

Wanda BIDZIŃSKA, Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI

Wpływ sposobów pobierania oraz czasu i warunków przechowywania próbek wody na wyniki analizy chemicznej

WSTĘP

Badania składu chemicznego wód podziemnych wykonywane są bardzo często. Ich celem bywa ustalenie procesów kształtowania się składu (badania hydrogeochemiczne) lub też dokonanie oceny możliwości wykorzystania tych wód (badania wykonują stacje sanitarno-epidemiologiczne). W pracach hydrogeochemicznych niejednokrotnie istnieje potrzeba porównywania składu chemicznego na dużych obszarach, w tym również na terenach sąsiadujących ze sobą państw. Metody oznaczania składników chemicznych występujących w wodach są ujednolicone przepisami ogólnopaństwowymi (odpowiednie Polskie Normy). Jednak niejednokrotnie stwierdzono, że analizy tej samej wody wykonywane przez różne laboratoria dawały odmienne wyniki. Przyczyny tego stanu rzeczy mogą być różne. Ogólnie można stwierdzić, że wpływ mają na to różne sposoby pobierania i przechowywania próbek wody lub stosowanie odmiennych metod analitycznych. Trzeba jeszcze dodać, że stosunkowo rzadko istnieją możliwości oznaczania składników chemicznych w miejscu pobrania próbek wody. Wielogodzinny transport tych próbek również wpływa na skład wody.

Brak opracowań jednoznacznie wyjaśniających te zagadnienia zmusił autorów do podjęcia własnych obserwacji w tym zakresie. Ze względu na skromny zakres badań przedstawiana praca nie może oczywiście wyjaśnić wspomnianych zagadnień. Autorzy pragną zasygnalizować ważny problem, jakim jest zależność wyników analizy chemicznej od sposobu pobierania i przechowywania próbek wody. Pełna, a więc jakościowa i ilościowa ocena roli tych czynników wymaga szczegółowych i długotrwałych badań, które powinny być prowadzone przez większy zespół specjalistów, głównie chemików.

W przedstawianej pracy wykorzystano dostępną literaturę przedmiotu, a badania własne polegały na:

— pobieraniu próbek wody ze źródeł, studzien kopanych i wierconych w różnych warunkach ich eksploatacji;

— przechowywaniu próbek tych samych wód w różnych warunkach (w temperaturze pokojowej, w lodówce);

— oznaczaniu poszczególnych składników chemicznych natychmiast po pobraniu próbki oraz po różnym czasie przechowywania próbek tej samej wody.

PRZEPISY DOTYCZĄCE POBIERANIA I PRZECHOWYWANIA PRÓBEK WODY

Zasady, jakimi należy kierować się przy pobieraniu, przechowywaniu i przesyłaniu próbek wody do analizy chemicznej, zostały sprecyzowane w PN-53/C-04570. W normie tej omawia się dość szczegółowo naczynia i przyrządy do pobierania próbek, sposoby pobierania wody, do poszczególnych oznaczeń z różnych urzędów wodnych oraz podaje się wzory kwestionariuszy, które należy wypełniać dla każdej próbki wody.

Obowiązujące w Polsce przepisy dopuszczają oznaczanie wszystkich składników chemicznych w laboratorium, ale pod warunkiem, że próbki wody były pobrane prawidłowo i dostatecznie szybko przetransportowane do laboratorium. W literaturze polskiej i zagranicznej (m.in. radziecka, czeska) zaleca się, aby niektóre składniki oznaczane były w terenie natychmiast po pobraniu próbki. Do składników tych zalicza się zazwyczaj: związki azotu, tlen, siarkowodor i żelazo. W momencie pobierania próbki zaleca się również określać barwę, zapach, przeźroczystość, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, pH wody oraz obecność lub brak osadu. Zgodnie z podaną normą i innymi zaleceniami nietrwałe składniki i cechy wody mogą być oznaczane w laboratorium, lecz w specjalnie konserwowanych próbkach.

WPŁYW SPOSOBÓW POBIERANIA PRÓBEK NA WYNIKI ANALIZY CHEMICZNEJ

Istnieją pewne podstawy, aby sądzić, że nawet małe różnice w sposobie pobierania próbek wody mogą mieć istotny wpływ na zawartość niektórych składników chemicznych w wodzie. Do najważniejszych czynników zmieniających warunki pobierania próbek należy zaliczyć rodzaj obudowy źródła lub studni, odległość między punktem wypływu wody a punktem pobrania próbki, w przypadku zaś studzien — dodatkowo jeszcze — sposób eksploatacji wody.

Warunki pobierania próbek wody są zupełnie odmienne w źródłach, w studniach kopanych i w studniach wierconych. Warunki te uzależnione są również od zgazowania i zmineralizowania wody. Niektóre z tych różnic omówimy pokrótce niżej.

Wspólną cechą źródeł jest naturalny wypływ wody na powierzchnię, ale charakter tego wypływu bywa różny: bardziej lub mniej skoncentrowany i o różnej wydajności. Ma to istotny wpływ na warunki pobierania próbek wody. Wpływ taki ma również brak lub obecność i rodzaj obudowy źródła. Niewielka wydajność źródła, mało skoncentrowany charakter wypływu oraz obudowa powodująca gromadzenie się w niej wody sprzyjają napowietrzeniu wody, a więc szybkiemu wytrącaniu się w osad tych składników, dla których tlen stanowi barierę geochemiczną (np. Fe).

Czynniki te sprzyjają również rozwojowi drobnoustrojów w wodzie, co narusza stan równowagi chemicznej. Niekiedy może również dochodzić do mieszania się wody ze źródeł z wodami atmosferycznymi lub powierzchniowymi. Wpływ tych czynników na zawartość niektórych składników chemicznych był już sygnalizowany w literaturze lub też jest tak oczywisty, że nie wymaga większego uzasadnienia.

Duże trudności sprawia pobranie reprezentatywnej próbki wody ze źródeł posiadających obudowę gromadzącą pewną objętość wody. Obudowy takie stosuje się dość często przy ujmowaniu źródeł. Z kilku takich źródeł (np. k. Pułtuska i k. Garwolina) Zakład Hydrogeologii Instytutu Geologicznego pobierał próbki wody w ciągu kilku lat i na tej podstawie jednoznacznie ustalono, że w tych warunkach następuje szybkie wytrącanie się związków żelaza i manganu w postaci zawiesiny, która może tworzyć pewne skupienia w różnych częściach obudowy. Pobranie próbki z zawiesiną prowadzi do zawyżenia, jej zaś odfiltrowanie do zaniżenia zawartości tych związków.

Tabela 1
Utlenialność, pH i Fe* w wodzie ze źródła przy ul. Agrykoli w Warszawie

| Data | Własność chemiczna lub składnik wody | Wypływ (urka) | Zbiornik | Odpyły w odległości | |
|-------------|--------------------------------------|---------------|----------|---------------------|-------|
| | | | | 60 m | 105 m |
| 22.IV.69 r. | pH | 7,05 | 7,12 | 7,53 | — |
| | utlenialność | 1,10 | 1,35 | 1,25 | — |
| | Fe | 1,45÷1,50 | 1,61 | 4,00÷4,09 | — |
| | Mn | — | — | — | — |
| 28.II.70 r. | pH | 7,14 | 7,10 | — | — |
| | utlenialność | 2,1 | 2,1 | — | — |
| | Fe | 1,45 | 1,25 | — | — |
| | Mn | 0,62 | 0,52 | — | — |
| 7.V.70 r. | pH | 7,10 | — | 7,52 | 7,81 |
| | utlenialność | 1,95 | — | 2,05 | 2,35 |
| | Fe | 1,0 | — | 1,0 | 0,28 |
| | Mn | 0,74 | — | 0,70 | 0,47 |
| 19.V.70 r. | pH | 7,10 | 7,12 | 7,62 | 7,88 |
| | utlenialność | 1,15 | 1,15 | 1,25 | 1,40 |
| | Fe | 1,02 | 0,90 | 0,15 | 0,11 |
| | Mn | 0,74 | 0,70 | 0,59 | 0,26 |

* Podano ogólną zawartość związków żelaza.

Powszechnie wiadomo, że im dalej od miejsca wypływu wody pobieramy próbkę, tym większe mogą być różnice jej składu w porównaniu z wodą podziemną. Jest to wywołane przede wszystkim tym, że składniki o małych zdolnościach migracyjnych zostają osadzone na obudowie źródła.

ła lub na powierzchni terenu. Pobranie próbki może wywołać zmącenie wody i zniekształcenie jej naturalnego składu. Intensywne napowietrzenie wody może prowadzić do tego, że w pewnej odległości od źródła całkowita zawartość żelaza i znaczne ilości innych składników (np. Mn) mogą być wytrącone w osad.

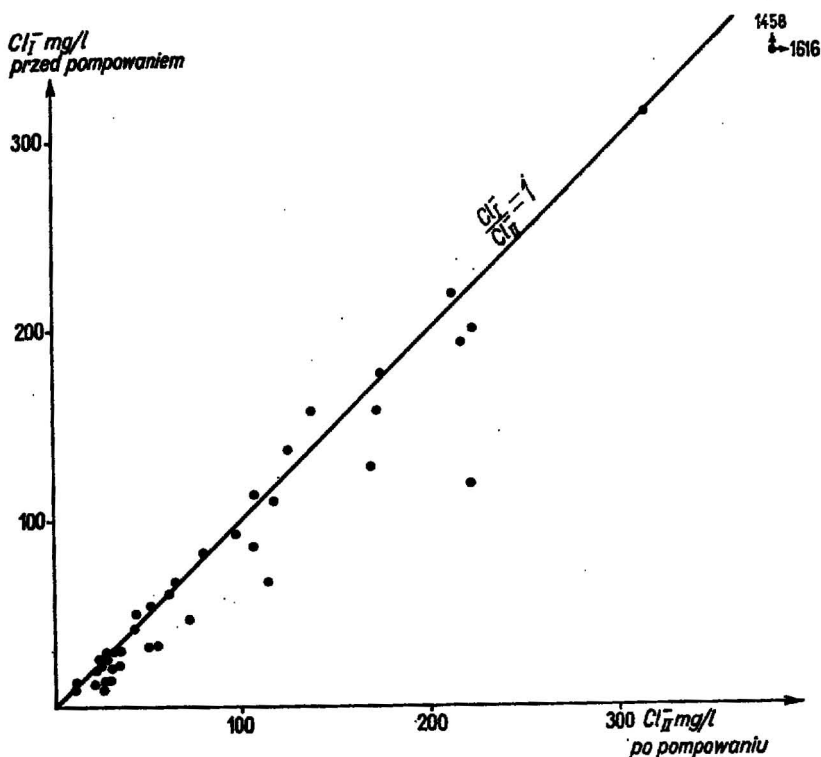


Fig. 1. Zawartość Cl^- w wodzie ze studzien (kopanych w jednym z rejonów Polski północnej przed i po pompowaniu
 Cl^- content in the water of dug wells from one region of northern Poland prior and after pumping

Trudności w pobraniu reprezentatywnych próbek wody można zilustrować na przykładzie źródła przy ulicy Agrykoli w Warszawie. Z wypływającej wody pobierano trzy próbki: w miejscu wypływu wody (rurka wyprowadzająca wodę spod ziemi), z misy gromadzącej pewną objętość wody oraz z rowu odprowadzającego wodę. W próbkach tych oznaczano różne składniki, zarówno główne, jak i występujące w małych ilościach. Zawartości poszczególnych składników w próbkach pobranych jednocześnie w tych punktach wykazują pewne różnice, które objaśnić jest dość trudno. Największe i najbardziej charakterystyczne różnice wykazują zawartości żelaza i manganu oraz pH i utlenialność (tabela 1). Im dalej od miejsca wypływu pobierana jest próbka, tym wyższe jest pH wody i jej utlenialność. W próbkach pobranych 22.IV.1969 r. w kierunku tym obserwuje się wzrost ilości żelaza. Powodem tego jest fakt, że

próbki pobierano bez zachowania odpowiedniej ostrożności, co wywołało przejście do roztworu pewnej części osadu z powierzchni obudowy i terenu. Pozostałe próbki pobierano z zachowaniem dużej ostrożności i w związku z tym zawartości żelaza malały wraz z oddaleniem się od miejsca wypływu wody. Podobne obserwacje poczyniono przy badaniu innych źródeł (k. Garwolina).

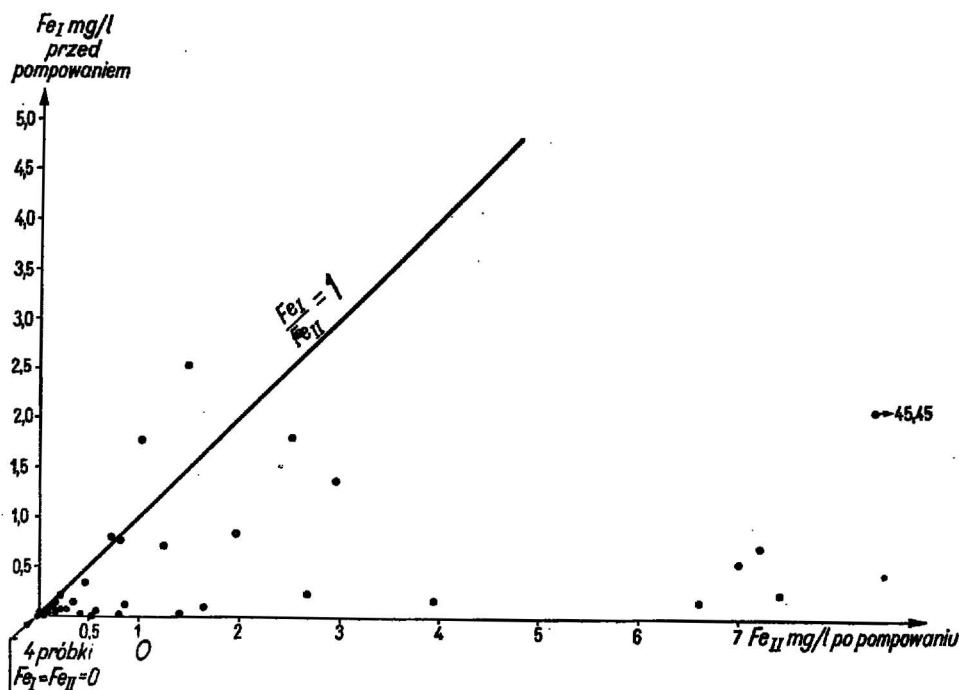


Fig. 2. Zawartość Fe_{og} w wodzie ze studzien kopanych w jednym z rejonów Polski północnej przed i po pompowaniu

Total Fe content in the water of dug wells from one region of northern Poland prior to and after pumping

Studnie kopane na dużych obszarach naszego kraju są głównym źródłem zaopatrzenia w wodę gospodarstw rolnych. Próbki z tych ujęć należy pobierać za pomocą przyrządów omówionych w wyżej podanej normie lub przez zaczerpnięcie wody czystym wiadrem i nalanie jej do butelki. Przy realizacji tego zalecenia powstają jednak pewne trudności. Przy małej wysokości słupa wody podczas pobierania próbki następuje zmaczenie wody i do próbki może przedostać się zawiesina wytrąconego na dnie osadu. Duża wysokość słupa wody nie gwarantuje pełnej porównywalności warunków, gdyż wraz ze wzrostem głębokości pobrania próbki może zmieniać się temperatura wody, ilość zawartego w niej tlenu, żelaza itd. Rola tych czynników jest szczególnie duża i dobrze znana w wodach powierzchniowych (C. R. Cox, 1965). Powierzchniowa strefa wody jest w aktywnym kontakcie z powietrzem, co może dość istotnie zmieniać jej skład.

Tabela 2

Skład chemiczny wody pobranej z różnych głębokości*

| Składnik lub własność chemiczna wody | Zegrze 3 głębokość do wody 1,50 m głębokość do dna 4,35 m | | | Białobrzegi — Nieporęt głębokość do wody 1,98 m | | |
|---|---|-------|-------|--|-------|-------|
| | numery próbek | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| pH | 7,55 | 7,70 | 7,70 | 7,82 | 7,46 | 7,62 |
| utlenialność mg/l | 9,60 | 9,45 | 9,20 | 4,80 | 5,10 | 4,90 |
| Fe _{og.} mg/l | 1,64 | 1,46 | 2,0 | 0,96 | 0,96 | 1,71 |
| Mn ²⁺ mg/l | 0,73 | 0,68 | 0,74 | 0,23 | 0,22 | 0,21 |
| HCO ₃ ⁻ mg/l | 309,5 | 303,5 | 291,3 | 182,1 | 182,1 | 179,1 |
| Cl ⁻ mg/l | 24,1 | 23,6 | 23,6 | 87,0 | 87,0 | 86,5 |
| Ca ²⁺ mg/l | 77,6 | 77,6 | 77,3 | 84,7 | 84,4 | 84,7 |
| Mg ²⁺ mg/l | 8,5 | 9,2 | 9,0 | 9,1 | 10,0 | 9,8 |

* Studnie kopane, próbki pobierano w marcu 1970 r.

W opracowaniach regionalnych lub badaniach zmian składu chemicznego wody w czasie warunki porównywalności wyników analiz są szczególnie ważne. Warunki te mogą być jednak naruszone przez eksploatację studzien, gdyż pobór wody jest zmienny w czasie i różny w poszczególnych studniach. Intensywny pobór zwiększa dopływ wody i próbki są reprezentatywne dla wody podziemnej. Zbyt intensywna eksploatacja może doprowadzić do zniekształcenia składu wody w wyniku jej zmaczenia i powstania roztworu koloidalnego z osadu wytrąconego na dnie studzien w ciągu długiego okresu ich istnienia. Interesujące wyniki uzyskano podczas badań prowadzonych w 1966 r. w ramach szczegółowego zdjęcia hydrogeologicznego na terenie jednego z rejonów Polski północnej. Przeprowadzono tam pompowania z 22 studzien kopanych. Prace te wykonano przy użyciu pompy strażackiej, a więc następowało dość gwałtowne i niemal całkowite szcerpanie wody. W 16 spośród tych studzien pompowania powtórzono po kilku miesiącach. Próbkę wody pobierano przed pompowaniem i po jego zakończeniu (w momencie kiedy do otworu napłynęła woda do poprzedniego stanu). Na miejscu w terenie oznaczono zawartość chlorków, żelaza i manganu. Omawiane wody zawierają zróżnicowane ilości składników chemicznych (np. chlorki w ilościach od 8 do 1616 mg/l), ale niezależnie od tego zróżnicowania próbki pobrane przed i po pompowaniu wykazują różne zawartości tych składników. Pod wpływem pompowania zawartość danego składnika w niektórych studniach wzrasta, w innych zaś maleje. Zmienność tę łatwo dostrzec na fig. 1—3. W większości przypadków zawartości chlorków, żelaza i manganu są większe, po pompowaniu niż w próbkach pobranych przed pompowaniem.

W toku prowadzonych badań nie udało się jednoznacznie ustalić wpływu głębokości pobrania próbek wody na jej skład chemiczny. Z kilku studzien kopanych w pobliżu Warszawy pobierano próbki wody z powierzchniowej części słupa, z przydennej jego części oraz po zmaczeniu

wody przez kilkakrotne opuszczanie wiadra. Wyniki analiz chemicznych jednej serii próbek przedstawiono w tabeli 2, gdzie numery próbek odpowiadają podanej wyżej kolejności ich pobierania.

Studnie wiercone są tym typem ujęć, z których próbki wody pobierane są najczęściej. Podana wyżej norma przewiduje, że próbki wody z tych ujęć należy pobierać w następujący sposób: studnie używane — po 10 min. pompowania normalnie stosowaną wydajnością, studnie nowe lub nieużywane — po 72 h pompowania. W praktyce zasady te dość często nie są przestrzegane, przy czym w niektórych przypadkach powodem tego są trudności obiektywne, np. trudność z odprowadzeniem pompowanej wody.

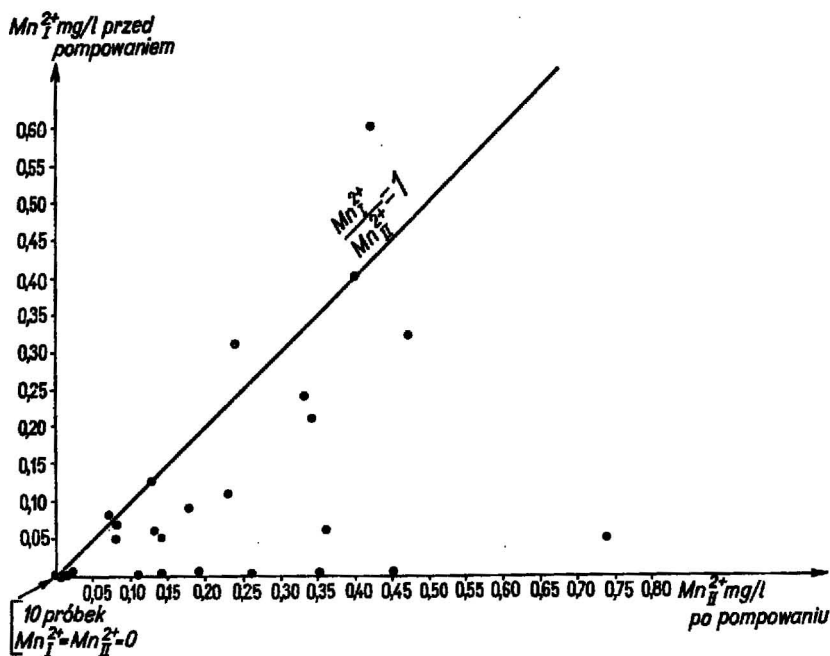


Fig. 3. Zawartość Mn^{2+} w wodzie ze studzien kopanych w jednym z rejonów Polski północnej przed i po pompowaniu
 Mn^{2+} content in the water of dug wells from one region of northern Poland prior and after pumping

Duże ilości analiz chemicznych wykonywanych przez stacje sanitarno-epidemiologiczne dotyczą studzien wbijanych, eksploatowanych za pomocą pomp stojakowych. Z ujęć tych woda eksploatowana jest z dużymi przerwami i dlatego szczególnie trudno jest zachować warunki porównywalności wyników analiz chemicznych. Próbki pobierane po różnym okresie pompowania wykazują znaczne różnice w zawartości niektórych składników chemicznych. Przykładem mogą być wyniki oznaczeń wykonanych w próbkach ze studni w Warszawie (fig. 4). Badania te wykazały, że ilość odpompowanej wody ma zasadnicze znaczenie dla zawartości żelaza, a ponadto wywiera pewien wpływ na ilość manganu i utlenialność

wody. Główne składniki (badano HCO_3^- i Cl^-) nie ulegają istotnym wahaniom.

Zgodnie z ogólnie przyjętym poglądem wpływ ilości spompowanej wody na zawartość w niej żelaza należy wiązać z korozyjnymi własnościami wody w stosunku do rur stalowych.

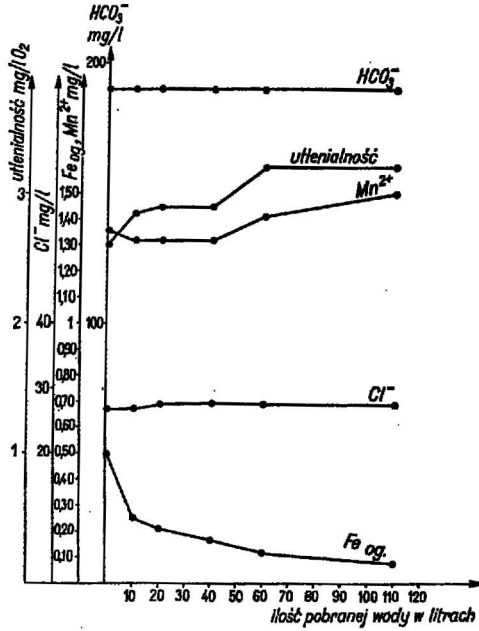


Fig. 4. Zmiana zawartości niektórych składników chemicznych podczas pompowania studni wbijanej w Warszawie
Content variation of some chemical components in the course of pumping of driven-point well in Warsaw

W praktyce hydrogeologicznej niejednokrotnie powstaje problem celowości i metodyki wykonywania analiz chemicznych wód stagnujących w otworach wierconych o głębokości kilkudziesięciu do 250 m. Podzie-

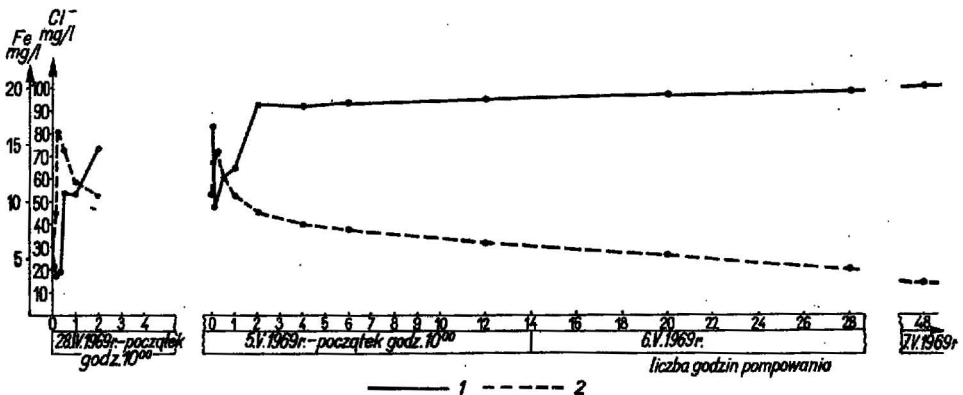


Fig. 5. Wpływ czasu pompowania nieczynnej studni wierconej na zawartość Cl^- i Fe_{og} w wodzie
Effect of pumping time in an idle cased well on the Cl^- and total Fe contents in the water
1 — Cl^- ; 2 — Fe_{og} (total Fe)

lając ogólnie przyjęty pogląd o konieczności spompowania wody w ilości przynajmniej dwóch objętości studni, autorzy dążyli do określenia ilościowych różnic w zawartościach poszczególnych składników w próbkach pobranych po różnym czasie pompowania.

Tabela 3

Zawartość Cl^- i HCO_3^- w wodzie pobranej podczas pompowania nieczynnej studni ujmującej poziom oligoceński

| Data pobrania próbki | Czas pompowania, po którym pobrano próbkę | Ilość wy-pompowa-nej wody w m^3 | Cl^- mg/l | HCO_3^- mg/l |
|----------------------|---|--|--------------------|-----------------------|
| 1.VIII.1969 r. | 3 min. | 1 | 79,1 | 228,8 |
| 1.VIII.1969 r. | 1 h | 15 | 98,2 | 326,4 |
| 1.VIII.1969 r. | 8 h | 110 | 108,0 | 335,5 |
| 2.VIII.1969 r. | 24 h | 327 | 114,7 | 329,4 |

Największą ilość tych obserwacji przeprowadzono podczas pompowania jednej ze studzien ujmujących oligoceński poziom wodonośny na terenie Warszawy. Studnia ta jest ujęciem awaryjnym i przez długi czas nie pobierano z niej wody. Podczas kontrolnego pompowania pobrano 14 próbek wody i oznaczano w nich chlorki i żelazo ogólne. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono na fig. 5. Pierwsza próbka pobrana została w momencie rozpoczęcia pompowania, a następnie kolejno po 5, 10, 20 i 30 minutach oraz 1, 2, 4, 6, 12, 18, 28, 44 i 48 h pompowania. Można więc sądzić, że pierwsze próbki charakteryzują wodę stagnującą w otworze, następnie — wodę dopływającą z warstwy wodonośnej. W pierwszych próbkach zawartość Cl^- wynosiła 20 ÷ 50 mg/l, a więc wyraźnie poniżej ilości typowych dla wód z utworów oligoceńskich. Pompowanie powoduje wzrost ilości Cl^- do 99 mg/l. Żelazo w pierwszej próbce, a więc reprezentującej pierwsze litry wody stagnującej, występuje w małej ilości. Następne próbki wykazują gwałtowny wzrost żelaza, po 1—2 h pompowania jego ilość stopniowo maleje aż do zawartości charakterystycznych dla tego poziomu. Należy jeszcze podkreślić, że podobny charakter zmian zawartości Cl^- i Fe_{og} w wodzie z tej studni obserwowano podczas kilku kontrolnych pompowań. Ten sam kierunek zmian zawartości Cl^- stwierdzono również podczas pompowania innej nieczynnej studni, ujmującej oligoceński poziom wodonośny na terenie Warszawy (tabela 3). W tym przypadku stwierdzono również pewne zmiany zawartości HCO_3^- .

Skromny zakres wykonanych badań nie pozwala ustalić przyczyn wspomnianych zmian zawartości tych składników chemicznych. Niezależnie jednak od tych przyczyn, z przytoczonych przykładów widać, że stagnacja wody w otworze wpływa nie tylko na zawartość żelaza, lecz również takich składników jak Cl^- i HCO_3^- . Wyniki badań składu chemicznego wód stagnujących nie odzwierciedlają więc składu wody w złożu. Należy to uwzględniać między innymi przy projektowaniu stacjonarnych obserwacji hydrogeologicznych.

Wody nawięrczone w otworach i zawierające duże ilości rozpuszczonych gazów należy opróbowywać w ten sposób, aby próbki odpowiadały głębokości nawiercenia wody. Istnieje więc wtedy potrzeba stosowania przyrządów głębinowych do pobierania próbek wody (J. Krajca, 1967).

WPŁYW CZASU I WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA PRÓBEK NA WYNIKI ANALIZY CHEMICZNEJ

W literaturze hydrochemicznej dawno już ugruntował się pogląd, że podczas przechowywania próbek wody zachodzą w nich pewne zmiany składu fizyczno-chemicznego. Zmiany te potęgują się wraz z wydłużaniem się czasu przechowywania, ze wzrostem temperatury środowiska itp. W literaturze można również znaleźć pewne dane o ilościowych zmianach zawartości poszczególnych składników chemicznych w zależności od czasu przechowywania próbek wody (B. A. Skopincew, 1950; C. Sikorowska, 1969). Na marginesie tego stwierdzenia można zauważyć, że wyrażony w 1969 r. przez C. Sikorowską pogląd o braku prac dotyczących zmian składu wód w zależności od czasu przechowywania próbek trudno uznać za całkowicie słuszny. Nie zmienia to w żadnym stopniu potrzeby prowadzenia dalszych badań i dużej wartości pracy wykonanej przez C. Sikorowską.

Zmiany zachodzące w wodzie podczas jej przechowywania zależą od wielu czynników, między innymi od jej składu. Dlatego też badania są żmudne, a ich wyniki nie mogą być przenoszone na wszystkie typy chemiczne wód.

Zmiany składu wody przebiegają pod wpływem procesów biochemicznych i fizyczno-chemicznych nawet w hermetycznie zamkniętych naczyniach. Zmiany te polegają na rozwoju lub obumieraniu drobnoustrojów, utlenianiu się związków żelazawych i częściowym wytrąceniu w osad związków żelazowych, na utlenieniu siarkowodoru, przemianach związków azotowych itp. B. A. Skopincew (1950) i C. R. Cox (1965) zwracają uwagę na duże zmiany barwy wody pod wpływem promieni słonecznych.

W badaniach własnych autorzy starali się skupić na obserwacji zmian składu chemicznego wód podczas różnego okresu ich przechowywania w temperaturze pokojowej i w chłodni — w temperaturze około $+5^{\circ}\text{C}$. Próbkę wody przechowywano maksymalnie do 3 miesięcy, a w odstępach cotygodniowych wykonywano oznaczenia wybranych składników chemicznych, a przede wszystkim Fe_{og} ¹, Mn^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} oraz utlenialności i pH wody. Należy dodać, że na każdy z przewidzianych terminów do analizy przygotowywane były oddzielne próbki wody. Przy pobieraniu wody z jednej dużej próbki wzrastająca ilość powietrza w naczyniu mogłaby spowodować duże zmiany składu wody.

Szczególnie dużo uwagi poświęcono zmianom zawartości żelaza, gdyż jak wiadomo, składnik ten jest bardzo wrażliwy na zmianę środowiska. Do obserwacji użyto wody ze źródła w Warszawie przy ul. Agrykoli. Zawartość żelaza w momencie pobierania próbki wznosiła 1,20 mg/l. Spo-

¹ Fe_{og} — żelazo ogólne, tj. Fe^{2+} razem z Fe^{3+} .

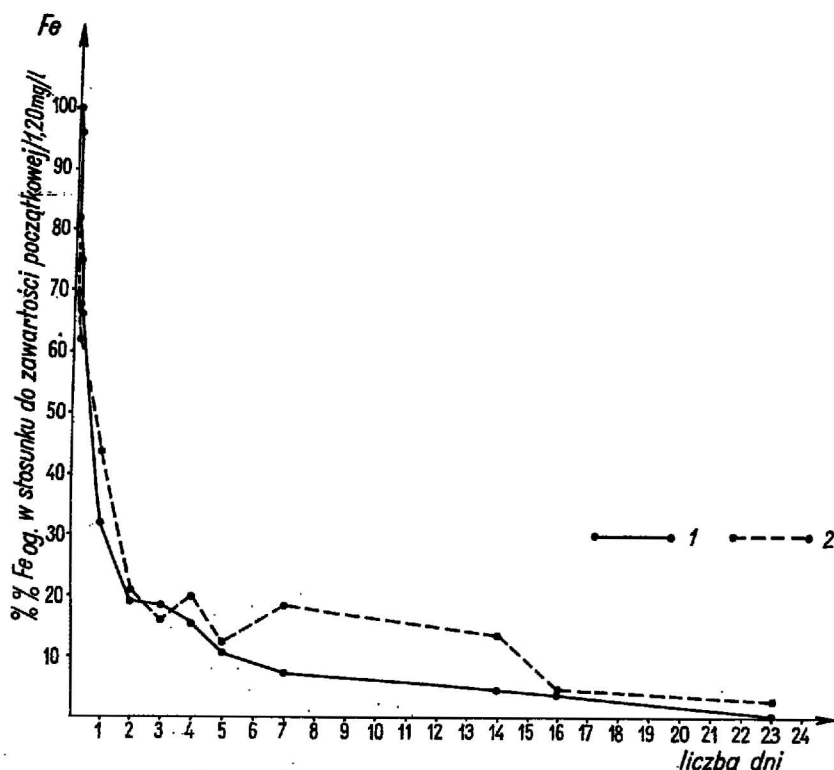


Fig. 6. Zmiana zawartości żelaza w próbkach wody przechowywanych w temperaturze pokojowej oraz w chłodni

Iron content variation in water samples kept at room temperature and in cool storage

1 — próbki przechowywane w temperaturze pokojowej; 2 — próbki przechowywane w chłodni

1 — samples kept at room temperature; 2 — samples kept in cool storage

śró 26 pobranych próbek 13 przechowywano w temperaturze pokojowej, pozostałe zaś w lodówce. W określonych odstępach czasu w próbkach tych oznaczano zawartość żelaza. Wykres wykonany na podstawie tych badań (fig. 6) wyraźnie wskazuje, że zarówno w próbkach przechowywanych w temperaturze pokojowej, jak i w chłodni następuje wytrącenie się żelaza w osad. W ciągu pierwszej doby wytrąca się ponad 50% pierwotnej zawartości tego składnika. Osad ten przeszkadza w oznaczeniu rozpuszczonego Fe i stąd na fig. 6 obserwuje się znaczne wahania przebiegu obu linii.

W próbkach przechowywanych w chłodni żelazo wytrąca się nieco wolniej. Po 15 dobach przechowywania próbek w roztworze pozostaje nie więcej niż 15% początkowej ilości Fe. Powyższy przykład wyraźnie wskazuje na konieczność bezwzględnego przestrzegania zaleceń o konserwowaniu próbek wody, przeznaczonych do określenia w nich żelaza.

Inne składniki chemiczne wykazują mniej wyraźne zmiany zawartości. Najbardziej istotne (m.in. dla oceny sanitarnego stanu wody) zmia-

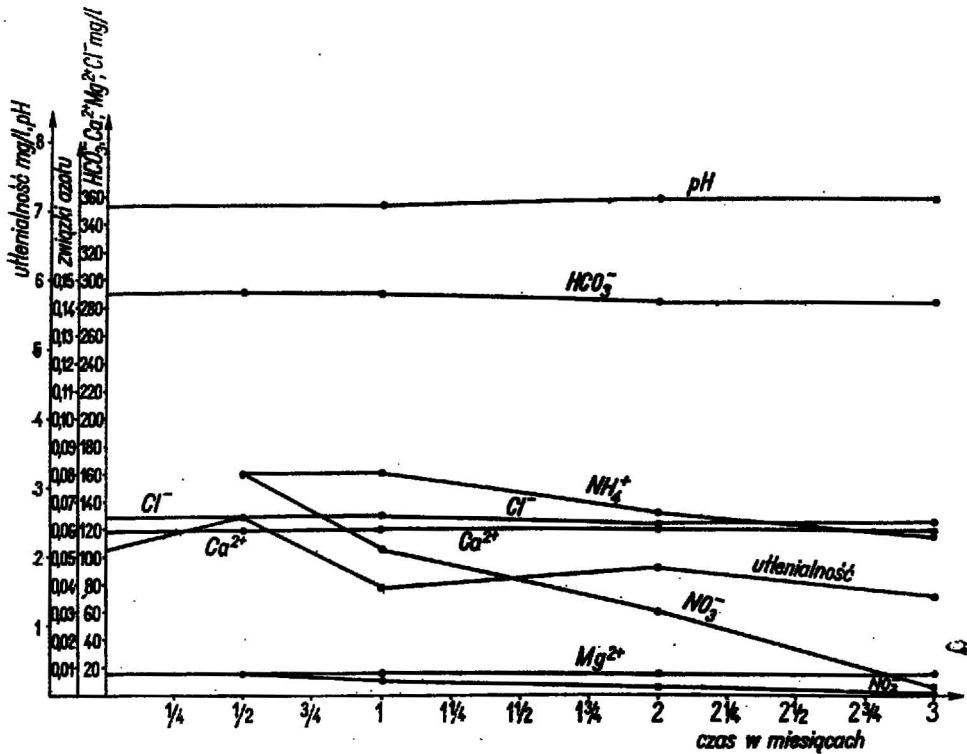


Fig. 7. Wpływ czasu przechowywania próbek w chłodni na zawartość w wodzie HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ oraz pH

Effect of storing time in cool storage on pH and HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ in water samples

ny obserwuje się w cyklu azotowym i utlenialności. Badania przeprowadzone przez B. A. Skopincewa (1950) pozwoliły stwierdzić, że zawartość amoniaku w wodzie maleje podczas przechowywania próbek, ilość zaś azotanów wzrasta. Azotyny zachowują się zmiennie: w niektórych wodach ich zawartość wzrasta, w innych zaś maleje.

C. Sikorowska (1969) stwierdziła m.in., że w niektórych wodach zawartość azotanów w okresie pierwszej doby wzrasta o 100%, w innych zaś ulega zmniejszeniu. Podobne wyniki uzyskano w trakcie własnych badań. Na załączonych wykresach przedstawiono wyniki tylko niektórych analiz spośród wielu oznaczeń dotyczących wód pobranych w kilku punktach.

Wyniki badań wody ze źródła przy ul. Agrykoli w Warszawie przedstawiono na fig. 7. W innych wodach (np. ze źródła przy ul. Gwiazdziej w Warszawie) związki azotu uległy mniejszym zmianom podczas przechowywania próbek niż w wodzie ze źródła przy ul. Agrykoli. Stosunkowo najczęściej obserwuje się wzrost zawartości azotanów i azotanów oraz spadek ilości amoniaku. Procesy nitryfikacji przebiegają w warunkach zmniejszania się ilości rozpuszczonego tlenu, którego zawartość nie była jednak przez nas badana.

Zarówno literatura (C. Sikorowska, 1969), jak i wyniki własnych badań wskazują na to, że utlenialność wody również ulega zmianie podczas przechowywania próbek, lecz kierunek tych zmian jest różny: w jednych wodach utlenialność maleje, w innych — wzrasta. Przyczyna tego stanu rzeczy nie została dotąd ustalona. Różnokierunkowa zmienność utlenialności była stwierdzana nawet w próbkach tego samego źródła. Zmiany te są zazwyczaj znacznie mniejsze w próbkach przechowywanych w chłodni. Pewnym zmianom ulega również pH wody. Zmiana pH oraz zawartości CO_2 może spowodować, że zmienna jest również ilość HCO_3^- . Różnice w zawartości tego jonu są jednak niewielkie.

Zmiany zawartości Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} mieszczą się w granicach dokładności metod ich oznaczania. Większą (procentowo) zmienność wykazuje mangan, którego ilość spada podczas przechowywania próbek.

Przechowywanie próbek w chłodni zmniejsza w pewnym stopniu zmiany składu chemicznego wody. Według C. Sikorowskiej (1969) przez pierwsze dwie doby woda w tych warunkach nie ulega większym zmianom. Wody silnie zanieczyszczone, szczególnie zawierające znaczne ilości związków azotu, zmieniają swój skład chemiczny bez względu na warunki przechowywania i w związku z tym analiza chemiczna tych wód musi być wykonywana w dniu pobrania próbek. Wody czyste, szczególnie nie zawierające amoniaku, nie ulegają zmianie w ciągu 24—48 h. Analizy wykonywane po dłuższym okresie przechowywania próbek mogą nie odzwierciedlać naturalnego składu wody.

Z powyższych rozważań wynika jasno, że kilkudniowe, a niekiedy kilkunastogodzinne przechowywanie próbek wody przed poddaniem ich analizie chemicznej może powodować istotne zmiany w zawartości niektórych składników chemicznych. Dotyczy to szczególnie wód zanieczyszczonych. A priori trudno jest jednak określić stopień tego zanieczyszczenia i dlatego reprezentatywne wyniki analiz można osiągnąć bądź to przez określenie niektórych składników i cech wody natychmiast po pobraniu próbek, tj. w terenie, bądź też przez pobieranie kilku specjalnych próbek dla określenia w nich poszczególnych składników chemicznych. Próbki te utrwała się według zasad podanych w normie PN-53/C-04570 i zaleceń sformułowanych przez Światową Organizację Zdrowia (m.in. „Jewropejskije normy kaczestwa pitjewoj wody” — Genewa, 1963).

Na zakończenie rozważań o przyczynach nieporównywalności wyników analiz chemicznych wód podziemnych należy jeszcze wspomnieć, że do przyczyn tych należy również stosowanie różnych metod analitycznych.

Trzeba jednak podkreślić, że pod terminem „metody analityczne” rozumiemy tutaj cały zespół czynności zmierzających do ustalenia zawartości w wodzie poszczególnych składników, a w tym również wstępne przygotowanie próbki do analizy. Do czynników, które w największym stopniu mogą wpływać na wyniki analizy, należy rozproszczenie wytrąconego osadu i filtrowanie wody. Równomierne rozproszczenie osadu w próbce nie jest praktycznie możliwe, zaś odfiltrowanie go prowadzi do zmniejszenia ilości wykrytych soli. Stosowanie filtrów o różnej gęstości jest przyczyną tego, że w niektórych przypadkach wyniki analizy są nieporównywalne.

Filtrowanie² próbek musi być przeprowadzane zawsze wtedy, gdy mamy do czynienia z wodami zawierającymi zawieszinę rozdrobnionych skał (np. próbki z otworów nie zafiltrowanych). W takim przypadku można uważać, że cały osad powstały podczas transportu i przechowywania próbki został wytrącony z wody. Filtrowanie wody dopiero w laboratorium przed rozpoczęciem analizy prowadzi do usunięcia również zawiesiny wytrąconej z wody. Z drugiej jednak strony trzeba pamiętać, że niektóre substancje koloidalne (np. wodorotlenek żelaza) mają średnicę rzędu 100 Å, tj. 0,000 000 01 m i przechodzą nawet przez filtr membranowy (J. J. Morgan, W. Stumm, 1964 — *vide* G. A. Sołomin, 1967). Białe filtrycyjne ze względu na zbyt duże pory nie pozwalają na pełne oddzielenie zawiesiny koloidalnej od wody. Metodyka filtrowania próbek wody jest w literaturze dyskutowana dość szeroko i wysuwane są różnorodne propozycje (m.in. M. W. Skougstad, G. F. Scarbro, 1968).

Pewne błędy analizy chemicznej są również wywołane różnym stopniem dokładności w odmierzaniu odczynników chemicznych i odczytywaniu wyników przez poszczególnych chemików.

Na wyniki analizy chemicznej wody może mieć pewien wpływ również skład chemiczny materiału, z którego zostało wykonane naczynie zawierające próbkę wody. C. Sikorowska (1969) stwierdziła, że w wodach przechowywanych w butelkach z polietylenu zmiany składu wody są większe niż w szklanych butelkach. Naczynia z tworzywa sztucznego nie mają gładkiej powierzchni, co jest prawdopodobnie przyczyną szybszego gromadzenia się jonów metali (np. Fe i Mn) na ściankach. Autorka ta stwierdziła też większe zmiany utlenialności i związków azotu w wodach przechowywanych w polietylenowych butelkach. W związku z tym butelki te zostały uznane za nieprzydatne do przechowywania próbek wody. Są one jednak bardzo wygodne w użytkowaniu, gdyż nie ulegają rozbiciu. Dlatego też można uznać za dopuszczalne stosowanie tych butelek wtedy, gdy spodziewamy się, że woda jest czysta i próbki nie będą przechowywane przez dłuższy okres czasu. We wszystkich przypadkach, kiedy istnieje niebezpieczeństwo zniszczenia próbek podczas transportu, Światowa Organizacja Zdrowia dopuszcza stosowanie butelek ze sztucznego tworzywa.

Niekorzystny wpływ na skład wody może mieć również dłuższe przechowywanie próbek w próbnikach (J. Krajča, 1967).

WNIOSKI

1. Sposób pobierania próbek wody wywiera określony wpływ na zawartość niektórych składników chemicznych. Z naturalnych wpływów wód (źródła) próbki należy pobierać bezpośrednio z wypływu, a nie z obudowy lub odpływu. W przypadkach gdy wypływająca woda miesza się z wodą znajdującą się w obudowie, należy wydzielić strumień dopływającej wody w ten sposób, aby nie zmienić reżimu pracy źródła. Przy pobieraniu próbek ze studzien kopanych nie należy powodować zbyt silnego wymieszania wody w studni. Dla ujęć wierconych reprezentatywne są wyłącznie próbki pobrane po dłuższym pompowaniu. Próbki wody zawierającej ilości rozpuszczonych gazów należy pobierać z tej głębokości,

■ Filtrowanie takie należy wykonać w terenie.

na której woda dopływa do otworów. W przypadku dużych głębokości trzeba więc stosować głębinowe przyrządy do pobierania próbek wody.

2. Na podstawie literatury i przeprowadzonych badań można stwierdzić, że niektóre składniki chemiczne występujące w wodach muszą być oznaczane natychmiast po pobraniu próbki, tj. w terenie. Oznaczanie tych składników w laboratorium jest celowe tylko wtedy, gdy próbki wody pobrane do oznaczania poszczególnych składników były odpowiednio konserwowane. Powyższe stwierdzenia dotyczą przede wszystkim żelaza, manganu, związków azotu, utlenialności oraz gazów.

3. Analiza wody czystej powinna być rozpoczęta nie później niż 48, a w wyjątkowych przypadkach 72 h po pobraniu próbki, w przypadku zaś wód zanieczyszczonych — przed upływem 24 h.

4. Przechowywanie próbek wody w chłodni opóźnia nieco zmiany składu wody, ale nie zapobiega im całkowicie.

5. Zmiany składu chemicznego wód przechowywanych w butelkach polietylenowych przebiegają szybciej niż w butelkach szklanych. Butelki polietylenowe można stosować do przechowywania wód czystych oraz w przypadku krótkotrwałego transportu próbek. Stosowania tych butelek należy unikać szczególnie wtedy, gdy w próbkach mają być oznaczane: Fe, Mn, utlenialność i związki azotu.

6. Istnieje potrzeba ujednoczenia sposobów pobierania, przechowywania i przygotowania próbek wody do analizy fizyczno-chemicznej. Jest to potrzebne w celu stworzenia pełnych warunków dla porównywalności wyników analiz wody. W tym celu należy opracować szczegółową instrukcję dotyczącą sposobów pobierania i przechowywania próbek wody przeznaczonych do analizy.

Zakład Hydrogeologii
Instytutu Geologicznego
Warszawa ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 4 marca 1971 r.

PISMIENNICTWO

- KRAJČA J. (1967) — Vzoňkování vod vrtech (Instrukce). Ústav geologického inženýrství. Brno.
- SIKOŹOWSKA C. (1969) — Wpływ warunków przechowywania próbek wody na zmianę jej składu. Roczn. PZH, 20, nr 3, p. 353—356. Warszawa.
- SKOUGSTAD M. W., SCARBRO G. F. (1968) — Water Sample Filtration Unit. Environmental Science and Technology, 2, nr 4, p. 298—301. Denver.
- ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ (1963) — Европейские нормы качества питьевой воды. Женева.
- КОКС Ч. Р. (1965) — Контроль за процессами обработки воды. Изд. Всемирн. Организ. Здравохр. Женева.
- СКОПИНЦЕВ Б. А. (1950) — Изменение некоторых химических и физических свойств природных вод при их длительном хранении. Гидрохимические Материалы, 17, стр. 108—124. Ленинград.
- СОЛОМИН Г. А. (1967) — Ионные равновесия железа в природных водах. Гидрохимические Материалы, 43, стр. 88—93. Ленинград.

Ванда БИДЗИНЬСКА, Зенобиуш ПЛОХНЕВСКИ

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ОТБОРА,
А ТАКЖЕ ВРЕМЕНИ И УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ПРОБ ВОДЫ
НА РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Резюме

В статье на основании литературных данных и собственных исследований авторы вкратце описывают факторы, являющиеся причиной того, что результаты химического анализа подземных вод не всегда сопоставимы. Для того, чтобы эти анализы были сопоставимы, необходимо всегда применять одинаковые способы отбора и хранения проб воды, а также одинаковые методы химического анализа. Во время транспортировки и хранения проб (период этот длится, обычно, более суток) химический состав воды может существенно измениться. Проведенные исследования показали, что охлаждение проб уменьшает эти изменения, но не предотвращает их. Поэтому некоторые компоненты (в основном железо, марганец, соединения азота, окисляемость и газы) должны быть определены непосредственно после отбора пробы (на месте) или в специально отобранных и сохраненных пробах.

В статье высказано пожелание выдачи детальных рекомендаций для применения одинаковых способов отбора и хранения проб воды.

Wanda BIDZIŃSKA, Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI

**THE EFFECT OF SAMPLING METHOD TIME AND CONDITIONS OF STORING
OF WATER SAMPLES ON THE RESULTS OF CHEMICAL ANALYSIS**

Summary

On the basis of literature and the authors' own investigations factors are briefly discussed, that cause the results of chemical analyses of ground water to be not always comparable. In order to obtain comparable results methods of sampling and storing as well as chemical procedures should be always identical. During the transport and storing (usually about several tens of hours) the chemical composition of water might change considerably. Examinations carried out indicated that these changes might be reduced but not completely prevented by cooling. This is why certain components (mainly iron, manganese, nitrogen compounds, gases as well as oxidization) should be determined immediately after the water sample has been taken or in specially sampled and preserved samples.

The present paper emphasizes the need of detailed recommendations concerning standardized methods of sampling and storing of water samples.