

WERYFIKACJA METODYKI BADAWCZEJ DOTYCZĄCEJ OZNACZANIA SODU W WODACH PODZIEMNYCH Z ZASTOSOWANIEM TECHNIKI EMISYJNEJ SPEKTROSKOPII ATOMOWEJ, W OKRESIE WIOSENNYM I ZIMOWYM

VERIFICATION OF THE RESEARCH METHODOLOGY FOR THE DETERMINATION OF SODIUM IN GROUNDWATER USING THE ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY TECHNIQUE, IN SPRING AND WINTER

Amelia Zielińska - "Poltegor- Instytut" Instytut Górnictwa Odkrywkowego, Wrocław

W artykule przedstawiono wyniki monitorowania zawartości jonów sodu w wodach podziemnych w zależności od pory roku (wiosna, zima), z dwóch rodzajów studni: kopanej oraz głębinowej, Scharakteryzowano punkty poboru próbek. Opracowano metodykę badawczą na podstawie normy PN-ISO 9964-3:1994, którą stosowano do oznaczania zawartości jonów sodu.

Słowa kluczowe: wody podziemne, jony sodu, emisyjna spektrometria atomowa

The paper presents the results of monitoring sodium content in groundwater, depending on the season (spring, winter) from two types of wells: dug and deep well. Sampling points were characterized. The research methodology was developed on the basis of the PN-ISO 9964-3:1994 standard, which was used to determine the content of sodium ions.

Keywords: groundwater, sodium ions, atomic emission spectrometry

Wstęp

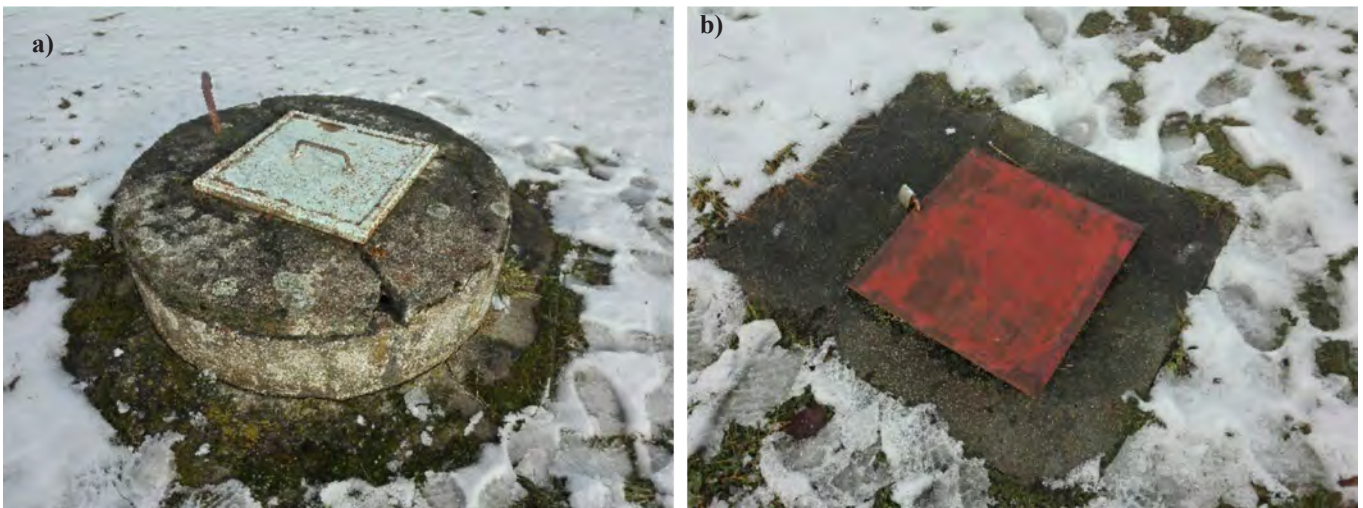
Hydrologiczny obieg wody, to naturalny cykl krążenia wód naturalnych występujących na naszym globie tj. atmosferycznych, powierzchniowych i podziemnych. Wody podziemne stanowią zaledwie 1,7% ogólnych zasobów wód na Ziemi. Również tempo wymiany i szybkość krążenia wód podziemnych są bardzo ograniczone. Powolne krążenie wód podziemnych wpływa na skalę oddziaływania między wodami i skałami oraz na przebieg procesów wprowadzających różne substancje do wód podziemnych. Należy także wspomnieć o występowaniu procesów odwrotnych, które zubażają wody np. w wyniku wytrącania się faz stałych. Zatem ten naturalny, złożony system współdziałania wód podziemnych zarówno z ośrodkiem skalnym, z gazami i substancją organiczną wpływa na chemizm wód podziemnych powodując zróżnicowanie, zarówno w poszczególnych obszarach, jak i w strefach głębokościowych ich występowania. Woda podziemna jest zatem złożonym układem dyspersyjnym tj. roztworem wodnym, rozpuszczonych gazów i substancji stałych, niekiedy także płynnych, występujących w formie roztworów rzeczywistych, koloidalnych oraz zawiesin. Ponadto w wodzie mogą występować żywe mikroorganizmy takie jak: bakterie i wirusy [1]. Istotne jest zatem określenie składu chemicznego wód podziemnych, który decyduje o właściwościach chemicznych, fizycznych i orga-

noleptycznych wody. Właściwości te wraz z chemizmem wód pozwalają określić przydatność wód podziemnych do różnych celów, np. do picia, do celów komunalnych, gospodarczych, przemysłowych czy balneologicznych. W związku z tym istnieje kilka klasyfikacji obejmujących określone pierwiastki lub grupy substancji występujące w wodach podziemnych. Jednym z najczęściej występujących pierwiastków obok wodoru, węgla, azotu i tlenu jest sód. Pierwiastek ten występuje w klasyfikacjach wód podziemnych jako makroelement (makroskładnik) czy jako jon podstawowy zwany niekiedy głównym. Jon sodowy współwystępuje najczęściej z jonami Cl⁻, nadając wodom chlorkowo-sodowy charakter.

Pierwotnym źródłem sodu w wodach naturalnych były procesy wietrzenia minerałów skał magmowych, np. kaolinizacja albitu. Przy wietrzeniu skał magmowych, sód ze wszystkich potasowców najłatwiej przechodzi do roztworu.

Na stężenie sodu w wodach podziemnych wpływają te same czynniki, co w przypadku zawartości chlorków w wodzie. W wodach podziemnych głównych zbiorników Polski, stężenia sodu wahają się od 0,5 do 100 mg/l [1].

Oznaczanie sodu w wodzie przeprowadza się między innymi za pomocą emisyjnej spektroskopii atomowej (AES). W laboratorium akredytowanym do określenia stężenia danego metalu konieczne jest zastosowanie aktualnej normy, którą należy poddać weryfikacji na podstawie pobranych próbek



Rys. 1. Studnie w rejonie IMGW PIB: a) kopana, b) głębinowa
Fig. 1. Wells on the IMWM PIB region: a) dug, b) deep

wód podziemnych. W związku z tym głównym celem badań było sprawdzenie (weryfikacja) metody oznaczania stężenia sodu w wodach podziemnych z zastosowaniem spektroskopii emisyjnej, w zależności od pory roku (wiosna, zima), z dwóch rodzajów studni: kopanej oraz wierconej.

METODYKA BADAŃ

Opis punktów poboru wód podziemnych

Studnie, w których dokonano poboru wód podziemnych zlokalizowane są na terenie Stacji Pomiarów Aerologicznych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMGW PIB) we Wrocławiu przy ulicy Granicznej 201. Stacja zlokalizowana jest na południowo-zachodnim krańcu miasta w okolicy lotniska Wrocław Strachowice. Stacja leży na pograniczu zlewni Ślęzy, (ok. 4 km na zachód od rzeki) oraz Bystrzycy (ok. 2,5 km na wschód od rzeki).Przynależność do zlewni nie jest do końca wyjaśniona, okoliczny teren charakteryzuje się skomplikowaną siecią hydrologiczną rzeki Rynka, starych stawów gliniankowych oraz rowów melioracyjnych. Około 1 km na południowy zachód od Stacji zlokalizowany jest pas startowy i terminal Lotniska Wrocław Strachowice. Na zachód od posesji rozpościera się teren otwarty o charakterze rolniczym, porośnięty rezmizami olchowo-brzozowymi oraz przedzielony rowami melioracyjnymi i nieużytkami, teren ograniczony jest doliną Baryczy oraz miejscowościami Jarnołtów (na zachód od Stacji) i Jerzmanowo (na północny zachód od Stacji). Na wschód i północny wschód od posesji występuje teren zabudowany osiedla Strachowice oraz dalej poza obwodnicą autostradową i doliną Ślęzy, mocno zurbanizowany teren Osiedli Nowy Dwór i Muchobór. Studnia kopana ma głębokość około 4 m, służyła do celów gospodarczych i pomiarowych. Obecnie jest nieużywana. Została przedstawiona na rysunku 1 a. Studnia głębinowa ma głębokość ok. 25 m, służyła do celów gospodarczych, obecnie jest nieużywana (rys. 1 b).

Metoda oznaczania sodu

Oznaczanie jonów sodu zawartych w wodzie podziemnej wykonano metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej na podstawie normy PN-ISO 9964-3:1994 „Jakość wody. Oznaczanie sodu i potasu. Oznaczanie sodu i potasu metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej” [2].

Zasada oznaczania

Zasada metody polega na zasysaniu analizowanej próbki wody do płomienia gazowego o energii cieplnej wystarczającej do wywołania emisji charakterystycznego promieniowania przez sód. Dla sodu pomiar natężenia promieniowania należy wykonać przy długości fali 589,0 nm, szczelinie 0,2 nm. Metodę tę stosuje się przy badaniach próbek wody zawierających sód w stężeniach masowych do 10 mg/l. W przypadku badania wód o wyższych stężeniach sodu do analizy odmierzana jest mniejsza objętość próbki. Oznaczalność sodu jest mniejsza niż 0,1 mg/l.

Przygotowanie próbki do badań

Pomiary stężenia jonów sodowych w badanych próbkach wód wykonuje się zarówno w próbkach nieutrwalonych (przechowywane w butelkach polietylenowych), jak również w utrwalonych stężonym kwasem azotowym do uzyskania pH około 1, gdy przewiduje się oznaczanie innych metali.

Zawiesinę i mętność usuwa się przez przesączenie próbek przez sączek o wymiarach porów 0,45 μm (o średniej twardości). Do usuwania zawiesiny można zamiast filtracji zastosować wirowanie.

Weryfikacja prawidłowości realizacji metody znormalizowanej

Jednym z elementów systemu zapewnienia jakości jest weryfikacja prawidłowości realizacji metody znormalizowanej. Sprawdzenie wymaga przeprowadzenia odpowiednich badań kontrolnych wykorzystywanych następnie do analizy jakości przeprowadzanych badań.

Ogólnie rzecz biorąc weryfikacja prawidłowości realizacji metody znormalizowanej polega, w przypadku oznaczania stężenia jonów sodu, na wielokrotnym porównywaniu, między sobą, wyników badań roztworów wzorcowych oraz próbek rzeczywistych.

Przeprowadzone, w ramach weryfikacji metody, pomiary pozwoliły na:

- * wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności,
- * wykazanie możliwości uzyskiwania prawidłowych wyników w pobliżu dolnej i górnej granicy zakresu roboczego metody,
- * precyzji w warunkach powtarzalności,
- * precyzji w warunkach odzysku.

Końcowym etapem weryfikacji jest wyznaczenie niepewności pomiaru uwzględniające źródła niepewności związane z zastosowanymi urządzeniami pomiarowymi [3-4].

Material odniesienia

Wyjściowym materiałem odniesienia do badań był wzorzec zawartości sodu o stężeniu $c = 1002 \text{ mg/l}$ Na produkcji firmy Merck KGaA.

Roztwory robocze do poszczególnych serii pomiarów przygotowywano poprzez odpowiednie rozcieńczenie roztworu wyjściowego, a ich niepewności uwzględniono przy oszacowaniu niepewności metody.

Granice wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności (DL) wyznaczono w oparciu o metodę opisaną w instrukcji firmowej Perkin-Elmer [5] polegającą na:

- * sporządzeniu 20-tu standardowych roztworów badanego pierwiastka o stężeniach pięciokrotnie wyższych od przewidywanej granicy wykrywalności, tzw. roztwory „niskie”,

- * sporządzeniu 20-tu standardowych roztworów badanego pierwiastka o stężeniu dwukrotnie wyższym od poprzednich, tzw. roztwory „wysokie”,

- * oznaczeniu absorbancji dla sporządzonych koncentracji pierwiastka w sekwencji: zakwaszona woda redestylowana, standard o niskiej koncentracji, woda, standard o wysokiej koncentracji.

W oparciu o uzyskane wyniki wykonano następujące obliczenia:

- * średnią z dwóch odczytów wody wziętych bezpośrednio przed i po każdym roztworze standardowym. Wyznaczoną średnią odejmuje się od odczytu dla standardu.

- * średnie (X_{sr}) i odchylenia standardowe (s) dla skorygowanych odczytów dla obu standardów.

- * jeżeli stosunek średnich stężeń nie odpowiada stosunkowi przygotowanych koncentracji w ramach błędu statystycznego dane należy odrzucić,

- * jeżeli dane przejdą test współczynnika średnich, granice wykrywalności oblicza się według poniższego wzoru:

$$DL = \frac{c_{s\text{ stand}} * 2s}{X_{sr}}$$

Obliczenia wykonano niezależnie dla każdej koncentracji standardowej, a granica wykrywalności była średnią z dwóch wyników.

Granice oznaczalności (QL) wyznaczono korzystając z zależności [2]:

$$DL = 3 * s * \frac{1}{\alpha} \quad \text{oraz} \quad QL = 6 * s * \frac{1}{\alpha}$$

w związku z czym:

$$QL = 2 * DL$$

Badania te zostały wykonane w jednym dniu przez jednego analityka, a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Test Dixona wykazał, że żaden z wyników skrajnych nie jest obciążony błędem grubym na poziomie ufności 95%.

Wyznaczona granica wykrywalności to $0,015598 \text{ mg/l}$, stosownie do tego granica oznaczalności wyniesie zatem $0,031197 \text{ mg/l}$.

Dolna i górna granica zakresu metody

Na podstawie wyznaczonej granicy wykrywalności i oznaczalności dolną granicę zakresu roboczego metody ustalono na poziomie $1,0 \text{ mg/l}$. Potwierdzeniem możliwości uzyskania zadowalającej precyzji na tym poziomie stężenia są wyniki zestawione w tabeli 2 (10 powtórzeń wykonanych w jednym dniu przez jednego analityka).

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań z wykorzystaniem wzorca o stężeniu 300 mg/l . Analizy te zostały również wykonane w jednym dniu przez jednego analityka.

Powtarzalność

Badania powtarzalności dla oznaczania zawartości jonów sodu polegały na wykonaniu 10 powtórzeń analizy dla oznaczanego metalu w jednym dniu przez jednego analityka. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 4 (dla sodu).

Odzysk

Do badań pobrano próbkę wody wodociągowej. Po przesączeniu i utrwaleniu wody przygotowano dla sodu – 6 próbek, w celu oznaczenia stężenia Na w wodzie surowej. Następnie przygotowano 6 serii próbek fortyfikowanych dodatkiem różnych objętości wzorca podstawowego o stężeniu 1000 mg/l . Objętości próbek fortyfikowanych dla sodu to: 1 ml , 5 ml , 10 ml , 15 ml , 20 ml i 25 ml . Przygotowanie poszczególnych próbek polegało na odmierzeniu, do kolby pomiarowej o objętości 100 ml , odpowiedniej ilości roztworu wzorcowego a następnie uzupełnieniu jej, do kreski, wodą surową. W uzyskanych w ten sposób próbkach oznaczono stężenie sodu. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

WYNIKI

Wykonano weryfikację metody oznaczania sodu emisyjną spektrometrią atomową. Wyznaczono granice wykrywalności i oznaczalności metody, by na tej podstawie wyznaczyć dolną i górną granicę metody w zakresie od 1 mg Na/l do 300 mg Na/l w przygotowanych roztworach wzorcowych.

Weryfikacja metody dla sodu

$$\text{Test Q-Dixona dla } n = 10; Q_{\text{MAX}} = 0,466 \\ Q_1 = 0,109 \quad Q_{10} = 0$$

Test Q-Dixona wykazał, że obliczone wartości testu Q są mniejsze od wartości krytycznej $Q_{\text{MAX}} = 0,466$, a więc żaden z wyników skrajnych nie jest obciążony błędem grubym na założonym poziomie ufności 95%.

Po oznaczeniu poszczególnych składowych wpływających na określenie prawidłowej realizacji metody sprawdzono także niepewność wykonanego pomiaru, uwzględniając poszczególne elementy opisane poniżej.

Tab. 1. Granice wykrywalności i oznaczalności metody dla sodu

Tab. 1. The method's detection limits and quantification limits for sodium

standard	niski	wysoki
stężenie [mg Na/l]	0,1	0,2
1.	0,1155	0,1880
2.	0,1000	0,2125
3.	0,0920	0,1890
4.	0,1100	0,2190
5.	0,0935	0,2015
6.	0,1060	0,1975
7.	0,1030	0,2010
8.	0,1030	0,212
9.	0,1060	0,2200
10.	0,1005	0,2050
11.	0,0950	0,1955
12.	0,0950	0,1985
13.	0,0960	0,1920
14.	0,0985	0,1970
15.	0,1045	0,1935
16.	0,0935	0,1925
17.	0,1085	0,1960
18.	0,0960	0,1965
19.	0,1070	0,1935
20.	0,0985	0,1995
średnia arytmetyczna	0,1011	0,2000
wartość maksymalna	0,1155	0,2200
wartość minimalna	0,0920	0,1880
odchylenie standardowe	0,006419	0,009249
średnia wysoka/średnia niska		1,978239
Granica wykrywalności (DL)	0,012698	0,018499
Granica wykrywalności - średnia		0,015598
Granica oznaczalności (QL)	0,025396	0,036998
Granica oznaczalności - średnia		0,031197

Tab. 2. Dolna granica zakresu roboczego metody do oznaczania sodu

Tab. 2. Lower limit of the working range of the method for the determination of sodium

Stężenie roztworu wzorcowego sodu 1,00 mg Na/l									
1,0055	1,0185	1,0165	0,989	1,004	1,003	0,998	0,992	0,997	0,995

Tab. 3. Górna granica zakresu roboczego metody (wzorzec 300 mg/l)

Tab. 3. Upper limit of the working range of the method (300 mg / l standard)

Stężenie roztworu wzorcowego sodu 300 mg / l									
296,75	299,00	297,50	296,50	304,00	300,50	301,00	296,00	297,50	300,50

Tab. 4. Powtarzalność dla sodu (wzorzec 100 mg/l)
 Tab. 4. Repeatability for sodium (standard 100 mg/l)

L.p.	Pomiar			$p - (w_1 + w_2)/2$	Stężenie [mg/l]
	woda (w_1)	próbka (p)	woda (w_2)		
1.	0,001	0,809	0,001	0,8080	101,00
2.	0,001	0,806	0,001	0,8050	100,63
3.	0,001	0,805	0,001	0,8040	100,50
4.	0,001	0,807	0,000	0,8065	100,81
5.	0,000	0,799	0,001	0,7985	99,81
6.	0,001	0,798	0,001	0,7970	99,63
7.	0,001	0,794	0,000	0,7935	99,19
8.	0,000	0,812	0,001	0,8115	101,44
9.	0,001	0,807	0,000	0,8065	100,81
10.	0,000	0,799	0,000	0,7990	99,88
				minimum	99,19
	Stężenie			max	101,44
				średnie	100,37
				bezwzględne	0,708609
	Odchylenie standardowe			względne (CV)	0,00706
				Odchylenie od wartości teoretycznej [%]	0,37
				Przedział ufności	100,37 ± 0,59
				minimum	0,241
	Test Dixona			max	0,241
				krytyczne	0,466

Niepewność pomiaru

Przy oszacowaniu niepewności (u_i) dla sodu wykorzystano do obliczeń współczynniki zmienności (CV)_i zgodnie ze wzorem:

$$u_i = \sqrt{\sum_i (CV)_i^2}$$

Uwzględniono przy tym czynniki związane z poborem prób, przygotowaniem prób do badań, odzyskiem oznaczanej substancji, wykonaniem krzywej wzorcowej i przygotowaniem roztworów wzorcowych:

* złożona niepewność standardowa poboru – u_{pob}

$$u_{pob} = 0,066$$

* niepewność standardową przygotowania wzorców do sporządzenia krzywej wzorcowej (kalibracyjnej) – u_{wzpi} - wyznaczono według wzoru:

$$u_{wzpi} = C_{wzpi} * \sqrt{u_{wzorcyst}^2 + u_{pipety}^2 + u_{kolby}^2}$$

uzyskując wyniki zamieszczone w tabeli 6.

W szacowaniu niepewności złożonej uwzględniona zostanie najgorsza niepewność spośród wszystkich punktów krzywej, a zatem:

$$u_{krzywej\ kalibracyjnej} = 0,003616$$

* standardową niepewność odzysku – u_{odz} - oszacowano w oparciu o przeprowadzone badania przygotowanych próbek (wyniki w tabeli 4). Zgodnie z przedstawionymi danymi standardowa niepewność odzysku wynosi:

$$u_{odz} = 0,046752$$

i obejmuje niepewności przygotowania roztworów fortyfikowanych.

* niepewność złożona dla oznaczania zawartości sodu, liczona wg wzoru:

wynosi zatem:

$$u_{st} = 0,080962$$

* **niepewność rozszerzona** dla oznaczania zawartości

$$u_{st} = \sqrt{u_{pob}^2 + u_{krzywej\ kalibr}^2 + u_{odz}^2}$$

sodu, przy poziomie ufności 95%, dla $k = 2$ wynosi:

$$U = 0,161924$$

czyli 16,2 %.

Tab. 5. Odzysk (próbka badawcza fortyfikowana wzorcem o stężeniu 1002 mg Na/l)

Tab. 5. Recovery (research sample fortified with a standard with a concentration of 1002 mg Na/l)

Wielkość		Próbka						
		wyjściowa	dodatek 10 mg/l	dodatek 50 mg/l	dodatek 100 mg/l	dodatek 150 mg/l	dodatek 200 mg/l	dodatek 200 mg/l
Stężenie oznaczone[mg/l]		36,81	44,58	82,88	129,92	176,88	224,08	278,67
		36,69	44,17	83,08	129,21	175,29	223,33	273,75
		35,50	42,83	81,33	127,71	172,42	227,83	270,50
		35,91						
		35,28						
		36,88						
Rozrzut	min.	35,28	42,83	81,33	127,71	172,42	223,33	270,50
	max	36,88	44,58	83,08	129,92	176,88	227,83	278,67
	średnia	36,18	43,86	82,43	128,94	174,86	225,08	274,31
Rozrzut	bezwzgl.	1,60	1,75	1,75	2,21	4,46	4,50	8,17
	wzgl [%]	4,41	3,99	2,12	1,71	2,55	2,00	2,98
Odchyl. stand.	bezwzgl.	0,705078	0,914138	0,955915	1,127569	2,260137	2,410913	4,111580
	wzgl. (CV)	0,019490	0,020842	0,011597	0,008745	0,012925	0,010711	0,014989
Test Dixona	min.	0,137	0,762	0,881	0,679	0,645	0,167	0,398
	max	0,039	0,238	0,119	0,321	0,355	0,833	0,602
	kryt.	0,625	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970
Stężenie oznaczone [mg/l]		36,18	43,86	82,43	128,94	174,86	225,08	274,31
Stężenie teoretyczne [mg/l]			45,84	84,47	132,76	181,05	229,34	277,64
Odchylenie od stężenia. teoret.	bezwzgl.		1,98	2,04	3,82	6,19	4,26	3,33
	wzgl. [%]		4,32	2,42	2,88	3,42	1,86	1,20
Odzysk [%}			95,69	97,58	97,12	96,58	98,14	98,80
Niepewność standardowa odzysku		0,046752						

Tab. 6. Punkty krzywej kalibracyjnej dla sodu

Tab. 6. Calibration curve points for sodium

x stężenia punktów tworzących krzywą	y niepewności punktów tworzących krzywą	
[mg/100ml]	[mg/100ml]	względna
0,3	0,001085	0,003616
0,5	0,001808	0,003616
1,0	0,003616	0,003616

Analiza sodu ze studni kopanej i głębinowej w okresie zimowym i wiosennym

Przeprowadzono oznaczenia zawartości sodu według procedury opisanej w normie PN-ISO 9964-3. Analizę powtórzoną dziesięciokrotnie zarówno dla wody ze studni kopanej jak i głębinowej. Wyniki z oznaczenia sodu ze studni kopanej przedstawiono w tabelach 7 i 8, natomiast ze studni głębinowej zamieszczono w tabelach 9 i 10.

Wartości nie wykazywały błędów grubego, nie odrzucono żadnego wyniku. Maksymalny rozstęp wyniósł 0,12 między stężeniami sodu oznaczonymi ze studni kopanej w okresie zimowym. Natomiast w okresie wiosennym wartość rozstępu to 0,15.

Próbki wody podziemnej ze studni głębinowej zarówno z okresu zimowego jak i wiosennego rozcieńczono 10-krotnie, gdyż stężenia sodu przekroczyły zakres najwyższego ze stan-

Tab. 7. Stężenie sodu w wodzie podziemnej ze studni kopanej w okresie zimowym
 Tab. 7. Sodium concentration in groundwater from a well dug in winter

L.p.	Pomiar			$p - (w_1 + w_2)/2$	Stężenie [mg/l]
	woda (w_1)	próbka (p)	woda (w_2)		
1.	0,000	0,771	0,000	0,771	7,71
2.	0,000	0,776	0,000	0,776	7,76
3.	0,000	0,775	0,000	0,778	7,75
4.	0,000	0,778	0,000	0,778	7,78
5.	0,000	0,783	0,000	0,783	7,83
6.	0,000	0,772	0,000	0,772	7,72
7.	0,000	0,780	0,000	0,780	7,80
8.	0,000	0,774	0,000	0,774	7,74
9.	0,000	0,778	0,000	0,778	7,78
10.	0,000	0,781	0,000	0,781	7,81
	Stężenie	minimum			7,71
		max			7,83
		średnie			7,77
	Odchylenie standardowe		bezwzględne		0,03910
			względne (CV)		0,005034

Tab. 8. Zawartość sodu w wodzie podziemnej ze studni kopanej w okresie wiosennym
 Tab. 8. Sodium content in groundwater from a well dug in spring

L.p.	Pomiar			$p - (w_1 + w_2)/2$	Stężenie [mg/l]
	woda (w_1)	próbka (p)	woda (w_2)		
1.	0,000	0,635	0,000	0,635	6,35
2.	0,000	0,649	0,000	0,649	6,49
3.	0,000	0,641	0,000	0,641	6,41
4.	0,000	0,642	0,000	0,642	6,42
5.	0,000	0,640	0,000	0,640	6,40
6.	0,000	0,634	0,000	0,634	6,34
7.	0,000	0,640	0,000	0,640	6,40
8.	0,000	0,649	0,000	0,649	6,49
9.	0,000	0,644	0,000	0,644	6,44
10.	0,000	0,646	0,000	0,646	6,46
	Stężenie	minimum			6,34
		max			6,49
		średnie			6,42
	Odchylenie standardowe		bezwzględne		0,05164
			względne (CV)		0,008044
	Test Dixona	minimum			0,071
		max			0,000
		krytyczne			0,466

Tab. 9. Stężenie sodu w wodzie podziemnej ze studni głębinowej w okresie zimowym

Tab. 9. Sodium concentration in groundwater from deep wells in winter

L.p.	Pomiar			$p - (w_1 + w_2)/2$	Stężenie [mg/l]
	woda (w_1)	próbka (p)	woda (w_2)		
1.	0,001	0,213	0,000	0,213	21,30
2.	0,000	0,208	0,000	0,208	20,80
3.	0,000	0,210	0,000	0,210	21,10
4.	0,000	0,212	0,000	0,212	21,20
5.	0,000	0,212	0,000	0,212	21,20
6.	0,000	0,211	0,000	0,211	21,10
7.	0,000	0,217	0,000	0,217	21,70
8.	0,000	0,218	0,000	0,218	21,80
9.	0,000	0,214	0,000	0,214	21,40
10.	0,000	0,215	0,000	0,215	21,50
	Stężenie	minimum			20,80
		max			21,80
		średnie			21,30
	Odchylenie standardowe		bezwzględne		0,30912
			względne (CV)		0,01451
	Test Dixona		minimum		0,286
			max		0,125
			krytyczne		0,466

Tab. 10. Stężenie sodu w wodzie podziemnej ze studni głębinowej w okresie wiosennym

Tab. 10. Sodium concentration in groundwater from deep wells in spring

L.p.	Pomiar			$p - (w_1 + w_2)/2$	Stężenie [mg/l]
	woda (w_1)	próbka (p)	woda (w_2)		
1.	0,000	0,147	0,000	0,147	14,70
2.	0,000	0,148	0,000	0,148	14,80
3.	0,000	0,149	0,000	0,149	14,90
4.	0,000	0,149	0,000	0,149	15,00
5.	0,000	0,150	0,000	0,150	15,00
6.	0,000	0,150	0,000	0,150	15,00
7.	0,000	0,151	0,000	0,151	15,10
8.	0,000	0,151	0,000	0,151	15,10
9.	0,000	0,151	0,000	0,151	15,10
10.	0,000	0,158	0,000	0,151	15,10
	Stężenie	minimum			14,70
		max			15,80
		średnie			15,04
	Odchylenie standardowe		bezwzględne		0,14181
			względne (CV)		0,009473
	Test Dixona		minimum		0,333
			max		0,000
			krytyczne		0,466

dardów krzywej kalibracyjnej. Rozcieńczenie uwzględniono w obliczeniach.

Oznaczenia sodu wykonano dziesięciokrotnie dla wody podziemnej z okresu zimowego i wiosennego, powtarzając procedurę jak w przypadku oznaczeń wody podziemnej ze studni kopanej. Wyniki nie wykazały błędu grubego, nie odrzucono żadnej wartości, a rozstęp między wartością maksymalną a minimalną wyniósł dla sodu: zimą - 1,0; natomiast wiosną - 1,1.

PODSUMOWANIE

Monitorowanie zawartości sodu w studniach: kopanej i głębinowej na terenie Stacji Pomiarów Aerologicznych IMiGW-PIB w okresie zimowym i wiosennym wskazuje na występowanie zmienności sezonowej. Obserwuje się różnice w stężeniach sodu w okresie zimowym i wiosennym w studni kopanej. Nastąpił spadek zawartości sodu o 17,4 %, biorąc pod uwagę wartości średnie. Poza tym znaczne zróżnicowanie stężeń widoczne jest między dwoma otworami studziennymi. W studni głębinowej jest czterokrotnie wyższa wartość jonów sodu, niż w studni kopanej, co ma związek z mineralizacją, która wzrasta wraz z głębokością. Można stwierdzić, iż są to wody podziemne średnio mineralizowane, gdyż wartość sodu nie przekracza 100 g/l [1]. Ponadto obserwowany spadek zawartości jonów sodowych w studni głębinowej o 30 % jak i w studni kopanej 17 %, porównując obie pory roku, ma zwią-

zek z wymianą jonową i migracją jonów sodu, które charakteryzują się niewielkim promieniem jonowym – $0,97 \cdot 10^{-10}$ m i w związku z tym należą do migrantów ruchliwych, podobnie jak wapń, magnez, stront i rad [1]. W dalszych badaniach warto byłoby przeprowadzić monitoring roczny jonów sodu, biorąc pod uwagę, wymianę jonową, mineralizację oraz migrację wymienionych kationów.

Metoda badawcza oznaczania sodu, która została poddana weryfikacji czyli sprawdzeniu poszczególnych składowych takich jak górna i dolna granica, powtarzalność i odzysk oraz ustaleniu niepewności pomiaru, wpisuje się w zasady Dobrej Praktyki Laboratoryjnej (*ang. Good Laboratory Practice GLP*). Przedstawione wyniki badań wskazują, że stosowana w Laboratorium Badań Chemicznych Wód NU-2 metoda, na podstawie polskiej normy PN-EN ISO 9964-3:1994 (Oznaczanie sodu i potasu metodą emisyjnej spektrometrii atomowej), pozwala na uzyskiwanie wiarygodnych wyników analiz z uwzględnieniem niepewności pomiaru.

Badania zrealizowane w ramach działalności statutowej „Poltegor-Instytut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego, nr zlecenia 267004/N

LITERATURA

- [1] Macioszczyk A., Dobrzyński D., *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [2] Polska Norma PN-ISO 9964-3:1994, *Jakość wody; Oznaczanie sodu i potasu; Oznaczanie sodu i potasu metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej*, Polski Komitet Normalizacyjny, grudzień 1994
- [3] PN-EN ISO/IEC 17025, *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*: http://beta.chem.uw.edu.pl/people/EBulska/AI/AI_Wyklad_1.pdf
- [4] *Walidacja metody oznaczania paracetamolu, kofeiny i witaminy C metodą RP-HPLC*: https://farmacja.cm.uj.edu.pl/cm/uploads/2019/02/Cwiczenie_10_Walidacja.pdf
- [5] *Analytical Methods for Absorption Spectrophotometry*, Perkin-Elmer – instrukcja firmowa

