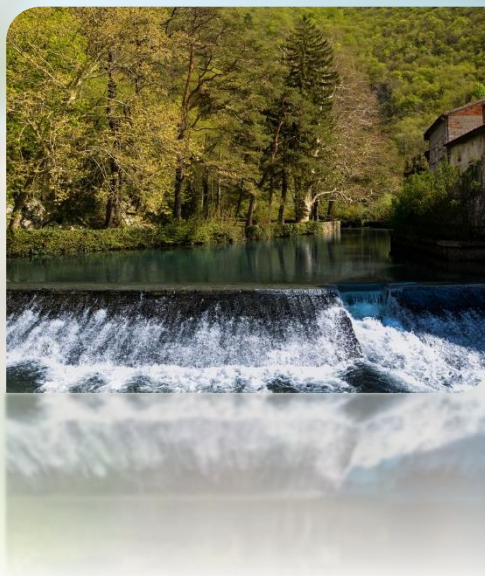


Fizikalne in kemijske lastnosti vode, od vzorčenja do analize

Odgovorno ravnanje z vodo, 24. 8. 2018

Doc. dr. Asta Gregorič

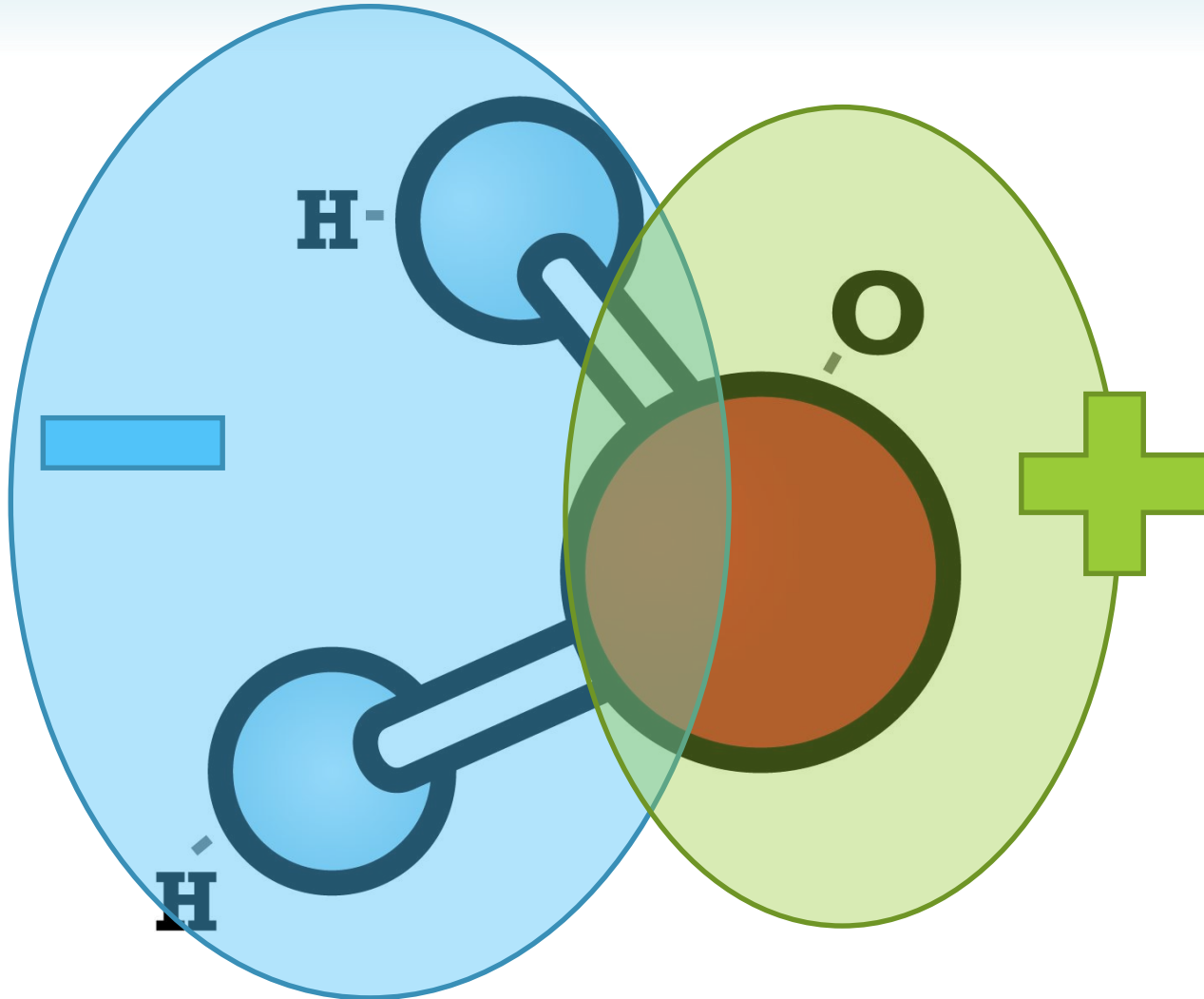


Fakulteta za znanosti o okolju

Vsebina predavanja

- Značilnosti in kakovost vode
 - Naravna sestava vode
- Vzorčenje
- Terenske meritve
- Laboratorijske analize

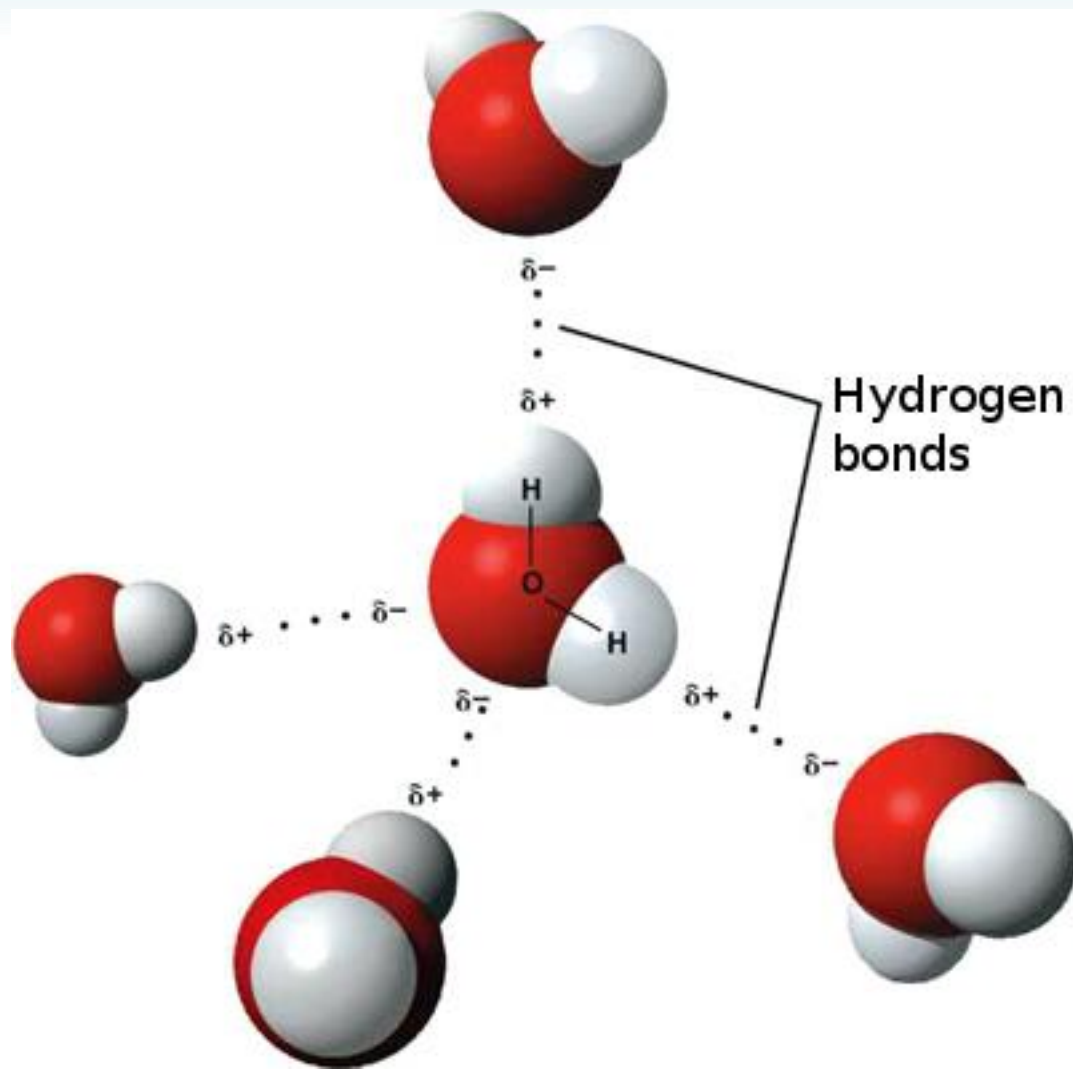
Struktura molecule vode – H₂O



Vir:

<http://beyondpenguins.ehe.osu.edu/teaching-about-snowflakes-a-flurry-of-ideas-for-science-and-math-integration>

Vodikova vez



Vir:

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:3D_model_hydrogen_bonds_in_water.jpg

agregatna stanja

- Trdna snov
- Tekočina
- Plin

Velika površinska naptost

- Tvorí kapljice

Edinstvene značilnosti vode

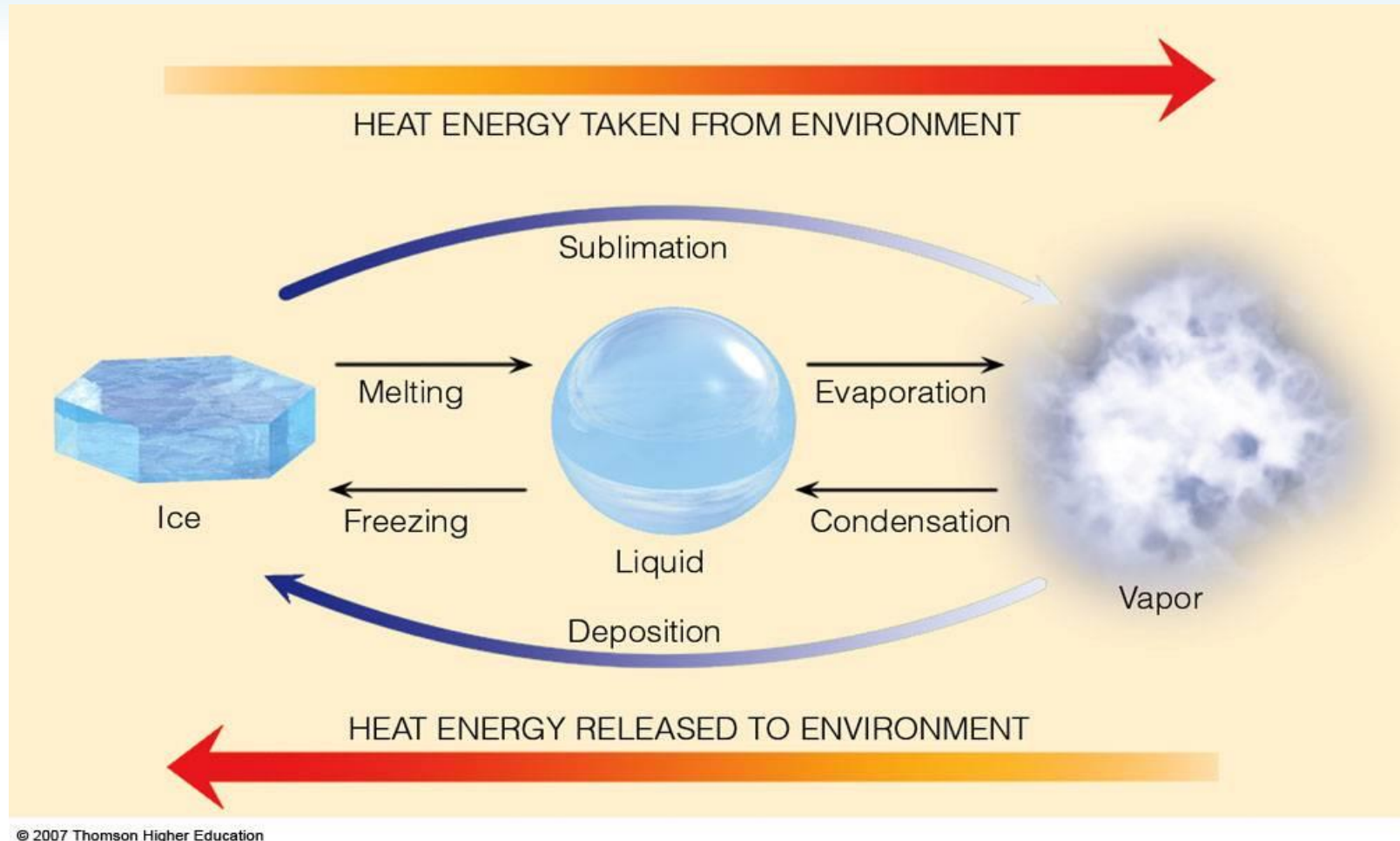
Del vsakega živega organizma

Velika toplotna kapaciteta

- vpliv na vremenske pojave

Univerzalno topilo

Tekočina – Trdna snov - Plin



Vir:

http://apollo.lsc.vsc.edu/.../chapter2/lat_heat3.html

Naravne sestavine vode

Površinska voda vsebuje različne raztopljene snovi

Naravna erozija kamnin
(v vodi raztopljene
mineralne snovi)

Antropogeni viri:

Topne snovi iz:

- Rudarstva
- Industrije
- Čistilnih naprav
- Kmetijstva

...

Izpiranje delcev iz ozračja –
manjši prispevek:

- Dušikova in žveplena
kislina
- Natrijev klorid
(pršenje morja)
- delci

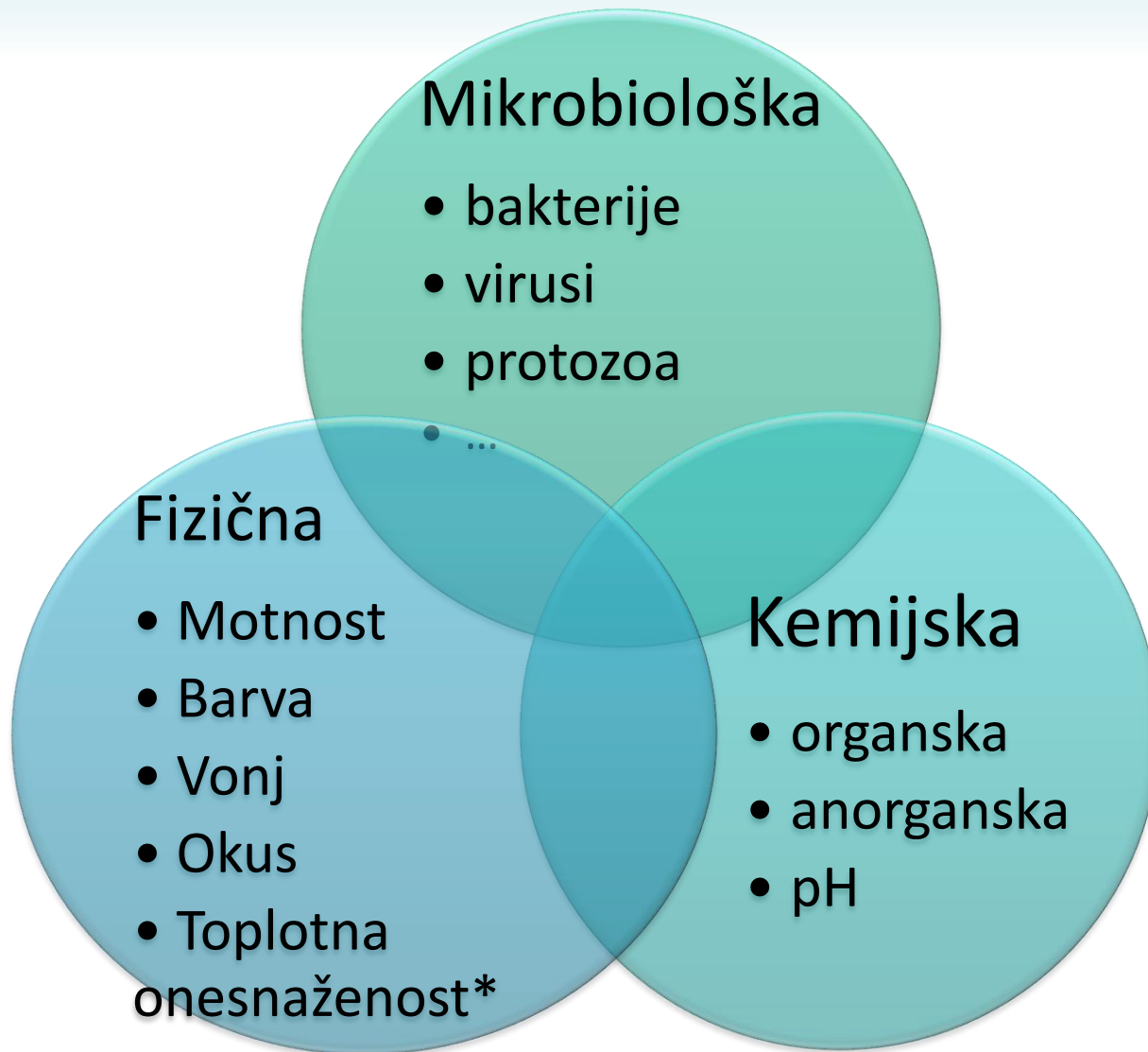
Osnovne kemijske sestavine vode (I)

Sestavni del	Glavni viri	Koncentracije v površinski vodi
karbonati (CO_3^{2-})	Apnenec, dolomit	0 mg/L v površinski vodi
bikarbonat (HCO_3^-)		< 500 mg/L
sulfat (SO_4^{2-})	Oksidacija žveplovih mineralov, sadra, anhidrit, industrijski odpadki	< 1000 mg/L
klorid (Cl^-)	Sedimentne kamnine (evaporiti)	< 10 mg/L v vlažnih predelih
fluorit (F^-)	amfiboli, apatit, fluorit, sljudni minerali	< 1 mg/L
nitrat (NO_3^-)	ozračje, rastlinski ostanki, živalski izločki, N-gnojila v tleh in kanalizacija	< 5 mg/L
Raztopljene trdne snovi	V vodi raztopljeni sestavni deli mineralov	< 3000 mg/L

Osnovne kemijske sestavine vode (II)

Sestavni del	Glavni viri	Koncentracije v površinski vodi
silicij (SiO_2)	Glinenci, železo-magnezijski minerali, glineni minerali, amorfni silicij, roženec, opal	1 – 30 mg/L
železo (Fe)	Naravni: magmatske kamnine, FeS, pirit, magnetit... Antropogenega izvora: cevovodi, rezervarji...	< 0.5 mg/L
mangan (Mn^{2+})	Prst in sedimenti	< 0.2 mg/L
kalcij (Ca^{2+})	Amfiboli, glinenci, sadra, pirokseni, aragonit, kalcit, dolomit, glineni minerali	Več sto mg/L
magnezij (Mg^{2+})	Amfiboli, olivin, pirokseni, aragonit, dolomit, glineni minerali	Več sto mg/L
Natrij (Na^+)	Glinenci, glineni minerali, evaporiti, industrijski odpadki	do 1000 mg/L
kalij (K^+)	Glinenci, sljude, glineni minerali	< 10 mg/L

Kategorije onesnaževal



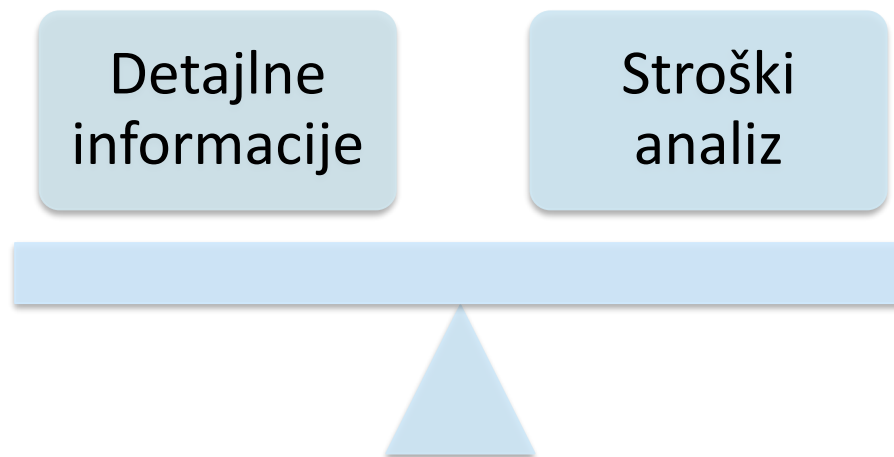
Načrt vzorčenja

- Prvi korak pri ocenjevanju okoljskih parametrov je dober načrt vzorčenja
 - Reprezentativni podatki o vodnem viru in pritokih
 - Opazovanje na terenu (človeška aktivnost, živali, pritoki, erozija, ...)
 - Natančno/previdno vzorčenje



Načrt vzorčenja

- Namen
- Natančne informacije o kvaliteti pritokov in njihovem prispevku k glavnemu viru
- Vzorce zbiramo v različnih razmerah skozi daljše časovno obdobje



Načrt vzorčenja

- Različni pristopi k vzorčenju

- razsodni
- sistematični
- naključni

- Več ponovitev na istem mestu, samostojni/sestavljani vzorci...

- Slepi vzorci (terenski slepi vzorec, transportni slepi vzorec)

- Vzorec ozadja



Priprava

- Posodice za vzorčenje:
 - čiste (sterilne za mikrobiološke analize) plastične posode
- Zvezek za zapiske/vzorčevalni listi



Datum in ura	Vzorčevalno mesto	Anioni	Kationi	amonij	TOC	fenoli	T (°C)	pH	EC (μS/cm)	Opomba

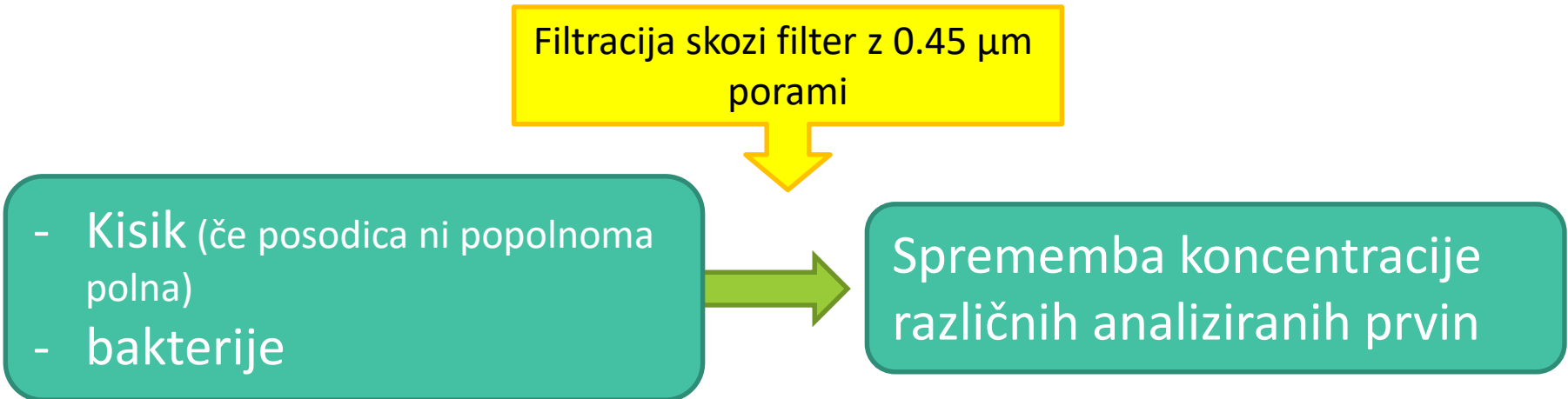
- Označevanje vzorčevalnih posod
 - Vodoodporno pisalo
 - Datum, mesto vzorčenja (se nanaša na enako oznako na vzorčevalnem listu)

Nekaj nasvetov

- Označevanje plastičnih posod preden jih pomočimo v vodo
- Roke so “umazane” – ne dotikajmo se notranjosti vzorčevalnih posodic
- Splakovanje vzorčevalnih posod z vzorcem
- Ustje posodice obrnemo proti toku, roko držimo na spodnji strani, da se izognemo kontaminaciji vzorca

Shranjevanje vzorca

- Pravilno shranjevanje → ni sprememb vzorca



- Shranjevanje po filtraciji pri 4 °C - do 30 dni
- Shranjevanje v zmrzovalniku za daljše obdobje



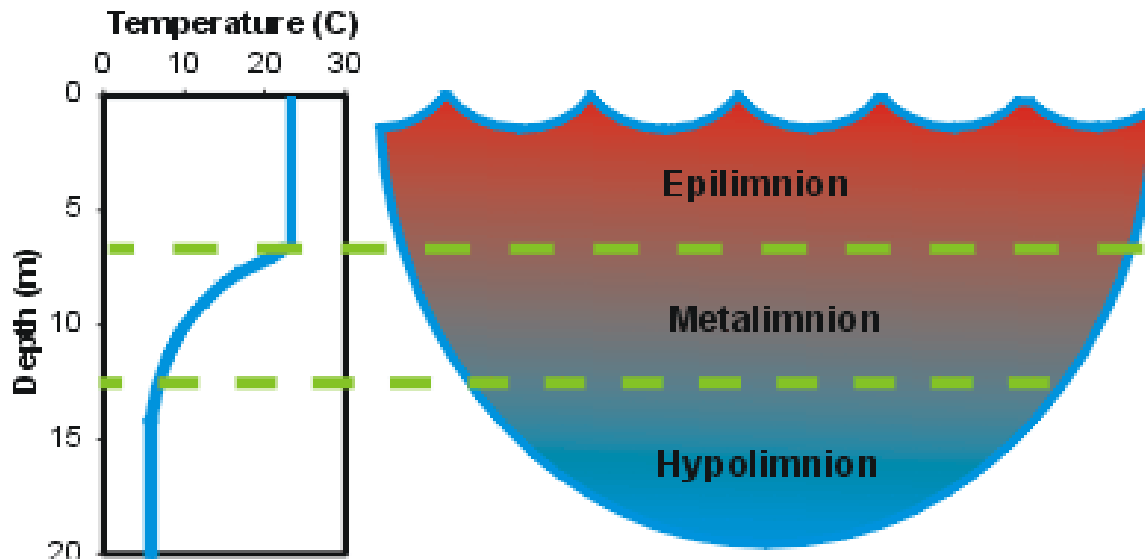
TERENSKE MERITVE

Terenske meritve

- Temperatura
- pH
- Specifična prevodnost (SEC, EC)
- Skupne raztopljene snovi (TDS)
- Motnost
- Raztopljeni kisik (DO)

Temperatura

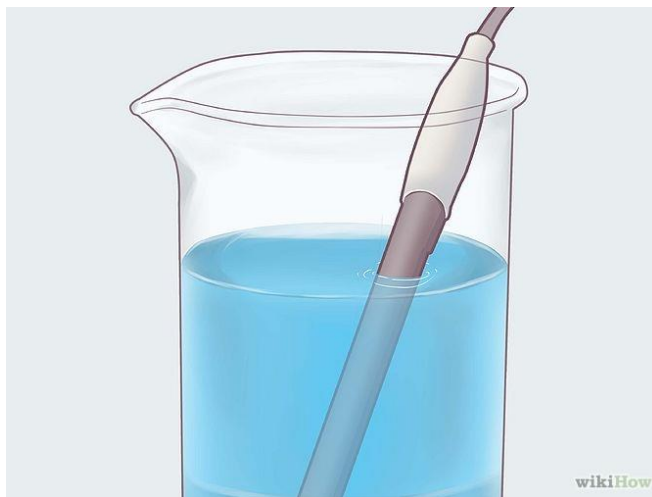
- T vode vpliva na rast in razmnoževanje organizmov
- T vode ima velik vpliv na **gostoto vode** → **stratifikacija**



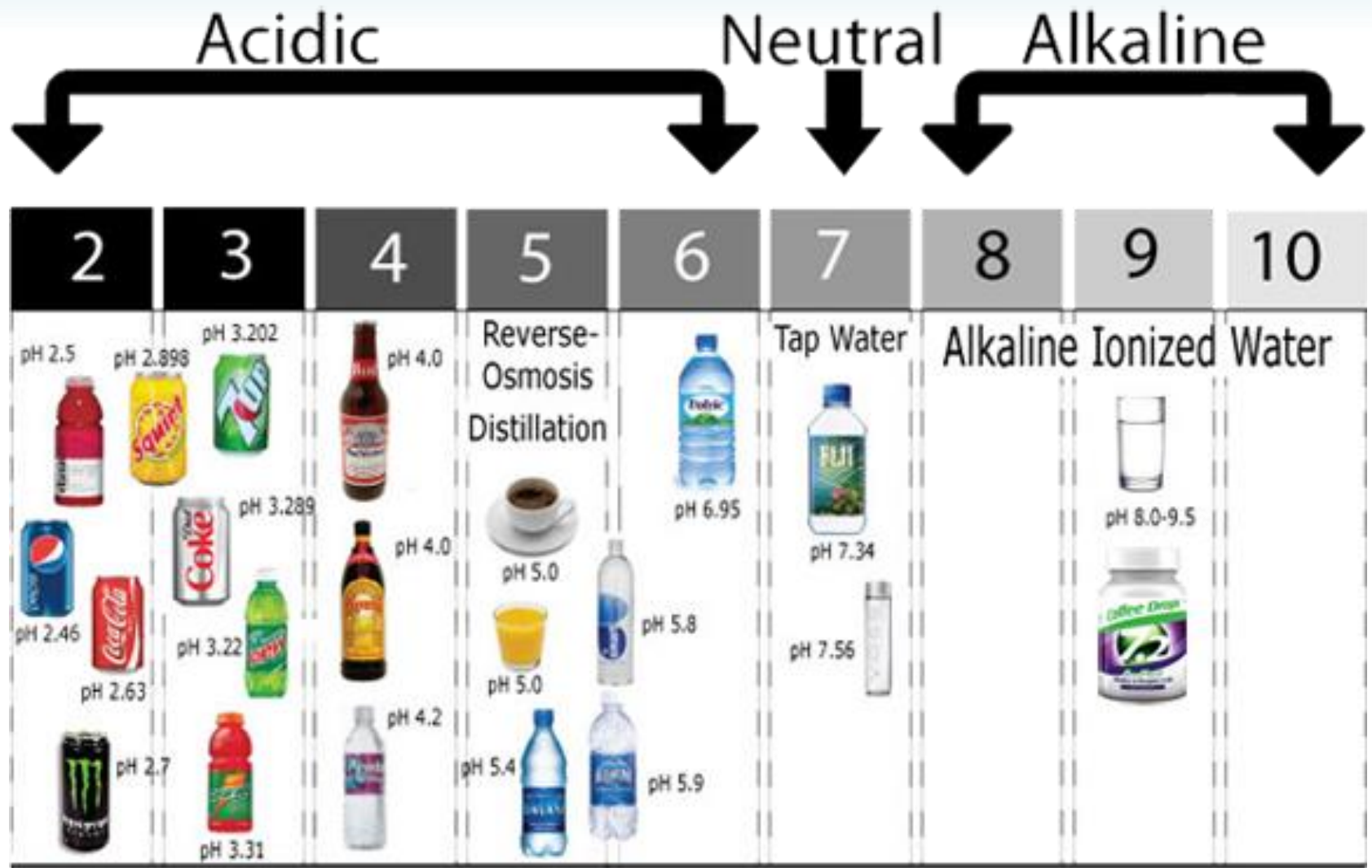
pH

- pH = potencial vodikovega iona
- pH je mera za kislost
(koncentracija vodikovega iona)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$



pH

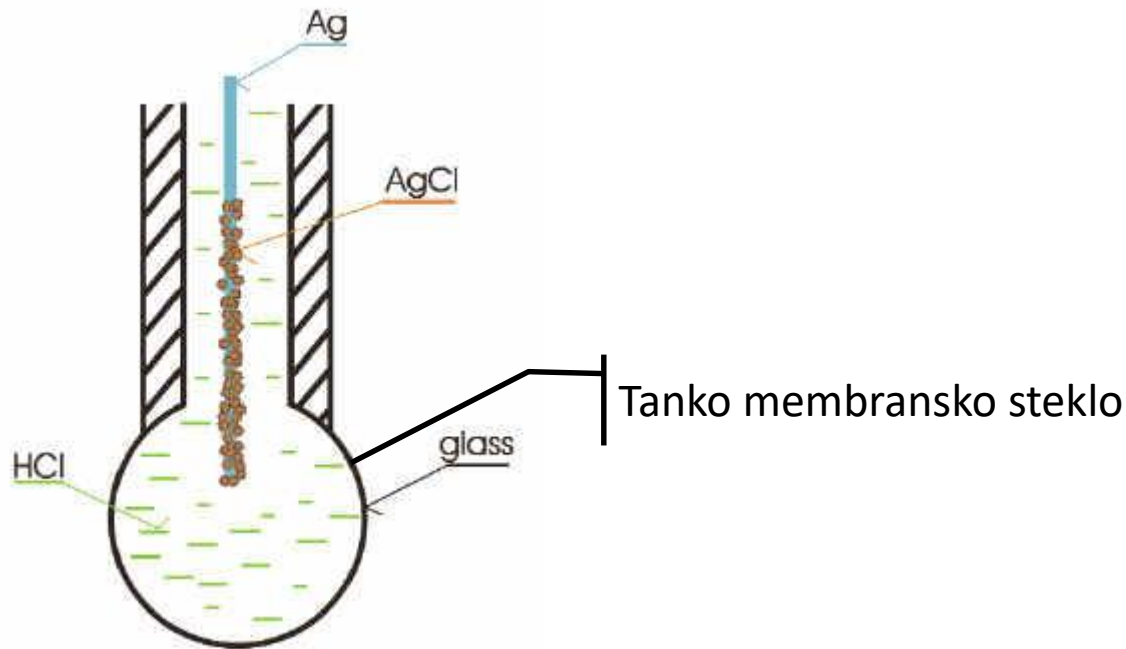


pH

- Največje posledice za organizme
- Zakisanje:
 - poveča se topnost nekaterih mineralov (toksični kovinski ioni)
 - nizek pH raztaplja kalcit iz skeletov rakov in školjk
 - Nizek pH spremeni ravnovesje absorpcije ionov pri ribah
- Pitna voda: pH= 6.5 – 8.5

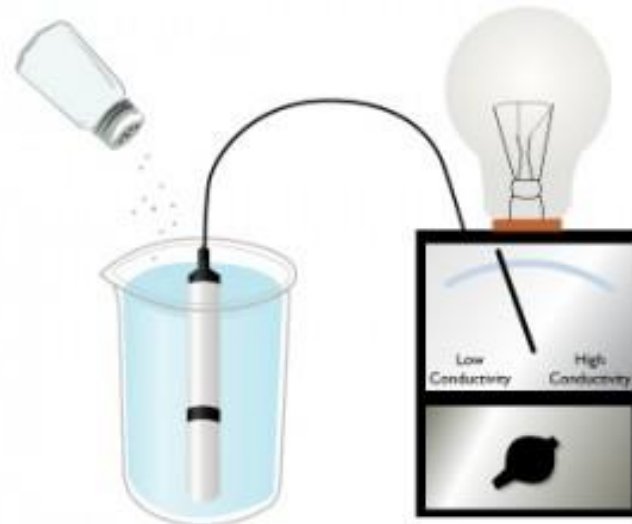
Meritev pH

- Elektrokemijsko določanje
 - *pH elektroda primerja koncentracijo H_3O^+ na zunanji strani elektrode s standardno raztopino z znano koncentracijo H_3O^+ znotraj elektrode*



Specifična prevodnost

- Prevodnost je mera za sposobnost vode da prevaja električni tok.
- Raztopljene soli (ioni) prevajajo električni tok v vodi.
- Popolnoma čista voda je slab prevodnik



Meritev prevodnosti

- Enota: **Siemens (S)**

Sveža voda $\rightarrow \mu\text{S}$

- Instrument: **merilnik prevodnosti**

Meri prevodnost raztopine med dvema vzporednima površinama

- **Prevodnost** – ocenimo količino **skupnih raztopljenih snovi (TDS)**



Prevodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$) $\approx$ **110 – 115 % TDS** (mg/L)

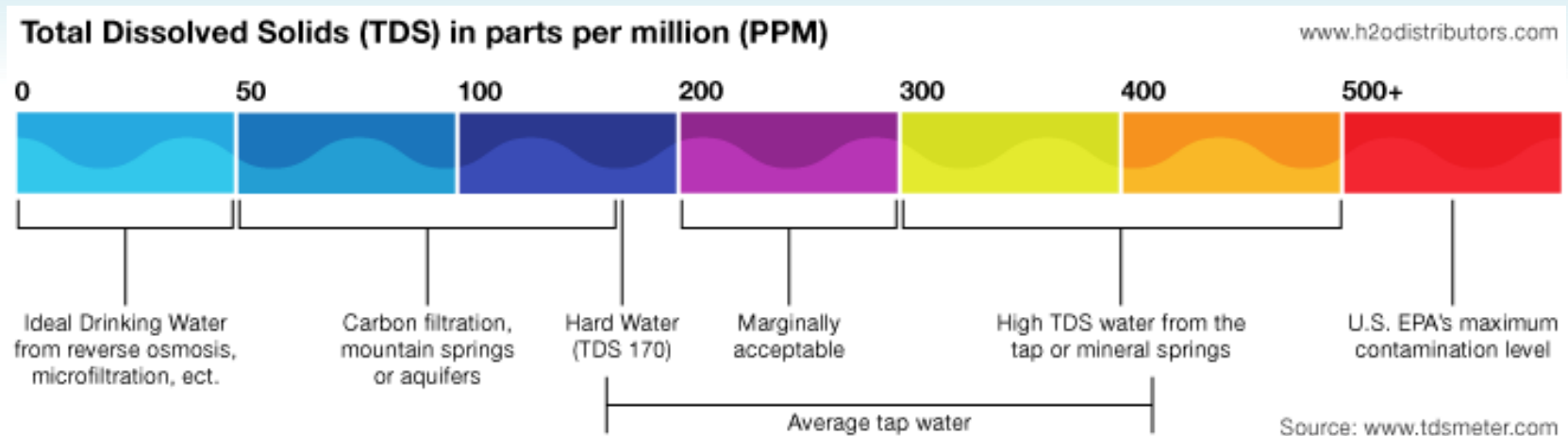


Specifična prevodnost

- Prevodnost → specifična prevodnost pri 25 °C

Tip vode	SEC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Deionizirana voda	< 1
Deževnica	20 - 40
Neonesnažena površinska voda	30 - 400
Iztok iz čistilne naprave	300 - 1000

Skupne raztopljene snovi (TDS)



- Trden material (anorganski + organski), ki prehaja skozi 2 μm (ali manjši) filter
- Dobro merilo za ocenjevanje koncentracije ionov v vodi
- Določanje TDS preko prevodnosti

Skupne raztopljene snovi (TDS)

- Gravimetrično določanje TDS

Znan volume
vzorca vode



filtracija



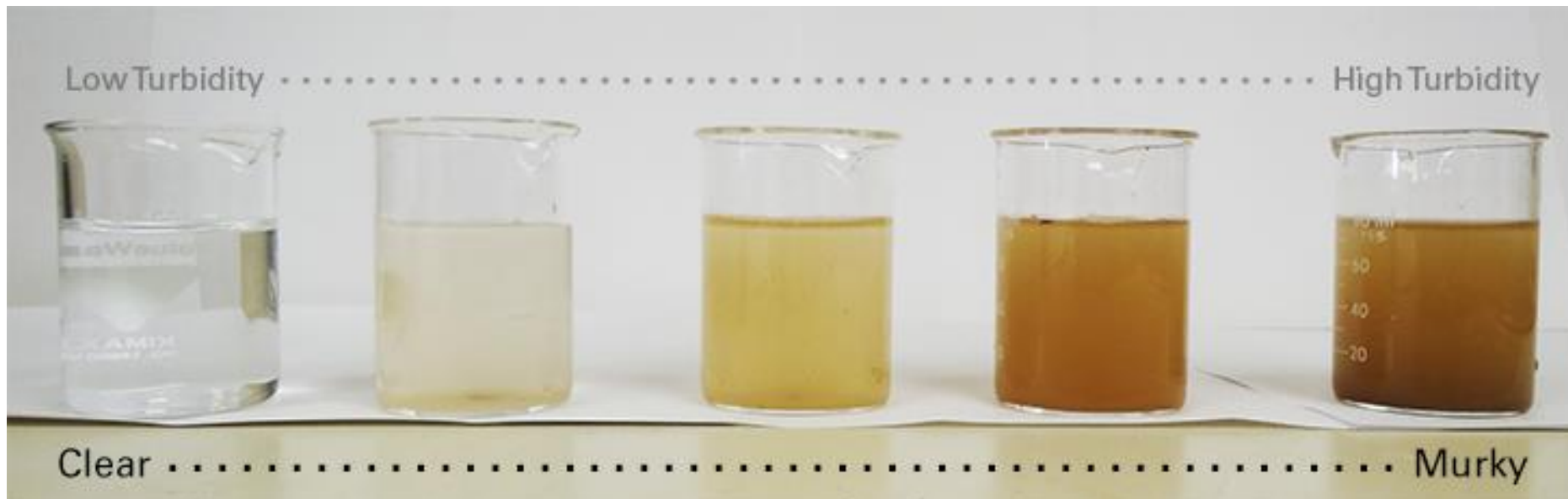
izhlapevanje



Masa (m) suhega
ostanka = m razt.
snovi na mg/L
vode

Motnost

- Merilo bistrosti vode
- Motnost zmanjšuje prepuščanje svetlobe v vodi.
- Motnost narašča s količino v vodi raztopljenih snovi.



Vzroki motnosti

- Cvetenje fitoplanktona
- Erozija tal
- Pritok odpadne vode
- Mestni odtoki



Meritev motnosti

- Secchi disk
 - Merimo globino pri kateri disk ni več viden
 - Primeren za globoko vodo
- Turbidimeter
 - Optična naprava, ki meri sipanje svetlobe (najbolj natančen)
 - Enota NTU (nephelometric turbidity units) ali JTU (Jackson turbidity units)



Raztopljeni kisik (DO – dissolved oxygen)

- Nivo raztopljenega kisika je indikator koncentracije hranil in organske snovi v vodi



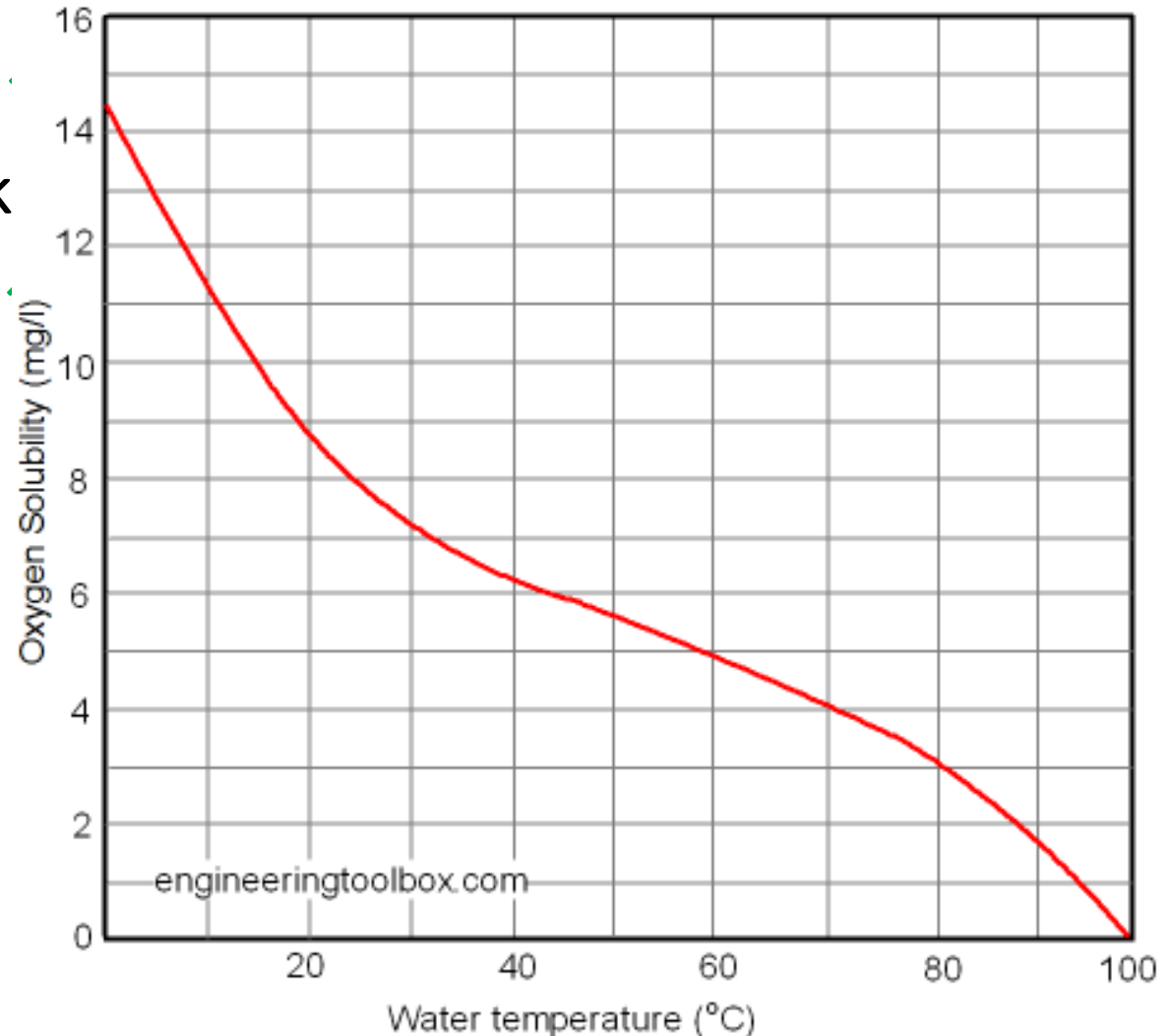
Visoka koncentracija razpadajoče organske snovi

- Na morski gladini: 21 % kisika v zraku
- Kisik – delno topen v vodi
- Območje DO: 0-18 mg/L
- 5-6 mg/L za ohranjanje diverzitete

Raztopljeni kisik – topnost

- Faktorji ki vplivajo na topnost kisika v vodi :

1. Temperatura:
2. Parcialni tlak k
3. Slanost vode:



Raztopljeni kisik - dostopnost

- Dostopnost kisika:

1. Stopnja mešanja med zrakom in vodo
2. Biokemična potreba po kisiku (Biochemical oxygen demand - BOD) – koncentracija razpadajočega organskega materiala v vodi

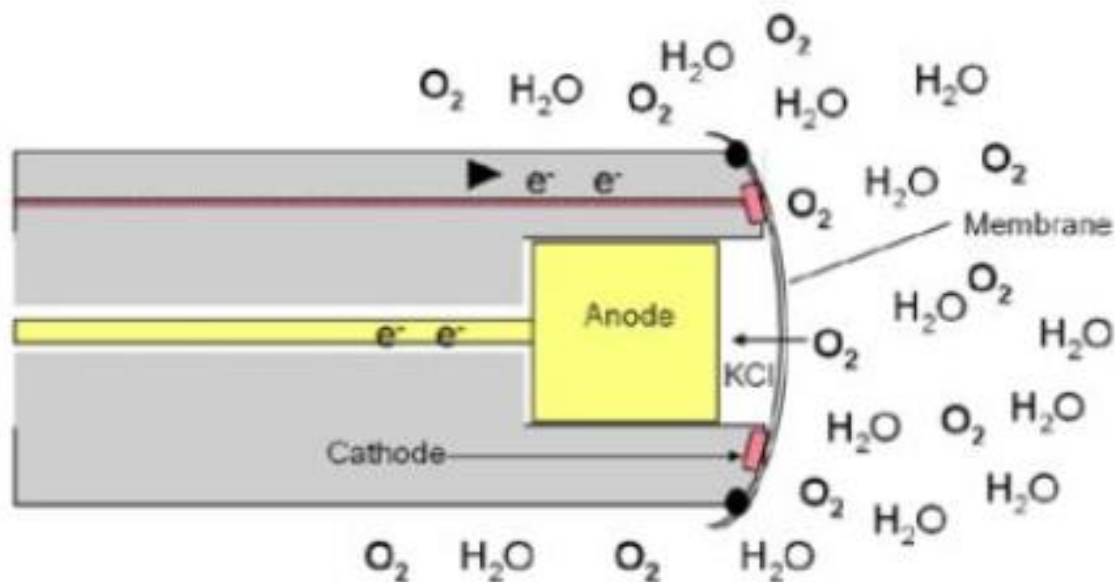
Mikroorganizmi porabljajo organski material v vodi

3. Kemijska potreba po skupno koncentraciji (številne organske s kemijskih reakcij z vodo in kisikom)



Meritev DO

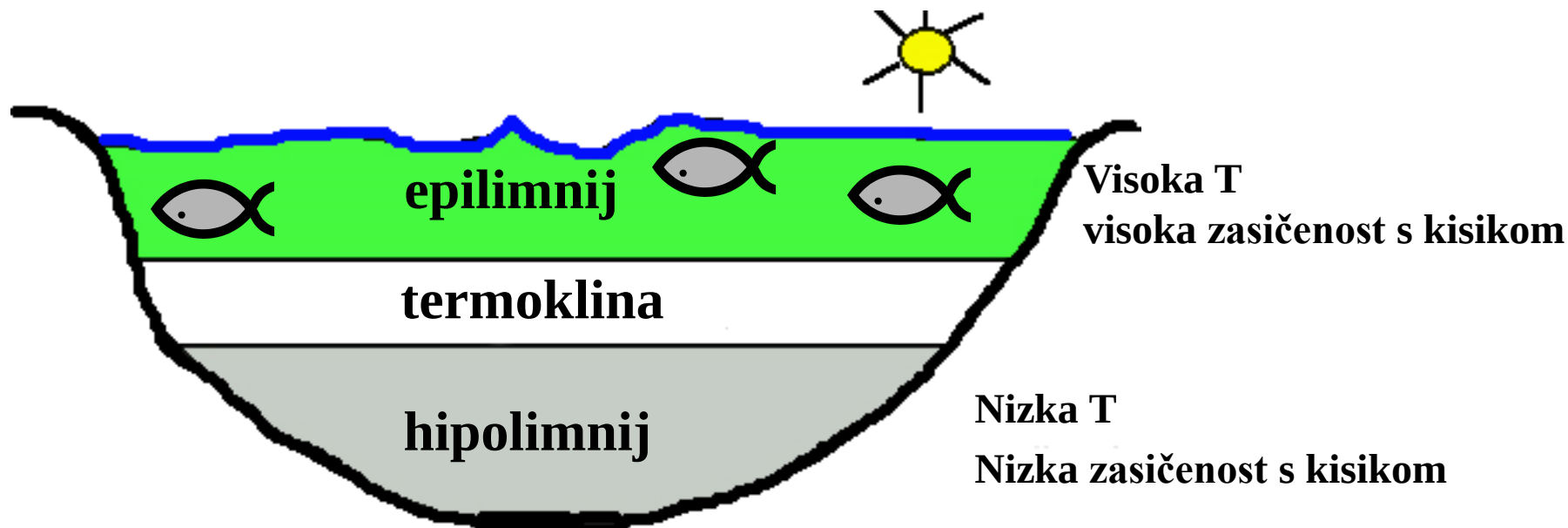
- Kisikova membranska elektroda
 - Meri tlak kisika, ki je raztopljen v vzorcu in poda rezultat kot delež zasičenosti s kisikom



<https://wiki.metropolia.fi/display/sensor/Dissolved+Oxygen+Sensors>

Raztopljeni kisik in temperatura vode

Stratifikacija lahko povzroči, da je na različnih globinah različna zasičenost s kisikom.

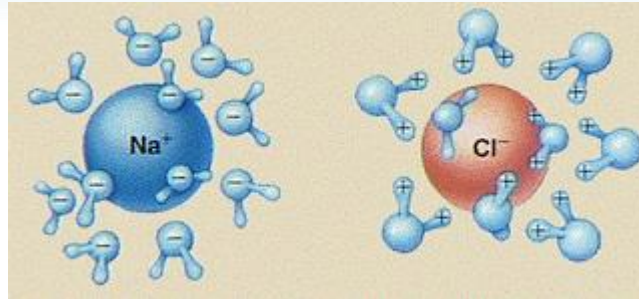




LABORATORIJSKE ANALIZE

Laboratorijske analize

- alkalnost
- anioni
- kationi



- Ionska kromatografija
- Skupni organski ugljik, skupni dušik (TOC/TN)

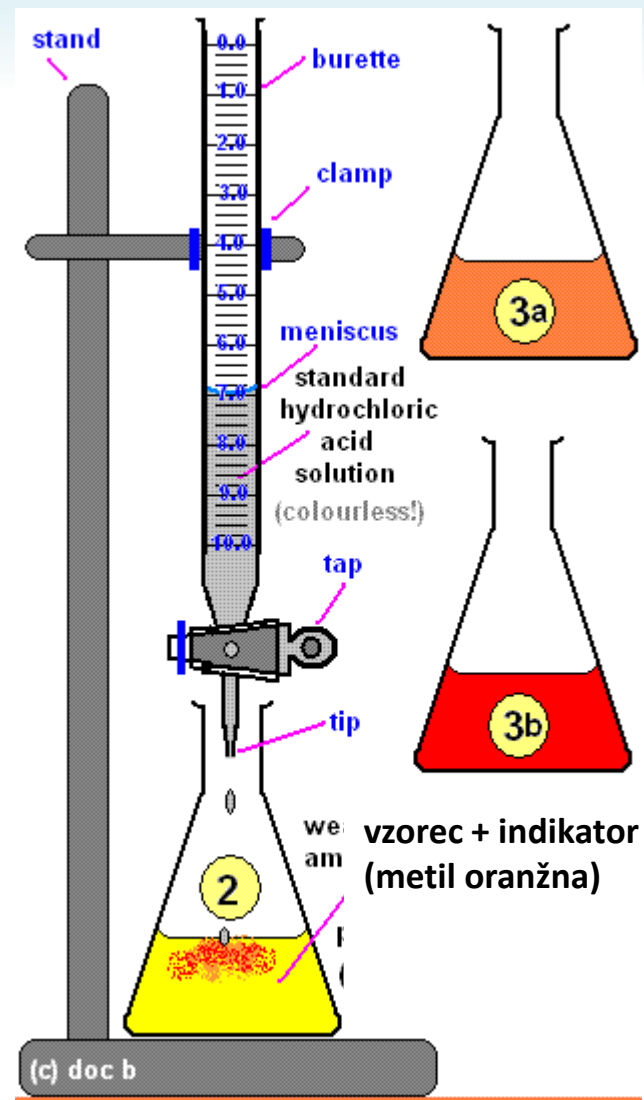
Alkalnost

- Sposobnost nevtralizacije kislin – ANC ali **skupna alkalnost**
- Pomembna ker predstavlja “dušilec” sprememb pH vode
- Alkalnost vključuje **bikarbonate (HCO_3^-) in karbonate (CO_3^{2-})**
- Običajni minerali s sposobnostjo “dušenja”: **kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)**
- Nevtralizacija izpustov kisle vode iz industrije z bazami (Ca(OH)_2 - apno)

Meritev alkalnosti

Titracija

Določanje količine kisline, ki jo je vzorec sposoben nevtralizirati



Anioni v nevtralni vodi

- Najpogostejši anorganski anioni

bikarbonat



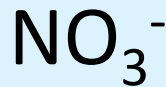
sulfat



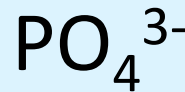
klorid



nitrat



fosfat



fluorid



Indikator izvora onesnaženja.

Nitrat in fosfat anioni kot hranilo

- Hranilo, pomembno za rast rastlin
- Antropogeni izvori:
 - Živina
 - Gnojnica
 - Problemi s kanalizacijo
 - Sintetična gnojila
(NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
 KNO_3)

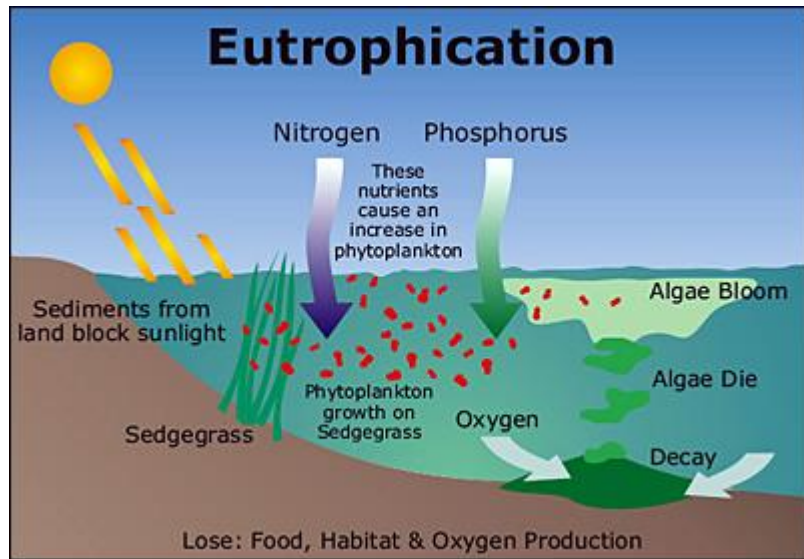


Nitrati

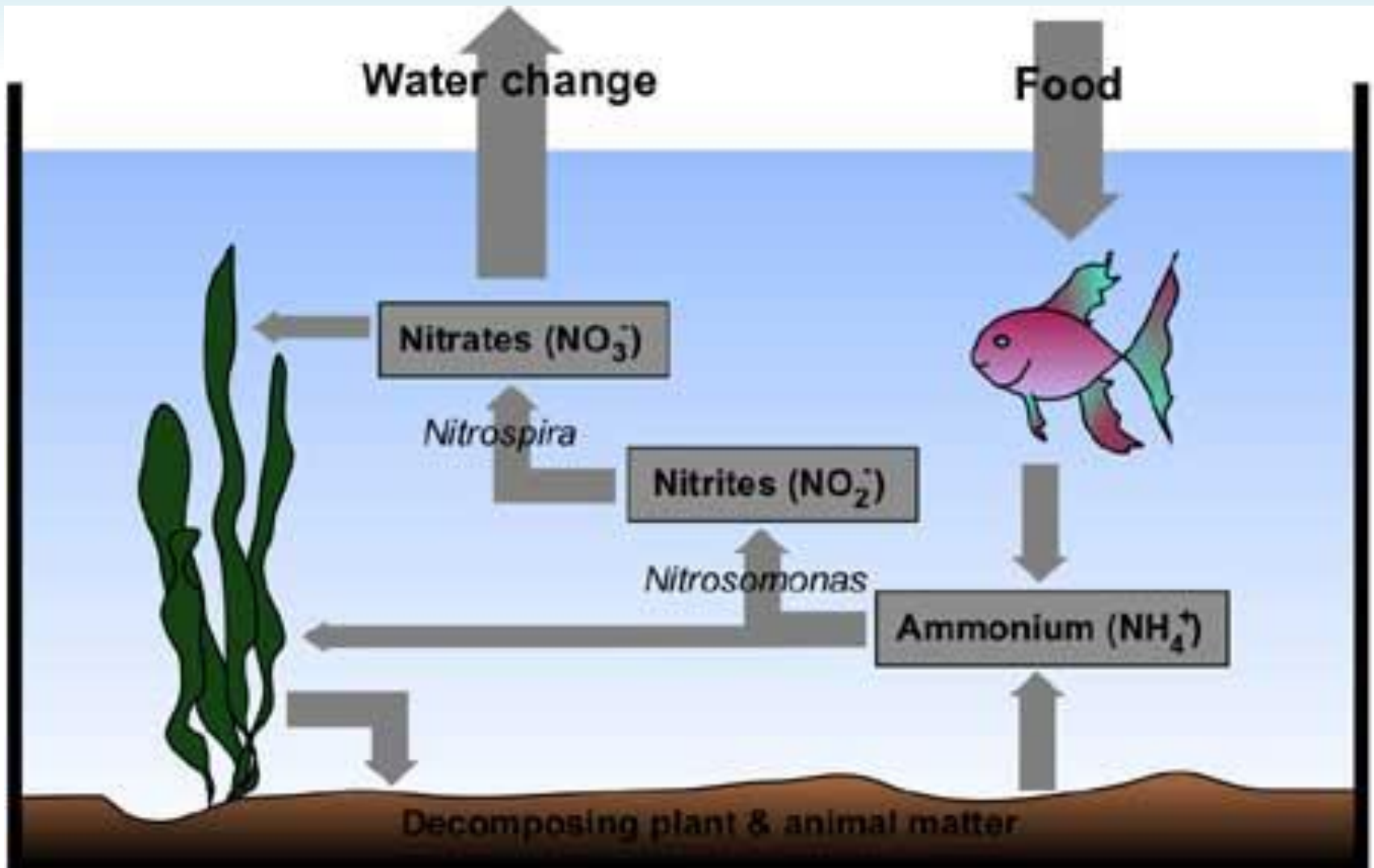
- Običajno onesnaževalo iz kmetijstva – dobro topen v vodi
- Zdravju nevaren v pitni vodi, omejitev: **10 mg/L**

Fosfati

- P je običajno prisoten v nizkih koncentracijah
- Rahlo povišanje koncentracij lahko povzroči hitro rast rastlin



Krog dušika



Sulfati

- Naravna erozija in raztapljanje mineralov (sulfati in sulfidi)
- Visoke koncentracije so povezane z rudarskimi dejavnostmi ali s prisotnostjo sadre (CaSO_4)
- Manjši vir: izgorevanje goriv (premog, nafta)

Kloridi

- Pomemben za ravnovesje bistvenih ionov v telesu – nenehno vnašanje in izločanje iz telesa
- Eden najpogostejših ionov v odpadnih vodah – **dober indikator virov onesnaženja**
- **Naravni viri:** raztapljanje mineralov
- **Antropogeni:**
 - Iztoki iz čistilnih naprav
 - Soljenje cest
 - Predelovalne dejavnosti in predelava hrane

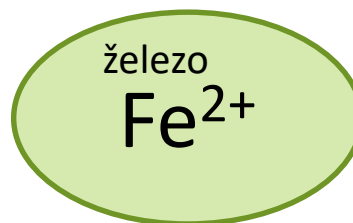
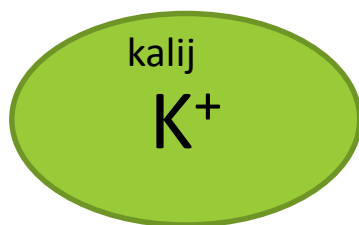
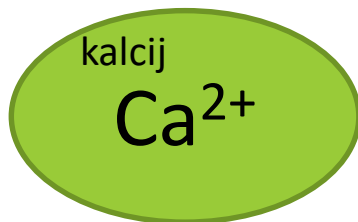
Fluoridi

- Pojavlja se v mineralih, pogosto naravno prisoten v vodi
- Dodajanje fluora za zdravje zobne sklenine (doza!)
 - Preprečuje propadanje zobne sklenine pri nizkih dozah (0.5 – 1.0 mg/L)
 - Velike doze škodijo okostju (> 10 mg/L)
- Smernice WHO < 1.5 mg/L



Kationi v naravnih vodah

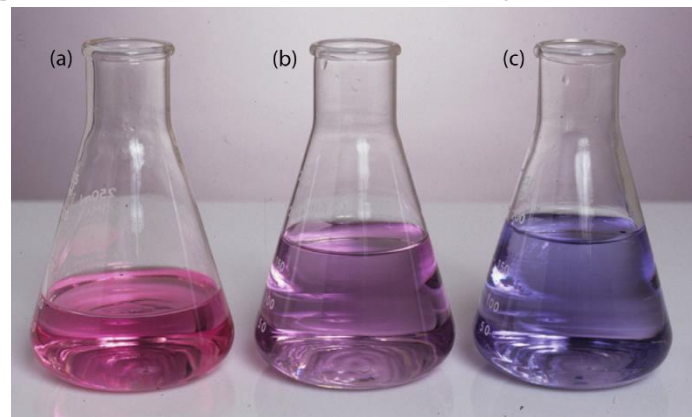
- Običajni anorganski kationi



Indikator virov onesnaženja.

Kalcij in magnezij

- Ioni ki prispevajo k **trdoti vode**
- Ti ioni običajno spremljajo anione ki povzročajo alkalnost
 - Segrevanje vode, ki vsebuje kalcij in magnezij → izločanje CaCO_3 ali MgCO_3
- Večinoma naravnega izvora
- Določanje skupne trdote vode z **EDTA titracijo**
 - EDTA je organska spojina, ki s Ca in Mg tvori stabilen kompleks (+ indikatorsko barvilo)



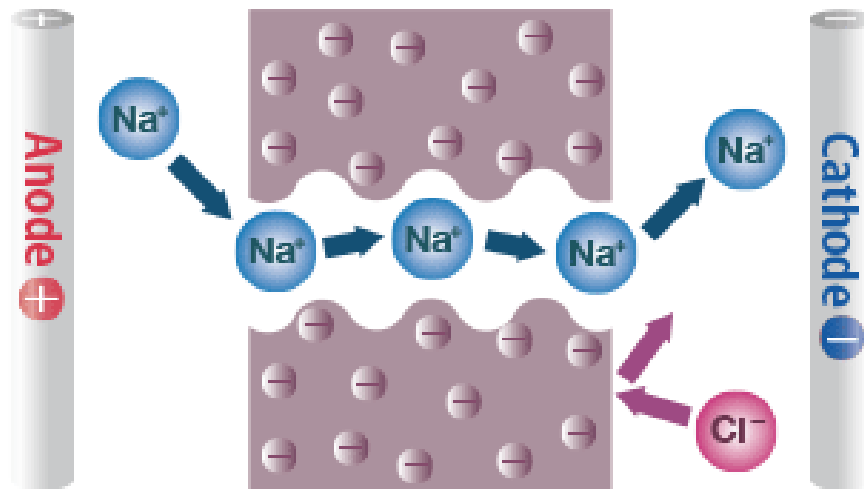
Natrij in kalij

- Nujni za pravilno delovanje bioloških sistemov
- Naravni viri:
 - Natrij: izsušeni morski sedimenti
 - Kalij (nižje koncentracije): glinenci, sljuda, glina
- Visoke koncentracije natrija:
 - Čistilne naprave, odlagališča, soljenje cest, kmetijska dejavnost

Ionsko-zmenjevalna kromatorgrafija

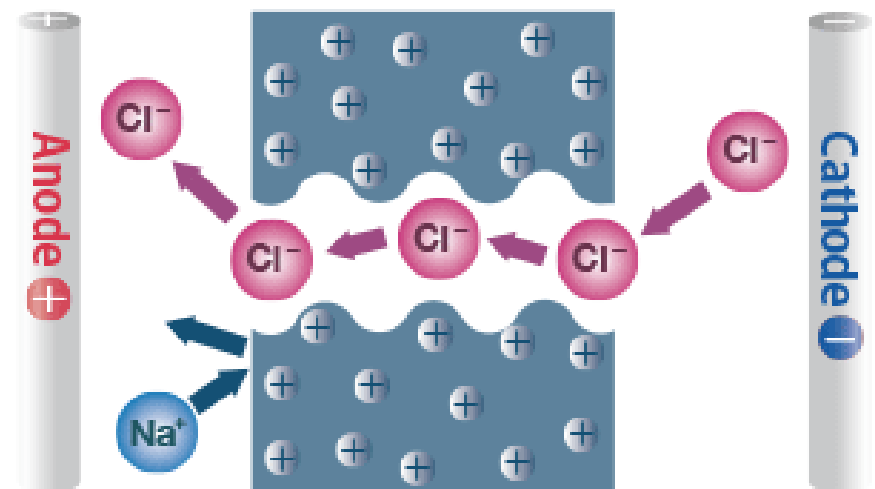
Hkratno določanje različnih ionov (vrsta in koncentracija)

1. Ločevanje ionov (izmenjevalna membrana)
2. Uporaba detektorja prevodnosti za določanje koncentracije posameznih ionov



cation exchange membrane

Figure 1-1 Selective permeability of CEM

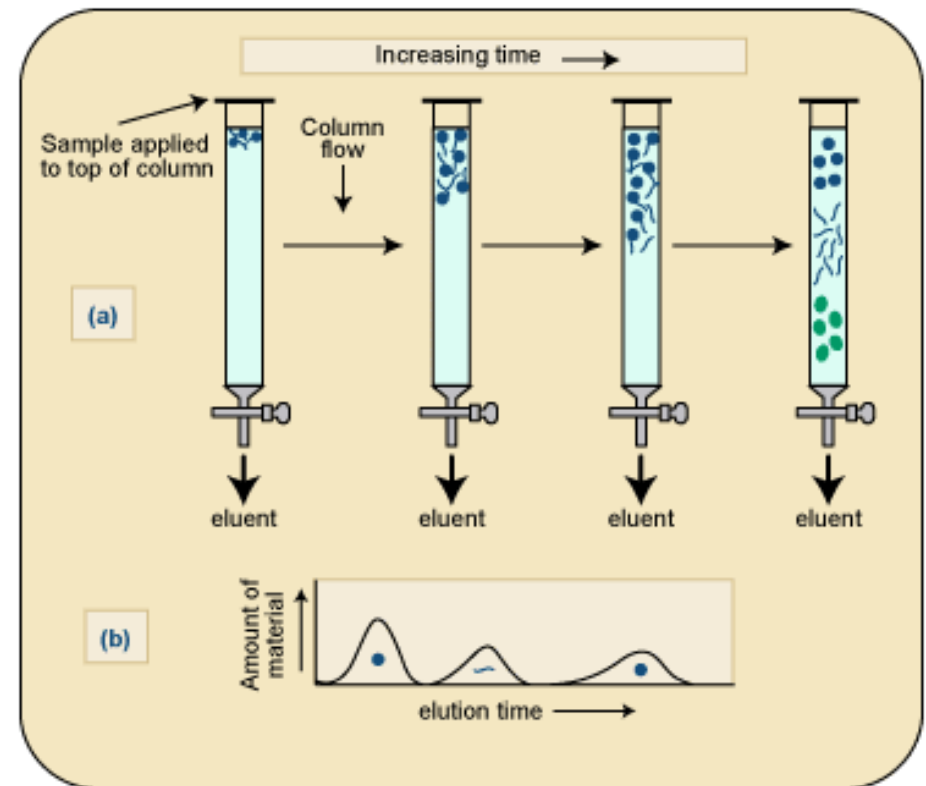
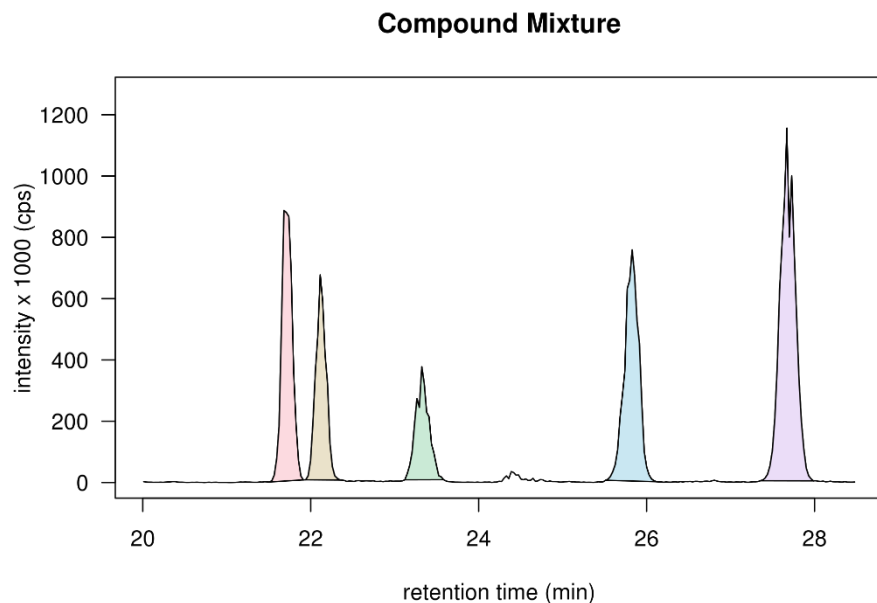


anion exchange membrane

Figure 1-2 Selective permeability of AEM

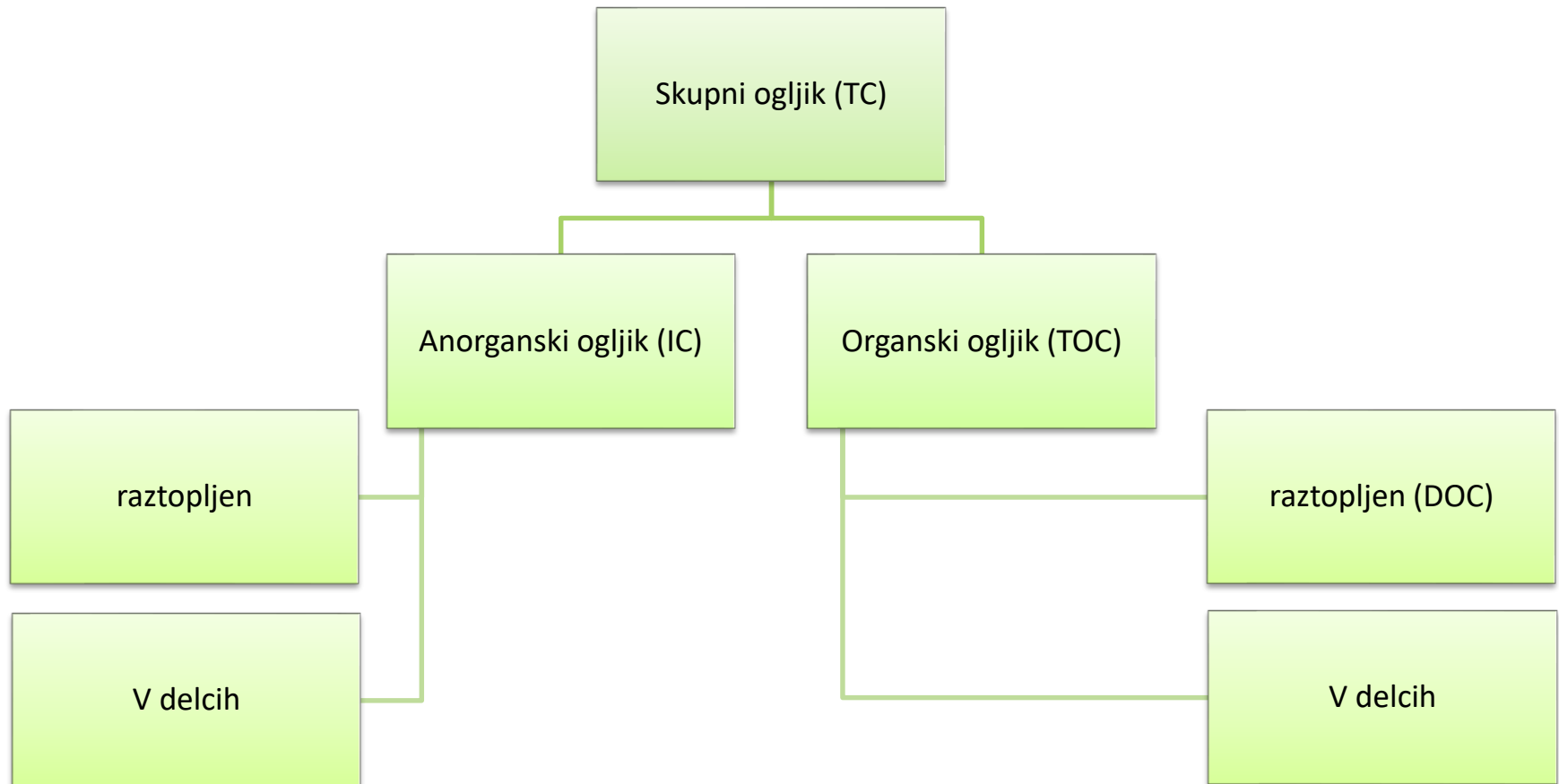
Ionsko-izmenjevalna kromatografija

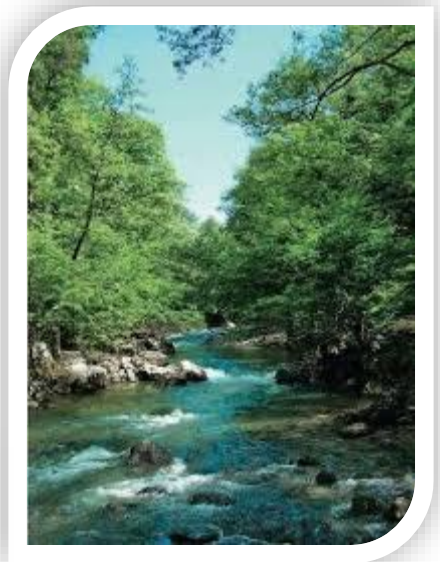
- Ločevanje ionov je mogoče zaradi različnega **retencijskega časa** (različni ioni potrebujejo potujejo različno hitro)
- Detektor prevodnosti izmeri ione na koncu kolone
- Graf: prevodnost glede na čas



Skupen organski ogljik

- Skupen organski ogljik (TOC) je posredno merilo organskih molekul prisotnih v vodi, ki jih izmerimo kot ogljik





Hvala za pozornost!