



Badania fizyczno-chemiczne wód mineralnych Krynicy-Zdrój (cz. II)

Badania chemiczne

Sylwia Bodora*

Do właściwości chemicznych wód zaliczamy te, które są bezpośrednio związane ze składem chemicznym wody. Najważniejszymi są niewątpliwie mineralizacja wody, jej miarą jest sucha pozostałość oraz odczyn, kwasowość i zasadowość, twardość, a także agresywność wody. Część z wymienionych właściwości bezpośrednio decyduje o całości kształcie chemizmu wód podziemnych.

Odczyn wody (pH)

Stężenie jonów wodorowych (pH) w porównaniu z innymi składnikami wód podziemnych jest niewielkie. Zależy ono głównie od dysocjacji elektrolitycznej cząstek wody oraz od dysocjacji i hydrolizy rozpuszczonych w niej związków [1].

Na podstawie wartości odczynu, wody podziemne można podzielić na kilka grup. W Polsce najpowszechniej jest stosowany podział, który zaproponował Z. Pazdro (tab. 1).

Kwaśny odczyn wód podziemnych występuje gdy są nasycone dwutlenkiem węgla. Zasadowy odczyn wód podziemnych może powstać wskutek dużej zawartości węglanów i wodorowęglanów metali alkalicznych i najczę-

ściej są to wody mineralne [28]. Wody o niskim pH mają właściwości korozyjne. Odczyn zbliżony do 7 ma większość płytko występujących wód podziemnych. Można stwierdzić, że wody pochodzenia infiltracyjnego, występujące w skałach krystalicznych, charakteryzują się nieco mniejszym pH niż wody w skałach osadowych [1].

Badania odczynu wody powinno być wykonane bezpośrednio w terenie ponieważ nie są znane metody utrwalania próbek w celu przeprowadzenia późniejszych badań pH. Po pobraniu próbki wody podziemnej zachodzą w niej zmiany bezpośrednio wpływające na wartość pH. Jeśli nie ma możliwości przeprowadzenia oznaczenia pH

Tabela 2. Wyniki pomiarów pH wody

Źródło	pH		
	I termin	II termin	III termin
Ciurkacz	6,77		
Bocianówka	6,76		
Źródło Miłości	6,03		
Mieczysław	6,29	6,93	6,38
Zuber		7,34	7,22
Tadeusz		6,81	6,31

bepośrednio w terenie, powinno się ją przechowywać i transportować w temperaturze +4°C, a badania wykonać w ciągu 4 godzin [1]. Pomiar należy wykonywać w dokładnej określonej temperaturze, np. 20 lub 25°C [2]. Do oznaczania pH stosowana jest tylko metoda elektrometryczna.

Badanie odczynu pH wód na terenie uzdrowiska Krynica-Zdrój

Wnioski z pomiaru odczynu pH wody mineralnej

Wody mineralne („Tadeusz”, „Mieczysław” i „Źródło Miłości”) mają odczyn kwaśny ponieważ są nasycone CO₂. Największy zasadowy odczyn zanotowano w wodzie

„Zuber” i jest to spowodowane dużą zawartością wodorowęglanów sodu, wapnia i magnezu. Odczyn zbliżony do pH 7 odnotowano w źródle „Bocianówka” i „Ciurkacz” ze względu na płytkie zaleganie i krótkie zatrzymywanie wody z opadów atmosferycznych.

Wnioski z pomiaru odczynu pH wody w rzece Kłodnicy

W okresie od listopada 2006 r. do listopada 2009 r. wykonano 47 pomiarów odczynu wody pH rzeki Kłodnicy. Wszystkie wyniki mieszczą się w przedziale od 7,25 do 8,03 pH, co świadczy o zasadowości rzeki na badanym odcinku. Pomiar mieszczą się w przedziale pH od 4 do 9, co jest stanem normalnym dla wód naturalnych.

Tabela 1. Podział wód podziemnych w zależności od poziomu pH

Poziom pH	Odczyn wód podziemnych [3]
pH < 5	kwaśny
5 ≤ pH < 7	słabo kwaśny
pH = 7	obojętny
7 < pH ≤ 9	słabo zasadowy
9 < pH ≤ 14	zasadowy



W wodach zanieczyszczonych ściekami przemysłowymi zasadowość może być wywołana związkami sodu i potasu.

Mineralizacja ogólna i sucha pozostałość

Pod pojęciem mineralizacji ogólnej (M) wód rozumiana jest zawartość rozpuszczonych w wodzie składników stałych. Cechę tę określa się sumując oznaczone analitycznie zawartości wszystkich rozpuszczonych składników stałych. W celu dokładnego określenia konieczne jest wykonanie pełnej analizy wody, co jest trudne i kosztowne. Zwykle więc mineralizację wody określamy mniej precyzyjnie, opierając się na ogólnej analizie wody lub oceniamy ją na podstawie wskaźników pośrednich: suchej pozostałości, przewodności elektrycznej [1] [3]. Suchą pozostałością przyjęto nazywać pozostałość po odparowaniu wody, wysuszoną w 105°C i przeliczeniu na 1 dm³ wody. Substancje zawarte w wodzie można podzielić z grubsza z punktu widzenia fizycznego na rozpuszczone i zawiesiny. Przy badaniu oddziela się substancje rozpuszczone od zawiesin, najczęściej za pomocą filtrowania próbek przez filtry membranowe o odpowiedniej średnicy porów. Jako

standard do badań jakości wód przyjęto stosować filtry membranowe o średnicy porów 0,45 µm. Wszystkie drobne substancje znajdujące się w wodach podziemnych i mające średnicę powyżej 0,45 µm uznaje się za zawiesiny związków organicznych i nieorganicznych [2] [1]. W skład suchej pozostałości wchodzi więc pozostałość „nieprzesączalna”, tj. część suchej pozostałości zatrzymana na sączku oraz pozostałość „przesączalna”, tj. część suchej pozostałości, która przeszła przez sączek.

W przybliżonej charakterystyce chemizmu wód sucha pozostałość jest niekiedy bezpośrednio traktowana jako mineralizacja wody. Oprócz suchej pozostałości, jako miarę mineralizacji ogólnej, wykorzystuje się także oznaczenia przewodnictwa elektrycznego wody. Mineralizacja wód podziemnych jest wskaźnikiem czasu i intensywności współoddziaływania wód podziemnych z ośrodkiem skalnym. Wartość suchej pozostałości obliczyć ze wzoru:

$$X_1 = \frac{(a-b) \times 100}{V} \text{ mg/dm}^3 \text{ [2]}$$

gdzie:
a – masa parownicy z osadem [mg],
b – masa parownicy bez osadu [mg],

V – objętość próbki wody użytej do oznaczania [cm³]. Oznaczanie suchej pozostałości wód mineralnych Krynicy-Zdrój polegało na odparowaniu cieczy w łaźni parowej i wysuszeniu.

Wnioski z oznaczenia wizualnego suchej pozostałości

Parownica z suchą pozostałością po wodzie mineralnej „Zuber” wyraźnie odbiega większą masą zawartości wewnątrz. Pozostałe dwie wody „Mieczysław” i „Tadeusz” nieznacznie różnią się pomiędzy sobą masą suchej pozostałości wewnątrz parownicy ale masa wizualnie jest wyraźnie mniejsza od masy suchej pozostałości po wodzie „Zuber”. Masa suchej pozostałości /wizualnie/ pokrywa się z wy-

nikami sumy składników stałych w tych wodach. Wg analizy Drobnik suma składników stałych „Zubera” wynosi 21858 mg/L. Wg analizy Szmytówny i Jarockiej 1970 suma składników stałych „Tadeusza” 3624,91 mg/L, „Mieczysława” 4455,12 mg/L

Zasadowość

Zasadowość należy do ogólnych parametrów oznaczanych powszechnie w wodach. Zasadowość wody, zwana też alkalicznością jest cechą określającą zdolność wody do zobojętniania kwasów. Zdefiniowana jest ona jako przewaga stężenia jonów OH⁻ nad jonami H⁺. Właściwość ta powodowana jest obecnością w wodzie wodorowęglanów, węglanów i wodorotlenków

Tabela 3. Wyniki pomiarów przewodności wody

Źródło	Przewodność wody µS/cm		
	I termin	II termin	III termin
Ciurkacz	524		
Bocianówka	360		
Źródlecko Miłości	1814		
Mieczysław	3730	3600	3821
Zuber		15910	16 915
Tadeusz		3300	3418

BOLARUS S.A.
PRODUCENT PROFESJONALNYCH URZĄDZEŃ CHŁODNICZYCH I MROŻNICZYCH DLA CELÓW MEDYCZNYCH, FARMACEUTYCZNYCH I LABORATORYJNYCH

Kraina Pinguina

www.bolarus.com.pl

POSIADAMY CERTYFIKATY ZGODNOŚCI Z WYMAGANIAMI DYREKTYWY 93/42/EEC ORAZ NORMY ISO 13 485 DLA WYROBÓW MEDYCZNYCH.
 Wyroby medyczne sprzedawane są z 8% VAT!

PROGRAM PRODUKCJI:
 szafy chłodnicze i mroźnicze, witryny chłodnicze i mroźnicze, pojemniki mroźnicze.
 Szeroki wybór profesjonalnych rejestratorów temperatury

32-700 Bochnia, ul. Wiśnicka 12
 tel.: +48 14 614 93 00; e-mail: office@bolarus.com.pl



oraz boranów, krzemianów i fosforanów, głównie metali alkalicznych (Na, K) i metali ziem alkalicznych (Ca, Mg). Znajomość zasadowości pozwala, za pomocą prostych przeliczeń, ocenić wartość zasadowości. Oznaczanie zasadowości zaleca się przeprowadzać bezpośrednio w terenie [1]. Zasadowość ogólną obliczamy ze wzoru:

$$Z_m = \frac{b \times 10}{V} \text{ mval/dm}^3 \quad [2]$$

gdzie:

b – objętość 0,1 M roztworu kwasu użyta do miareczkowania próbki badanej wody do pH 4,5 [cm³],

V – objętość próbki wody użytej do oznaczania [cm³]

Oznaczenie zasadowości w wodach mineralnych wykonano w trzech terminach: listopad 2008 r., luty 2009 r., luty 2009 r. Równoległe, z oznaczeniem zasadowości, dokonano pomiaru przewodności i odczynu wody pH. Zamieszczone wnioski są łącznym podsumowaniem oznaczenia zasadowości w trzech terminach.

Wnioski

Po dokonaniu pomiaru zasadowości i przewodności stwierdzono, że te dwie otrzymane wielkości pomiaru ściśle ze sobą są powiązane. Otrzymany dodatkowo pomiar odczynu pH nie miał większego wpływu na wartość pomiaru zasadowości i przewodności. Ogólnie możemy wyciągnąć wnioski, że wystarczy pomiar przewodności aby mieć pogląd na średnie wartości zasadowości w oznaczanych wodach mineralnych.

Tabela 4. Wyniki pomiarów zasadowości

Źródło	Zasadowość wody mval/dm ³		
	I termin	II termin	III termin
Ciurkacz	4,8		
Bocianówka	2,6		
Źródełko Miłości	22,0		
Mieczysław	56,1	54,4	52,4
Zuber		259,0	249,6
Tadeusz		47,2	50,8
	Uwaga: oznaczenie zasadowości przeprowadzono równoległe z pomiarem przewodnictwa i oznaczeniem odczynu pH. Pomiar dokonano po 24 godzinach od momentu pobrania próbek wody ze źródeł w Krynicy-Zdrój. Pomiar wykonano w laboratorium, w stałej temperaturze 21,1°C.	Uwaga: oznaczenie zasadowości przeprowadzono równoległe z pomiarem przewodnictwa i oznaczeniem odczynu pH. Pomiar dokonano po 24 godzinach od momentu pobrania próbek wody ze źródeł w Krynicy-Zdrój. Pomiar wykonano w laboratorium, w stałej temperaturze 21,9°C.	Uwaga: oznaczenie zasadowości przeprowadzono równoległe z pomiarem przewodnictwa i oznaczeniem odczynu pH. Pomiar dokonano po 24 godzinach od momentu pobrania próbek wody ze źródeł w Krynicy-Zdrój. Pomiar wykonano w laboratorium, w stałej temperaturze 21,1°C.

Wapń

Wapń jest jednym z najbardziej pospolitych pierwiastków w skorupie ziemskiej, szczególnie w niektórych skałach osadowych. Bierze udział w biologicznym obiegu materii i jest dominującym kationem w większości wód ziemnych. Głównym źródłem jonów wapnia w wodach podziemnych są procesy wietrzenia chemicznego minerałów skał osadowych. Obecność jonów wapnia Ca²⁺, obok magnezu Mg²⁺, są główna przyczyną twardości wody [1][3]. Do oznaczania wapnia w wodzie stosuje się metodę miareczkowania kompleksometrycznego wersenianem sodu oraz metodę ASA lub ICP. W metodzie miareczkowej po dodaniu roztworu wersenianu sodu do wody, która zawiera zarówno jony wapnia, jak i magnezu, następuje najpierw reakcja pomiędzy wersenianem a wapniem. Oznaczanie wapnia w wodzie może być wykonane bezpośrednio za

pomocą wersenianu, jeżeli jej próbka osiągnie odpowiednio wysoki pH, tak że występuje prawie całkowite wytrącenie magnezu w postaci wodorotlenku. Jednocześnie używany jest wskaźnik, który reaguje tylko z jonami wapnia. Zmienia on swoje zabarwienie w momencie, gdy cała ilość jonów wapnia przechodzi w związek kompleksowy z wersenianem przy pH próbki w granicach 12÷13. W oznaczaniu przeszkadzają stront i bar, a zasadowość większa niż 6,0 mval/dm³ może spowodować niewyraźne zabarwienie w punkcie przejściowym podczas oznaczania wapnia w wodach twardych [2]. Stężenie wapnia w wodzie obliczamy wg wzoru:

$$X = \frac{a \times 0,4008 \times 1000}{V} \text{ mg/dm}^3 \text{Ca} \quad [2]$$

gdzie:

a – objętość 0,01 M roztworu wersenianu sodu użyta do miareczkowania próbki badanej wody [cm³],

V – objętość próbki wody użytej do oznaczania [cm³],
0,4008 – współczynnik przeliczeniowy określający ilość odpowiadającą 1 cm³ 0,01 M roztworu wersenianu sodu [mg].

Oznaczenie wapnia w wodach mineralnych Krynicy-Zdrój

Do oznaczenia wapnia wykorzystano wody mineralne typu szczawa „Tadeusz” i „Mieczysław”.

Wyniki oznaczania wapnia:

„Mieczysław” – 453,70 mg/dm³ Ca
„Tadeusz” – 801,60 mg/dm³ Ca

Wnioski

Porównując otrzymane wyniki analizy do wyników opublikowanych w innych opracowaniach (Szymtówna, Jarocka, „Balneochemia” - 1970), stwierdzono, że otrzymane wyniki zawartości wapnia mieszczą się w granicy oznaczeń. Jednocześnie świadczy to o stałości parametrów złożowych zawartości wapnia w wodzie mineralnej „Mieczysław” i „Tadeusz”.

Literatura

[1] Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002 - Hydrogeochemia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
[2] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerze J. 1999 - Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wydawnictwo Arkady
[3] Macioszczyk A. /redakcja naukowa/ 2006 - Podstawy hydrogeologii stosowanej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

* Opracowano na podstawie pracy inżynierskiej napisanej pod kierunkiem dr. hab. Rajmunda Michalskiego prof. ŚWSZ – dziekana Wydziału Nauk Społecznych i Technicznych