, rozpuszczalny w wodzie kwas krzemomolibdenowy, który przeprowadza się za pomocą odczynnika redukującego w znacznie trwalszy błękitny kompleks krzemowomolibdenowy, którego intensywność oznacza się za pomocą spektrofotometru lub kolorymetru fotoelektrycznego. Kompleks ten jest trwały przez około 12 godzin.

Metodę można stosować przy zawartości krzemionki: $0,01-5 \text{ mg dm}^{-3}$, zakres ten można rozszerzyć przez rozcieńczenie próbki.

Czynniki wpływające na oznaczanie

W oznaczaniu przeszkadzają: barwa powyżej 10 mg Pt dm^{-3} , mętność o wartościach powyżej 5 mg dm^{-3} , żelazo ogólne powyżej 10 mg dm^{-3} , siarkowodór i siarczki oraz fosforany. Dodatek kwasu szczawiowego usuwa przeszkadzające w oznaczeniu fosforany. Procedurę przygotowania próbki w takich wypadkach przedstawiono w literaturze (m.in. wg PN-71/C-04567: Woda i ścieki. Badania zawartości krzemionki. Oznaczanie krzemionki zdysocjowanej metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonowym).

Aparatura i szkło

- Spektrofotometr lub kolorymetr fotoelektryczny o zakresie obejmującym długość fali 816 nm oraz kuwety o grubości warstwy absorbującej 1 i 5 cm ,
- Cylindry Nesslera, typ wysoki o pojemności 50 cm^3 ,
- Pipety automatyczne lub pipety z nasadką $0,5 \text{ cm}^3$; $0,75 \text{ cm}^3$; 1 cm^3 ,
- Stoper,
- Tygiel platynowy o pojemności 50 cm^3 .

Odczynniki i roztwory

1. Odczynnik redukujący:
 $0,7 \text{ g}$ siarczynu sodowego Na_2SO_3 cz.d.a. rozpuścić w 10 cm^3 wody destylowanej, dodać $0,15 \text{ g}$ kwasu 1-amino-2-naftolo-4-sulfonowego i wymieszać do rozpuszczenia. Następnie 9 g siarczynu sodowego rozpuścić w 90 cm^3 wody destylowanej. Otrzymane dwa roztwory dokładnie wymieszać i przechowywać w lodówce. Odczynnik ten utrzymuje swe właściwości redukujące przez 2-3 dni. Ta ilość odczynnika redukującego wystarcza do wykonania około 90 oznaczeń.
2. Kwas solny HCl (1,19) cz.d.a., roztwór 1+1:
3. Molibdenian amonowy $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a., roztwór 10%:
Rozpuścić 50 g molibdenianu amonowego w wodzie destylowanej, mieszając i lekko podgrzewając. Przenieść do kolby miarowej o pojemności 500 cm^3 i dopełnić wodą redestylowaną do kreski. Przełożyć do butelki polietylenowej i dodać 20 cm^3 amoniaku. Roztwór jest trwały, gdy zmętnieje wykonać świeży.
4. Kwas szczawiowy $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a., roztwór 10%:
Rozpuścić 10 g kwasu szczawiowego w wodzie redestylowanej i dopełnić wodą do 100 cm^3 . Roztwór jest nietrwały.
5. Dwutlenek krzemu SiO_2 cz.d.a., roztwór wzorcowy podstawowy:
Stopić $0,2 \text{ g}$ krzemionki SiO_2 wysuszonej do stałej masy w temp. 130°C , z 3 g Na_2CO_3 bezw. cz.d.a. w tyglu platynowym. Otrzymany stop rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić w kolbie miarowej wodą redestylowaną do 200 cm^3 . 1 cm^3 roztworu zawiera 1 mg SiO_2 .
6. Dwutlenek krzemu SiO_2 cz.d.a., roztwór wzorcowy roboczy:
Rozcieńczyć 10 cm^3 roztworu podstawowego krzemionki w kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3 wodą destylowaną świeżą

przygotowaną i ostudzoną. Roztwór jest nietrwały i należy go przygotowywać przed oznaczaniem.

Wszystkie odczynniki należy przechowywać w pojemnikach polietylenowych. Woda destylowana używana do przygotowania odczynników i rozcieńczania prób nie powinna zbyt długo kontaktować się ze szkłem. Zarówno kwas szczawiowy, jak i odczynnik redukujący są nietrwałe, należy je przygotować w przeddzień oznaczenia.

Przygotowanie do badań

Pomiary zaleca się wykonać w dniu pobrania próbki, nie później jednak niż w ciągu trzech dni. Podczas dodawania kolejnych odczynników bardzo ważne jest przestrzeganie podanych w opisie odstępów czasowych. Przygotować spektrofotometr lub kolorymetr fotoelektryczny do pracy zgodnie z jego instrukcją obsługi. Pomiarów absorbancji dokonuje się przy długości fali 816 nm.

Wykonanie oznaczenia

Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do przygotowania krzywej wzorcowej wystarczą cztery roztwory w zakresie stężeń 0-3 mg dm⁻³ SiO₂. W tym celu należy odmierzyć do cylindrów Nesslera o pojemności 50 cm³ kolejno 0,50; 0,75; 1,00 i 1,50 cm³ roztworu roboczego krzemionki i uzupełnić je do kreski wodą destylowaną. Następnie dodać do każdego cylindra po 0,50 cm³ kwasu solnego HCl 1+1 oraz po 1,0 cm³ 10% roztworu molibdenianu amonowego. Cylinder zamknąć korkiem, dokładnie wymieszać, obracając do góry dnem co najmniej sześć razy. Pozostawić na 5-10 minut, po czym dodać 0,75 cm³ kwasu szczawiowego i znowu dokładnie wymieszać. Po upływie 2 minut dodać 1,0 cm³ odczynnika redukującego i wymieszać zawartość cylindra. Po 15 minutach można przystąpić do pomiarów stosując odpowiednie kuwety według tabeli i jako odnośnik wodę destylowaną z wszystkimi odczynnikami.

Zawartość SiO ₂ we wzorcu [mg]	Zawartość SiO ₂ w próbce [mg]	Kuweta, grubość warstwy absorbującej [cm]
0,07 - 0,65	0,07 - 6,5	5
0,40 - 4,5	4 - 4,5	1

Krzywą wzorcową wykreślić odkładając na osi odciętych stężenie krzemionki w mg SiO₂, a na osi rzędnych zmierzone wartości absorbancji.

Pomiar stężenia zdysocjowanej krzemionki

Z próbki odmierzyć do cylindra Nesslera 50 cm³ lub mniej tak, aby zawartość krzemionki wynosiła do 3 mg. Jeżeli objętość próbki jest mniejsza niż 50 cm³, należy ją uzupełnić wodą destylowaną do tej objętości. Następnie dodać do każdego cylindra po 0,50 cm³ kwasu solnego (1+1) oraz po 1,0 cm³ 10% roztworu molibdenianu amonowego. Cylinder zamknąć korkiem, dokładnie wymieszać, obracając do góry dnem co najmniej sześć razy. Pozostawić na 5-10 minut, po czym dodać 0,75 cm³ kwasu szczawiowego i znowu dokładnie wymieszać. Po upływie 2 minut dodać 1,0 cm³ odczynnika redukującego i wymieszać zawartość cylindra. Już w czasie dodawania odczynnika redukującego utworzony wcześniej kompleks przybiera barwę niebieską. Po 15 minutach można przystąpić do pomiarów

stosując odpowiednie kuwety według tabeli i jako odnośnik wodę destylowaną z wszystkimi odczynnikami.

Obliczanie i podawanie wyników

Odczytać z krzywej wzorcowej zawartość zdysocjowanej krzemionki w próbce. Zawartość zdysocjowanej krzemionki SiO_2 obliczyć według wzoru:

$$\text{SiO}_2 [\text{mg dm}^{-3}] = (m \cdot 1000) / v$$

gdzie:

- m - zawartość zdysocjowanej krzemionki SiO_2 w badanej próbce odczytana z krzywej wzorcowej [mg],
- v - objętość próbki wody pobranej do oznaczenia [cm^3].

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równolegle wykonanych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 10 % wyniku mniejszego.

Zasady obliczeń / przeliczeń danych

1. Obliczenia średniej wartości pH:

Pomierzone pH musi zostać najpierw przeliczone na stężenie jonów H^+ - a następnie średnie stężenie H^+ ponownie przedstawione w formie pH .

$$\bar{H}^+ = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 10^{-pH}$$

- gdzie:
- $\bar{H}^+$ = średnie stężenie jonów H^+
 - pH = wartość pH próbki
 - n = ilość próbek
 - $p\bar{H} = -\log_{10}(\bar{H}^+)$

gdzie: $p\bar{H}$ = średnie pH

2. Obliczenia średniej ważonej:

Średnią ważoną parametrów fizykochemicznych opadów (opad standardowy) należy obliczać używając wzoru:

$$\bar{X}_p = \frac{\sum_{i=1}^n c_i m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

- gdzie:
- $\bar{X}_p$ = średnie ważne stężenie parametru w opadach
 - c_i = stężenie zmierzone w próbce
 - m_i = opad w okresie, z którego pobiera się próbkę

Średnią ważoną parametrów fizykochemicznych odpływu (korytowego, glebowego, gruntowego) należy obliczać używając wzoru:

$$\bar{X}_r = \frac{\sum_{i=1}^n c_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$$

gdzie: $\bar{X}_r$ = średnia ważona w stosunku do przepływu wartość stężenia
 Q_i = przepływ w momencie poboru próbki
 c_i = zmierzone w próbce stężenie
 n = ilość próbek

3. Obliczenia ładunku substancji wprowadzanych z opadem lub odpływających w cieku (wodach glebowych, gruntowych)

Obliczanie bilansu materii dla profilu glebowego, zlewni rzecznej, zlewni jeziornej itp. wymaga określenia ładunków (masa/jednostkę czasu/jednostkę powierzchni) substancji dopływających do systemu (z opadami, wodami glebowymi, gruntowymi, rzeczными itp.), i odpływających z niego (z wodami glebowymi, gruntowymi, rzeczными itp.). Dysponując wartościami stężenia danej substancji w próbkach wody oraz danymi wysokości opadu/dopływu/odpływu dla odpowiadających próbkom odcinków czasu można obliczyć ładunki za pomocą poniższego wzoru:

$$L_i = \frac{C'_i \times h / Q}{100}$$

gdzie: L_i = ładunek i-tej substancji dopływającej do systemu/odpływającej z systemu w danym okresie pomiarowym [kg ha⁻¹]
 C'_i = stężenie i-tej substancji w próbce wody z danego okresu pomiarowego [mg dm⁻³]
 h/Q = opad/dopływ/odpływ [mm]

4. Jednostki pomiaru przewodnictwa elektrolitycznego właściwego wody

Jako standardową jednostkę przewodnictwa elektrolitycznego wody przyjęto miliSimens na metr w 25°C (mS m⁻¹). Używane przyrządy pomiarowe - konduktometry - wyskalowane są często w jednostkach mikroSimens na centymetr (μS cm⁻¹) lub mikroSimens na metr (μS m⁻¹). Dlatego też poniżej podano formuły przeliczeń tych jednostek.

1 μS cm ⁻¹	=	0,1 mS m ⁻¹
100 μS cm ⁻¹	=	10 mS m ⁻¹
1 μS m ⁻¹	=	0,001 mS m ⁻¹
100 μS m ⁻¹	=	0,1 mS m ⁻¹

Literatura

- Dojlido, J., 1980. Instrumentalne metody badania wody i ścieków. Warszawa. Arkady.
- Hermanowicz, W., Dożańska, W., Dojlido, J., Koziorowski, B., 1976. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa.
- Kostrzewski, A., Mazurek, M., Stach, A., 1995. Zasady organizacji i system pomiarowy Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- Krawczyk, W.E., 1992. Metody terenowej analityki wód krasowych. W: Metody hydrochemiczne w geomorfologii dynamicznej, A.Kostrzewski, M.Pulina (red.), Pr. Nauk. UŚl., 1254: 65-83.
- Markowicz, M., Puliny, M., 1979. Ilościowa półmikroanaliza chemiczna wód w obszarach krasu węglanowego. Pr. Nauk. UŚl., 289.
- Namieśnik, J., Łukasik, J., Jamrógiewicz, Z., 1995: Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- Zieliński, J. (red.), 1993. Chemia wody i ścieków. Politech. Śl., Skrypty uczelniane, 1754. Gliwice.
- Zwoliński, Zb., 1986. Kooperacja przepływowa jako miernik zmian reżimu rzeczno. W: Ogólnopol. Konf. Hydrograf., "Hydrologia regionalna i procesy hydrologiczne w zlewniach", A. Kaniecki (red.), Poznań, 221-225.
- Zwoliński, Zb., 1989. Geomorficzne dostosowywanie się koryta Parsęty do aktualnego reżimu rzeczno. Dokum. Geogr., 3/4: 1-144.