

ANEKS 2

Zalecane metody analiz chemicznych wody, pobieranie, przechowywanie i utrwalanie próbek

Tabela 1. Zalecane metody analiz chemicznych wody

parametr	metoda podstawowa	metoda alternatywna
pH	metoda potencjometryczna, kalibracja przy zastosowaniu minimum dwóch wzorców o pH zależnym od wartości oczekiwanych w próbkach wody	
przewodność elektryczna właściwa	konduktometryczna, pomiar w temp. 25°C	
chlorki	chromatografia jonowa	elektroforeza kapilarna
siarczany	chromatografia jonowa	elektroforeza kapilarna
azotany	chromatografia jonowa	elektroforeza kapilarna
fosforany	spektrofotometria	ICP-AES (plazma wzbudzona indukcyjnie, spektrometria emisyjna atomowa), chromatografia jonowa
jony amonowe	chromatografia jonowa	spektrofotometria
Na, K, Ca, Mg	AAS (spektrometria absorpcji atomowej)	ICP-AES (plazma wzbudzona indukcyjnie, spektrometria emisyjna atomowa)
zasadowość	miareczkowanie wobec fenoloftaleiny oraz oranżu metylowego	miareczkowanie potencjometryczne
tlen rozpuszczony, BZT5	metoda potencjometryczna	

parametr	metoda podstawowa	metoda alternatywna
rozpuszczony węgiel organiczny	spektrofotometria w podczerwieni	chromatografia gazowa, autoanalizatory
Al, Ni, Fe, Pb, Cd, Zn, Cu	ICP-AES (plazma wzbudzona indukcyjnie, spektrometria emisyjna atomowa),	ICP-MS (plazma wzbudzona indukcyjnie, spektrometria masowa), AAS (spektrometria absorpcji atomowej z kuwetą grafitową)
Krzem (krzemionka zjonizowana)	spektrofotometria	ICP-AES (plazma wzbudzona indukcyjnie, spektrometria emisyjna atomowa),

Tabela 2. Pobieranie, przechowywanie i utrwalanie próbek (Hermanowicz i in. 1999)

parametr	naczynie (S- szkło, SB – szkło borokrzemowe), P – polietylen)	utrwalanie	max. czas przechowywania	uwagi
azot amonowy	S, P	H ₂ SO ₄ do pH <2,0 oraz 2-5°C	24h	
		2-5°C	6h	
azot azotanowy	S, P	H ₂ SO ₄ do pH <2,0 oraz 2-5°C	24h	
BZT5	S, P, przy małym BZT stosować S	2 – 5°C oraz w ciemności	24h	
chlorki	S, P		1 msc	
chrom (VI)	SB, P	2 – 5°C	24h	
cynk	SB, P	HNO ₃ do pH < 2,0 oraz 2 – 5°C	1 msc.	
fosforany (ogólne)	S, P	2 – 5°C	24h	
		H ₂ SO ₄ do pH <2,0 oraz 2-5°C	1 msc.	
fosforany (ortofosforany)	S, P	2 – 5°C	24h	próbkę przesączyć i oznaczyć jak najszybciej
glin	P	HNO ₃ do pH < 2,0	1 msc.	
kadm	SB, P	HNO ₃ do pH < 2,0	1 msc.	
magnez	SB, P	-	24h	
		HNO ₃ do pH < 2,0	1 msc.	nie stosować H ₂ SO ₄
mangan	SB, P	HNO ₃ do pH < 2,0	1 msc.	
krzem (ogólny)	P	H ₂ SO ₄ do pH <2 oraz 2-5°C	24 godz.	

parametr	naczynie (S- szkło, SB – szkło borokrzemowe), P – polietylen)	utrwalanie	max. czas przechowywania	uwagi
Odczyn pH	S, P		Oznaczać natychmiast	
		Transport w temp. niższej niż początkowa	6 godz.	
ołów	SB, P	HNO ₃ do pH <2	1 msc.	Nie stosować H ₂ SO ₄
Potas	P	2 – 5°C	1 tydz.	
		HNO ₃ do pH <2	1 msc	
Przewodność elektryczna	S, P	2 – 5°C	24 godz.	Zaleca się pomiar w miejscu poboru
Siarczany	S, P	2 – 5°C	1 tydz.	
Sód	P	2-5°C	1 tydz.	
		HNO ₃ do pH <2	1 msc	
Tlen rozpuszczony	S, P	Dodać odczynniki wiążące tlen w miejscu poboru	4 doby	Próbkę przechowywać w ciemności
Wapń	S, P		24 godz.	Nie stosować H ₂ SO ₄
		HNO ₃ do pH <2	1 msc	
Zasadowość	S, P	2 – 5°C	24 godz.	Zaleca się jak najszybsze oznaczenie
Węglany	S, P	2 – 5°C	24 godz.	Zaleca się jak najszybsze oznaczenie
żelazo ogólne	SP, P	HNO ₃ do pH < 2	1 msc	

POBIERANIE, UTRWALANIE I PRZECHOWYWANIE PRÓBEK WODY (Namięśnik i in. 1995, Hermanowicz i in. 1999)

Do pobierania próbek wody należy używać butelek szklanych lub z tworzywa sztucznego ze szczelnymi zamknięciami. **Materiał, z którego wykonane jest naczynie, nie powinien wpływać na skład chemiczny wody.** Naczynie nie powinno zanieczyszczać próbki (np. szkło sodowe może zwiększać zawartość sodu, a szkło borokrzemowe zawartość krzemu). Jego wewnętrzna powierzchnia nie powinna adsorbować oznaczanych substancji. Zalecane są naczynia nieprzezroczyste np. z ciemnego szkła. Szklane naczynia do pobierania próbek muszą być dokładne umyte wodą z detergentami i następnie starannie (kilkakrotnie) wypłukane wodą dejonizowaną. **Należy pamiętać, że detergenty zawierają fosforany dlatego nie mogą być stosowane w przypadku oznaczeń fosforanów.**

Naczynia polietylenowe należy myć przez napełnienie ich 1M kwasem azotowym lub solnym na 1-2 dni i następnie staranne wypłukanie wodą dejonizowaną.

Pobrane próbki wody powinny być natychmiast badane ponieważ w czasie przechowywania skład chemiczny ulega zmianie. Całkowite napełnienie naczynia pobraną wodą ogranicza wstrząsanie, jakiemu próbka podlega w czasie transportu (dotyczy przede wszystkim roztworów glebowych, wód podziemnych i powierzchniowych). Jeżeli woda nie może być poddana analizie w ciągu doby, to należy przechowywać ją w chłodni w temp. 4-8°C lub też w lodzie. Wymrażania próbki należy unikać, ponieważ może ono spowodować zmiany fizyczne próbki (tworzenie osadów oraz stratę składników gazowych).

Przed przeprowadzeniem analizy próbkę należy przesączyć (**poza przypadkami kiedy zalecono odmienną procedurę postępowania** – informacje zawarto w opisie metodyki pomiarów dla poszczególnych podprogramów). Należy używać sączków membranowych o średnicy por 0,45µm (np. Whatmana 42, GFC) przed użyciem przemytych wodą dejonizowaną. Należy unikać sączków wykonanych z bibuły, gdyż ich stosowanie może przyczynić się do zanieczyszczenia próbek azotem.

Należy zaznaczyć, że Stacja Bazowa ma obowiązek uzyskać informacje od laboratorium wykonującego analizy, co do sposobu utrwalania próbek przeznaczonych do konkretnych oznaczeń.

Ogólne informacje o metodach konserwacji próbek i maksymalnym czasie przechowywania zamieszczono w tabeli 2. Należy pamiętać, że środki utrwalające nie powinny przeszkadzać wykonywaniu oznaczeń. Dodatek środków konserwujących może powodować rozcieńczenie próbek, o czym należy pamiętać przy wykonywaniu analiz i przy obliczaniu wyników. Dlatego zaleca się stosowanie środków utrwalających o dużym stężeniu. Mała objętość dodawanego środka konserwującego pozwala w wielu przypadkach pominąć wpływ rozcieńczenia.

Próbki przekazywane do laboratorium wykonującego oznaczenia powinny zawierać etykietę, na której powinno być odnotowane:

1. miejsce pobrania próbki (kod stacji bazowej, podprogram pomiarowy, typ wody)
2. datę pobrania próbki
3. rodzaj wstępnej obróbki (próbka przesączona, utrwalona lub nie, w jaki sposób – należy podać miano i objętość użytego środka utrwalającego)
4. wyniki wstępnych oznaczeń wykonanych w Stacji Bazowej (pH, przewodność elektryczną itp.).

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., Jamrógiewicz Z., 1995: Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. s. 278, PWN Warszawa.