

ANEKS 1

Zasady obliczeń – przeliczeń danych

1. przeliczanie ze stężenia jonów na stężenia pierwiastków

Przeliczanie wyników analiz, które muszą być podawane jako stężenia form pierwiastkowych (S, N, P) dokonuje się stosując poniższą ogólną formułę:

$$C_e = k * C_j$$

gdzie

C_e – stężenie pierwiastka, k – stała, C_j – stężenie jonu

$$k = \frac{A_e}{A_j}$$

gdzie:

A_e – masa atomowa pierwiastka, A_j – masa cząsteczkowa jonu

Tabela 1. Wartości stałej k

parametr	wartość stałej k
SO ₂ S	0,5005
SO ₄ S	0,3338
NO ₂ N	0,3045
NO ₃ N	0,2259
NH ₄ N	0,7765
PO ₄ P	0,3261

2. Obliczanie, gdy w serii danych występują oznaczenia poniżej progu czułości (detekcji) urządzenia pomiarowego (wskaźnik L – jakość danych)

Jeżeli surowe dane pomiarowe zawierają wartości poniżej progu czułości (detekcji) urządzenia pomiarowego (procedury analitycznej) czyli oznaczone są wskaźnikiem L , wtedy w obliczeniach statystycznych należy stosować wartość równą $0,5 \times$ próg detekcji.

3. *Korekcja stężenia składników opadu ze względu na parowanie (kolektory opadu całkowitego)*

W okresie letnim w trakcie trwania wysokich temperatur powietrza należy uwzględnić zjawisko parowania wody opadowej z kolektora. Aby skorygować wynikający z tego błąd określenia stężenia rozpuszczonych składników, należy po pierwsze porównać zmierzoną masę wody z kolektora ze spodziewaną - obliczoną z dobowych sum opadów mierzonych za pomocą deszczomierza Hellmana:

$$m_{obl} = h \times S \times m$$

$$a = \frac{m_{rz}}{m_{obl}}$$

gdzie:

m_{obl} = spodziewana masa próbki opadu [g]

h = wysokość opadu w analizowanym okresie [cm]

S = powierzchnia wlotowa deszczomierza [cm²]

m = gęstość wody - 1 [g cm⁻³]

a = współczynnik parowania [-]

m_{rz} = zmierzona masa próbki wody opadowej z chwytacza [g]

Jeżeli współczynnik parowania jest równy lub mniejszy od 0,95 należy skorygować zmierzone stężenie składników w próbce opadów według wzoru:

$$C'_i = a \times C_i$$

gdzie:

C'_i = poprawione stężenie i-tego składnika próbki [mg dm⁻³, µg dm⁻³]

C_i = zmierzone stężenie i-tego składnika próbki [mg dm⁻³, µg dm⁻³]

4. Jednostki pomiaru przewodnictwa elektrolitycznego wody

Zgodnie z ustaleniami przyjętymi w programie ICP/IM przyjęto jako standardową jednostkę przewodnictwa elektrolitycznego wody miliSimens na metr w 25°C (mS m^{-1}). Używane przyrządy pomiarowe - konduktometry - wyskalowane są często w jednostkach mikroSimens na centymetr ($\mu\text{S cm}^{-1}$) lub mikroSimens na metr ($\mu\text{S m}^{-1}$). Dlatego też poniżej podano formuły przeliczeń tych jednostek na standardową przyjętą w ZMŚP.

$$\begin{aligned} 1 \mu\text{S cm}^{-1} &= 0,1 \text{ mS m}^{-1} \\ 100 \mu\text{S cm}^{-1} &= 10 \text{ mS m}^{-1} \\ 1 \mu\text{S m}^{-1} &= 0,001 \text{ mS m}^{-1} \\ 100 \mu\text{S m}^{-1} &= 0,1 \text{ mS m}^{-1} \end{aligned}$$

5. Zasadowość wody – zasady przeliczeń

Zasadowość wody jest określana jako zdolność wody do zobojętniania silnego kwasu i jest ona wywołana głównie przez obecność jonów kwasu węglowego: HCO_3^- i CO_3^{2-} . Ponadto zasadowość związana jest z obecnością innych jonów reagujących zasadowo, a więc jonów innych słabych kwasów (poza węglanami) oraz wodorotlenków i niektórych substancji organicznych. Wśród tych substancji można wymienić: krzemiany, borany, fosforany, siarczki, wodorotlenki oraz ligandy organiczne reagujące zasadowo (Witczak, Adamczyk 1995). Poza wodami o bardzo wysokim pH (powyżej 9,5) i niektórymi wodami silnie zanieczyszczonymi można bez większego błędu przeliczyć zasadowość na zawartość jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} . W wodach o pH 4,5-8,3 zasadowość wynika z obecności wodorowęglanów (Witczak, Adamczyk 1995). Wyróżnia się zasadowość ogólną (Z_m), którą oznacza się za pomocą miareczkowania próbki mianowanym roztworem mocnego kwasu mineralnego do pH 4,5, wobec oranżu metylowego jako wskaźnika oraz zasadowość wobec fenoloftaleiny – mineralną (Z_p), która oznacza sumę wszystkich związków reagujących zasadowo powyżej pH 8,3.

Zasady oznaczania zasadowości wody zawarte są m.in. w pracach: Witczaka, Adamczyka (1995) i Hermanowicz i in. (1999).

Zasady przeliczeń zasadowości na HCO_3^- i CO_3^{2-} zawarto w tabeli 2

Tabela 2 Przybliżone przeliczanie zasadowości na stężenia HCO_3^- i CO_3^{2-} (Witczak, Adamczyk 1995)

pH badanej wody	proporcję między zasadowością ogólną (Zm) a zasadowością mineralną (Zp) badanej wody	obliczona przybliżona zawartość głównych jonów wywołujących zasadowość	
		HCO_3^-	CO_3^{2-}
[-]		$\text{mmol}_r/\text{dm}^3$	
4,5 – 8,3	$Z_p = 0, Z_m > 0$	Zm	0
8,3 – 9,5	$2Z_p < Z_m$	$Z_m - 2Z_p$	$2Z_p$
8,3 – 9,5	$2Z_p = Z_m$	0	$2Z_p$

$$\text{mmol}_r/\text{dm}^3 = \text{mval}/\text{dm}^3 = \text{meq}/\text{dm}^3$$

$$\text{HCO}_3^- [\text{mg}/\text{dm}^3] = \text{HCO}_3^- [\text{mmol}_r/\text{dm}^3] * 61$$

$$\text{CO}_3^{2-} [\text{mg}/\text{dm}^3] = \text{CO}_3^{2-} [\text{mmol}_r/\text{dm}^3] * 30$$

Niektóre laboratoria podają zasadowość w przeliczeniu na $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$. Aby uzyskać zasadowość (HCO_3^-) w $\text{mmol}_r/\text{dm}^3$ należy wynik w mg CaCO_3 podzielić przez 50,05

6. Obliczenia średniej ważonej

Średnią ważoną parametrów fizykochemicznych opadów (opad atmosferyczny, opad podkoronowy, spływ po pniach) należy obliczać używając wzoru:

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

gdzie:

\bar{X}_p = średnie ważne stężenie parametru w opadach

c_i = stężenie zmierzone w próbce w i-tym okresie

h_i = wysokość opad w i-tym okresie, z którego pobiera się próbkę

Średnią ważoną parametrów fizykochemicznych odpływu (korytowego, glebowego, podziemnego) 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

7. *Obliczenia średniej wartości pH:*

- a. zamiana pomierzonego pH na stężenie jonów wodorowych wg wzoru:

$$H^+ = 10^{-pH} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

- b. obliczenie średniego stężenia jonów wodorowych (średnia ważona wg pkt. 6 lub jeżeli jest to nie możliwe średniej arytmetycznej),
- c. zamiana średniego stężenia jonów wodorowych na średnie pH wg wzoru:

$$pH_{\text{sr}} = -\log_{10}(H_{\text{sr}})$$

gdzie:

pH_{sr} – średnie ważone lub arytmetyczne pH, H_{sr} – średnie ważone lub arytmetyczne stężenie jonów wodorowych w $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

8. Obliczenia ładunku substancji wprowadzanych z opadem atmosferycznym (podkoronowym, spływem po pniach)

Dysponując wartościami stężeń poszczególnych substancji w próbkach opadów oraz wysokością opadu w danym okresie pomiarowym, gdy próba została zebrana można obliczyć ładunek tych substancji wniesiony do podłoża wg wzoru :

$$L_i = C_i * h_i \text{ [mg*m}^{-2}\text{]}$$

gdzie :

L_i - ładunek i-tej substancji wprowadzony do podłoża z opadem w danym okresie pomiarowym [mg/m²]

C_i - stężenie i-tej substancji w próbce opadu zebranej w danym okresie pomiarowym [mg/dm³]

h_i - suma wysokości opadu w danym okresie pomiarowym, dla którego obliczany jest ładunek [mm]; wysokość opadu w mm odpowiada liczbie dm³ wody przypadających na 1m² powierzchni

Taki sposób wykonania obliczeń pozwala nadać próbkom, w którym nie wykonano oznaczeń wszystkich składników (np. z powodu zbyt małej próbki) wartość średniego stężenia w danym okresie.

9. Ładunek substancji odpływających w cieku (wartości roczne, miesięczne)

a. wartości roczne

$$K * 10^{-9} * \left(\frac{\sum_{i=1}^n q_i * C_i}{\sum_{i=1}^n q_i} * q_{sr} \right) \text{ [t*km}^{-2}\text{*rok}^{-1}\text{]}$$

gdzie:

C_i – stężenie jonu w mg*dm⁻³ (wartości dobowe, tygodniowe, miesięczne)

q_i – odpływ jednostkowy zmierzony w okresie poboru próbek w l*s⁻¹*km⁻²

q_{sr} – średni roczny odpływ jednostkowy w l*s⁻¹*km⁻²

K – liczba sekund w roku hydrologicznym

b. wartości miesięczne

Analogicznie jak w punkcie 9a należy obliczyć ładunki miesięczne, jeżeli poboru próbek dokonywano z częstotliwością większą niż raz na miesiąc np. raz na tydzień. Wówczas q_{sr} stanowi średni miesięczny odpływ jednostkowy, C_i tygodniowe stężenie określonego jonu i q_i odpływ jednostkowy zmierzony w okresie poboru próbek. K liczba sekund w miesiącu.

W przypadku, gdy pomiar stężenia określonego jonu mierzono raz na miesiąc, ładunek miesięczny należy obliczyć wg następującego wzoru:

$$K * 10^{-9} * (C_i * q_{\dot{s}r}) \text{ [t*km}^{-2}\text{*m}^{-1}\text{]}$$

gdzie:

K – liczba sekund w miesiącu,

C_i – miesięczne stężenie określonego jonu w mg*dm⁻³,

q_{śr} – miesięczny odpływ jednostkowy w l*s⁻¹*km⁻²

$$\text{odpływ jednostkowy (q)} = \frac{1000 * Q}{A} \text{ (l*s}^{-1}\text{*km}^{-2}\text{)}$$

gdzie:

Q – przepływ w m³*s⁻¹

A – powierzchnia zlewni w km²

LITERATURA

- Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziarowski B., Zerbe J.**, 1999: Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków. s. 555, Arkady W-wa.
- Manual** 1998: Manual for Integrated Monitoring International Co-operative Programme on Integrated Monitoring of Air pollution Effects on Ecosystems, ICP IM Programme Centre Helsinki, on-line.
- Manual Sampling and Analysis of Deposition** 2004: Part VI, International Co-operative Programme on Integrated Monitoring of Air pollution Effects on Forest, on-line.
- Manual For The GAW Precipitation Chemistry Programme** 2004: Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures, No 160, on-line.
- Namieśnik J., Łukasiak J., Jamrógiwicz Z.**, 1995: Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. s. 278, PWN Warszawa.
- Witczak S., Adamczyk A.**, 1995: Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania t. II. Bib. Monit. Środ. ss. 579, Warszawa.