

Laboratorijske vaje iz okoljske kemije

Fakulteta za naravoslovje in matematiko Univerze v Mariboru

Oddelek za KEMIJO



© doc. dr. Sebastijan Kovačič

ZA INTERNO UPORABO

Navodila za vaje iz Okoljske kemije

Varnost pri delu

- obvezna uporaba zaščitnih orodij
- obvezna uporaba zaščitne halje
- upoštevanje navodil
- skrbno in pazljivo ravnanje z instrumentarijem in kemikalijami

Oprema

- zaščitna halja
- zaščitna orodja
- krpa
- lateks rokavice

Struktura dnevnika

- naloga oz. namen vaje
- opis dela (praktični del)
- meritve, računi, rezultat
- diskusija

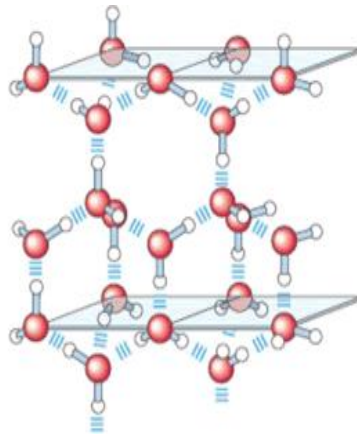
Ocena

- zaključni pisni kolokvij
- dnevnik

UVOD

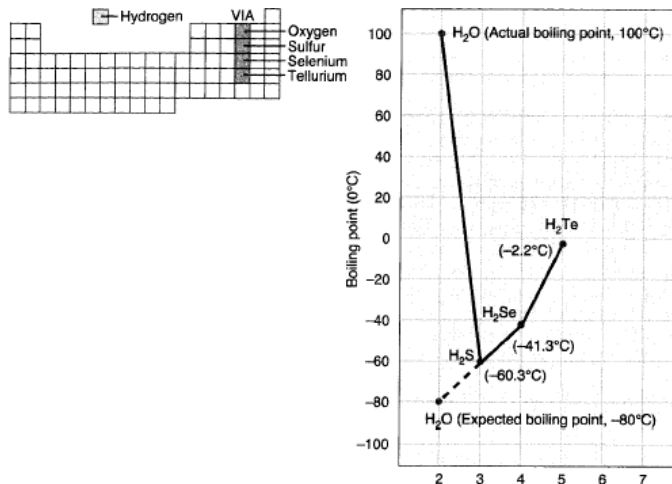
Lastnosti vode

Pomembna značilnost vode je njena polarna narava. Molekula vode je sestavljena iz enega atoma kisika in dveh atomov vodika, ki so v molekulo povezani s polarnimi kovalentnimi vezmi. Kisik je elektronegativnejši element (kemijska lastnost atoma, da v kovalentni vezi bolj pritegne elektronski par) zato atom kisika bolj privlači skupna elektronska para. Ker so elektroni negativno nabiti delci v atomu, nastaneta dva pola, negativni pri atomu kisika in pozitivni pri atomih vodika. Pozitivni pol kovalentne vezi ene molekule in negativni pol druge molekule se privlačitava. Ta privlak med sosednjimi molekulami imenujemo vodikova vez. Vodikova vez je najmočnejša medmolekulska vez in je vzrok za specifične lastnosti vode.



Slika 1. Prikaz medmolekulskih vodikovih vezi

Temperatura vrelišča in tališča sta zaradi vodikovih vezi med molekulami vode znatno višji kot pri vodi podobnih snoveh. Če vodikovih vezi ne bi bilo, bi imela voda temperaturo vrelišča pri ≈ 80 °C. Kot vemo je temperatura vrelišča vode pri pritisku 1 atmosfere 100 °C, temperatura tališča pa 0 °C. Visoki temperaturi vrelišča in tališča ter velika razlika med njima omogočajo pojavljanje vode na Zemlji v vseh treh agregatnih stanjih (trdno, tekoče in plinasto).

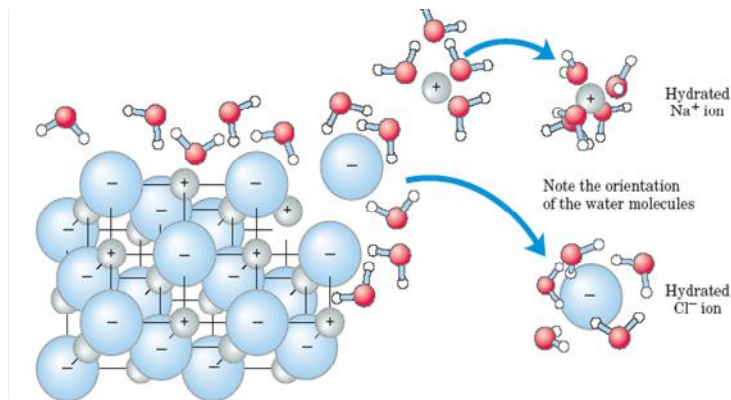


Slika 2. Posebnost molekule vode

Specifi na toplota (toplota, ki je potrebna, da se 1 kg snovi segreje za 1 K) vode znaza 4,2 kJ/kgK. Voda tako izena uje temperature in prepre uje ekstremno nizke in visoke temperature v okolju.

Maksimalna *gostota* vode (masa snovi na enoto prostornine) je pri 4 °C in znaza 1.000,00 kg/m³. Led ima za 1/11 ni0jo gostoto zato na vodi plava.

Voda je odli no *topilo*. Ker je molekula vode polarna, se v njej najboljše topijo snovi z ionskimi in s polarnimi kovalentnimi vezmi.



Slika 3. Polarna lastnost vode kot topila

ista voda je voda, v kateri so le molekule vode in ni drugega. Je brez vonja in okusa. Iz vode so odstranjeni klor, fluor, nitrati, azbest, te0ke kovine, pesticide, bakterije, virusi, glive in razli ni povzro itelj alergij. V debelih slojih (5 m) je sinje barve. Pri normalnem zra nem tlaku vre pri 100 °C, pri 0°C se strdi v led. Zelo slabo prevaja elektri ni tok.

Naravna voda je vselej onesnažena. Onesnaženo vodo istimo in sicer z mehanskim filtrom in z filtrom z aktivnim ogljem. Pri tem osmozna membrana konstantno isti preostanek zadržljivih snovi iz vode. Membrana deluje kot selektivno sito, ki ima tako majhne luknjice, da prepuzajo samo molekule vode, ne isto pa se z ostalo vodo odplavljajo v odtok. Dobimo preko 90% očiščeneno vodo. *Deževnica* vsebuje prah, kisik, dušik, ogljikov dioksid in druge pline, *voda iz izvirov, reke na voda in podtalnica* vsebujejo 0,01 % do 0,2 % raztopljenih snovi, v *morski vodi* je raztopljenih približno 3,5 % soli (Baltsko morje 1 %, Mrtvo morje 30 %). *Pitna voda* je ista naravna voda. Biti mora bistra, brez barve, okusa in bolezenskih klic ter bogata s kisikom.

Osnovne analize, ki jih izvajamo v vzorcih odpadnih in povrzinskih vod v laboratoriju, so naslednje:

- pH,
- trdota,
- prevodnost,
- barva,
- KPK (kemijska potreba po kisiku),
- BPK₅ (biokemijska potreba po kisiku),
- TOC (celokupni ogljik),
- usedljivost po Imhoffu,
- raztopljene snovi,
- neraztopljene (suspendirane) snovi,
- dušikove spojine (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-),
- fosforjeve spojine,
- biološka razgradljivost,
- testi strupenosti,
- specifične spojine (fenoli, formaldehid, cianid, težke kovine, organske spojine itd).

Prav tako so tudi tla ključnega pomena za oživiljenje zaradi zneženih okoljskih, ekonomskih, socialnih in kulturnih funkcij. Tla oskrbujejo rastline z vodo in hranili, ter dajejo oporo koreninam, shranjujejo/zadržujejo minerale, organsko snov, vodo in energijo, ter raznolike kemične snovi. Tla transformirajo in razgrajujejo organske spojine, vplivajo z organskimi ksenobiotiki, kot so na primer pesticidi.

Delujejo kot naravni filter za podtalnico, ki je glavni vir pitne vode, ter sprožajo v atmosfero CO₂, metan in druge pline. Tla tako izvajajo esencialne ekološke funkcije, zato je redna analiza tal kvalitete tal izredno pomembna. S pomočjo kemijske analize lahko izvemo ali je nekeka hranila v tleh zadosti in ali so prisotni kakšni polutanti. Onesnaženje tal je tudi veliko težje ugotoviti kakor onesnaženje vode ali zraka. Voda in zrak sta medija vseh snovnih vnosov v ekosistem, torej tudi onesnaženj. Vnesene snovi v tla zelo dolgo zadržujejo svoje specifične lastnosti in vplivajo na skupnost živih organizmov. O onesnaženju govorimo takrat, ko se v tleh pojavijo snovi, ki v količini in obliki niso znane za tla in jih tla s svojo puferno sposobnostjo niso več sposobna nevtralizirati, zato lahko nevarne snovi prehajajo v rastline ali podtalnico, s tem pa vstopajo posredno ali neposredno v prehransko verigo loveka in živali.

KVANTITAVNA KEMIJSKA ANALIZA Z METODO TITRACIJE

Titracija je postopek za določanje koncentracije spojine A v raztopini vzorca z merjenjem volumna dodanega reagenta (titranta) B znane koncentracije. Iz kemijske reakcije, na podlagi množinskega razmerja vemo, v kakšnem razmerju reagent B reagira s spojino A in tako lahko reakcijo zasledujemo. Koliko je spojine A (to je tisto kar nas zanima) v raztopini vzorca izvemo tako, da dodamo točno toliko titranta (reagenta B) koliko je spojine A v raztopini vzorca. Ali povedano drugače, da dodamo ekvimolarno količino reagenta B k spojini A v raztopini vzorca. Kdaj je dovolj reagenta B nam pove predhodno dodani indikator k raztopini vzorca, ki takrat ko je dovolj reagenta B spremeni barvo. Ko se barva raztopine vzorca spremeni je titracija zaključena, saj je takrat vsa spojina A zreagirala z reagentom B. Dosegli smo ekvivalentno točko. Sedaj lahko iz porabljenega volumna reagenta B (katerega koncentracijo poznamo) izračunamo koliko je spojine A v raztopini vzorca.

$$n(A) = n(B) = c(B)_{\text{poznano}} \cdot V(B)_{\text{odčitamo}} ; \text{ enota [mol]}$$

$$m(A) = n(A) \cdot M(A) ; \text{ enota [mg]}$$

$$V(A) = m(A) / c(A); \text{ enota [mL]}$$

Varnostne oznake kemikalij



vnetljivo F
Xn



zelo vnetljivo F+



zdravju škodljivo



dražljivo Xi
T+



strupeno T



zelo strupeno



oksidativno O



okolju nevarno N



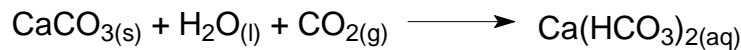
jedko C



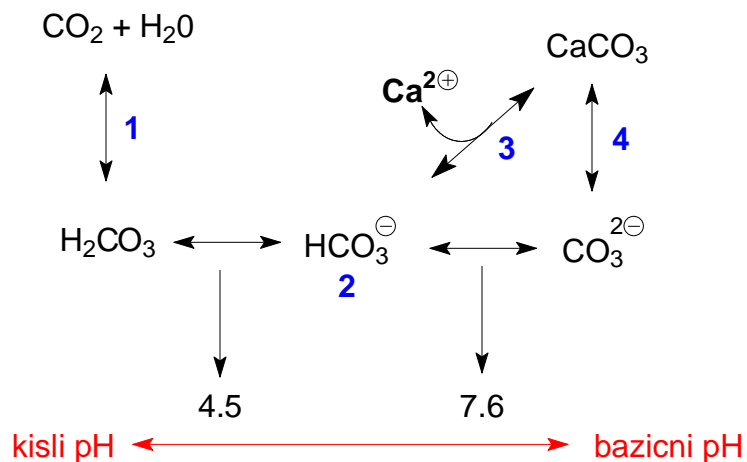
eksplozivno

1. VAJA: Dolo anje trdote vode

1. **NAMEN:** Dolo itev karbonatne, nekarbonatne, celokupne, kalcijeve in magnezijeve trdote vode, katere podamo v trdotnih stopinjah (°d) in v mmol/L Ca^{2+} ionov.
2. **TEORIJA:** V pitni vodi so raztopljene razli ne snovi, katerih koli ina in vrsta je odvisna od podro ja kjer voda izvira in od kemi ne sestave podlage preko katere te e. Trdoto vode povzro ajo raztopljene mineralne snovi, predvsem kalcijevi in magnezijevi hidrogenkarbonati ter kalcijev sulfat, ki jih voda raztaplja iz prsti in kamnin (CaCO_3 . apnen asta podlaga, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. dolomitska podlaga, CaSO_4 . predeli z depoziti sadre). K trdoti vode seveda prispevajo tudi drugi ioni, vendar v znatno manjzi meri: Na^+ , K^+ , Cl^- in drugi (odvisno od kamenin). Raztapljanje apnen astih kamnin poteka po ena bi:



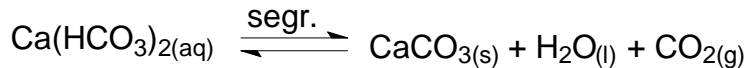
Kalcijev karbonat je v vodi zelo slabo topen, ob prisotnosti ogljikovega dioksida pa pote e reakcija do kalcijevega hidrogenkarbonata, ki pa je dobro topen.



Ogljikov dioksid reagira z vodo in tvori ogljikovo kislino (1), ki pri obi ajnem pH-ju okolja obstaja predvsem kot bikarbonatni ion (2). Mikroskopski vodni organizmi, predelajo (2) v karbonat (4), ki se skozi milijone let pretvori v apnenec. Podzemne vode so rahlo kiselkaste zaradi CO_2 (ki se raztaplja v vodi iz zraka ali kot respiratorni produkt bakterij) in pri takznem pH (okoli 4.5) raztapljajo apnenec (3), pri emer se sproz ajo Ca^{2+} in bikarbonatni (2) ioni ter tako vode postajajo trdne. e je koncentracija (2) dovolj velika, povzro ata kombinacija procesov (2) in (4) precipitiranje kalcijevega karbonata ("vodnega kamna"), medtem ko sam

kalcijev bikarbonat ne nastaj v trdni obliki, ampak zmeraj precipitira kot CaCO_3 .

Trdota vode je sestavljena iz za asne trdote (ali karbonatne trdote) in trajne trdote (ali nekarbonatne trdote). Za asno trdoto vode lahko odstranimo s prekuhavanjem saj se pri segrevanju vode kalcijevi in magnezijevi hidrogenkarbonati pretvorijo v netopne karbonate. Izlojeni karbonati so tako imenovani vodni kamen ali kotlovec. Pri segrevanju vode pride do razkroja kalcijevega hidrogenkarbonata, izloja se kalcijev karbonat, izhaja tudi ogljikov dioksid:



Trdoto vode bomo zniževali s segrevanjem vse do tlej, dokler bomo iz vode odstranjevali precipitiran CaCO_3 saj bomo tako pomikali ravnotočko iz leve proti desni. Če prenehamo s segrevanjem, se bo raztopina ohladila in v njej se bo prišlo ponovno raztapljati CO_2 iz ozračja, ki bo povzročilo raztapljanje CaCO_3 v raztopini in ravnotočko se bo pomaknilo nazaj iz desne proti levi. Vse ostale mineralne snovi, ki se pri prekuhavanju ne oborijo, sodijo med trajno trdoto vode (sulfati, kloridi, natrijev karbonat, itd.). Celokupna trdota je celotna množina Ca^{2+} in Mg^{2+} ionov, ki so raztopljeni v vodi. Karbonatna trdota je količina kalcijevega in magnezijevega hidrogenkarbonata, ki je raztopljen v vodi. Kalcijevo trdoto tvorijo vse kalcijeve soli, magnezijevo trdoto pa vse magnezijeve snovi.

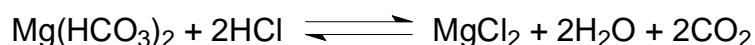
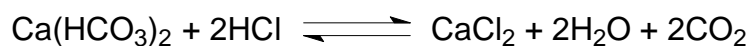
Trdoto vode lahko merimo na več različnih načinov. Najpogostejši način je kemijska titracija, pri kateri v vzorec vode dodamo nekaj kapljic indikatorja (npr. metiloran) ter titriramo s standardno raztopino (npr. HCl) dokler ne pride do spremembe barve, nato očitamo volumen porabe. Pri tej metodi dejansko merimo alkalnost vode, ki jo v približku v celoti pripisemo vsebnosti kalcijevega hidrogenkarbonata, ki je glavni razlog, da je voda rahlo bazična (alkalna). Prisotnost Ca in Mg pa določimo s kompleksometričnimi titracijami z EDTA, tako da se tvori kompleks med kovinskim ionom in kelatom ali ligandom. Nastali kompleksi so vodotopni in stabilni. Za indikatorje uporabljamo organske spojine, ki se s kationi intenzivno obarvajo.

3. DELO:

a) dolo anje karbonatne trdote (KT): Odpipetiramo 50mL vzorca v 100mL elenmajerico in dodamo 5 kapljic indikatorja metiloran0 ter titriramo z 0.1M raztopino HCl do preskoka barve iz rumeno v ebulno. Nato iz porabljenega volumna 0.1M HCl izra unamo KT po formuli:

$$KT = V (HCl) \cdot c (HCl) \cdot M (CaO)$$

Upoztevajte definicijo, da je **1 °d enaka 10 mg/L CaO** in podajte rezultate v mmol/L Ca²⁺ ionov. Normalna vrednost je med 5-15°d.



b) dolo anje celokupne trdote (CT): Odpipetiramo 50mL vzorca v 100mL elenmajerico in toliko 0.1M raztopine HCl, kolikor smo je porabili za dolo anje KT. Dodamo ze 5mL puferne raztopine NH₄Cl/NH₃ in za no0evo konico indikatorja eriokrom rno T. Titriramo z raztopino kompleksona III do preskoka iz mo no roza v modro barvo. Nato izra unamo CT po formuli:

$$CT = 2 \cdot V(\text{komplekson III}); \text{ pri emer upoytevaý, da je } 1\text{mL} = 1 \text{ }^\circ\text{d}$$

Normalna vrednost je med 10-20°d.

c) dolo anje kalcijeve trdote (CaT): Odpipetiramo 50mL vzorca, dodamo destilirano vodo in toliko 0.1M raztopine HCl, kolikor smo je porabili za dolo anje KT. Dodamo 5mL 5M razt. NaOH, za no0evo konico indikatorja mureksid in takoj titriramo z raztopino kompleksona III do preskoka iz rde e v vijoli no barvo. Nato izra unamo CaT po formuli:

$$CaT = 2 \cdot V(\text{komplekson III}); \text{ pri emer upoytevaý, da je } 1\text{mL} = 1 \text{ }^\circ\text{d}$$

d) dolo anje nekarbonatne trdote (NKT):

$$NKT = CT \text{ } \ddot{E} \text{ } KT$$

Normalna vrednost je med 4-15°d.

e) dolo anje magnezijeve trdote (MgT):

$$MgT = CT - CaT$$

Enote

Trdoto lahko izra0amo z razli nimi merili. Standardizirana enota je izra0ena v miligramih kalcijevega karbonata na liter (mg/L CaCO_3), pogosto pa se uporabljajo nemzke trdotne stopinje ($^\circ\text{dH}$), kjer ena stopinja pomeni vsebnost 1 mg CaO na 100 mL vode (oziroma 10 mg CaO na 1 L vode).

- **mmol/L** . mmol CaCO_3 na 1 L vode

- **mg/L** . mg CaCO_3 na 1 L vode

- **ppm** (parts per million masa/volumen) . 1 g CaCO_3 na 1000 L vode oz. 1 mg CaCO_3 na 1 L vode

TRDOTNE STOPINJE	KARAKTERIZACIJA	mg CaCO_3/L
0-5 $^\circ\text{d}$	ZELO MEHKA	0-50
5-10 $^\circ\text{d}$	MEHKA	50-100
10-15 $^\circ\text{d}$	SREDNJE MEHKA	100-200
15-22 $^\circ\text{d}$	TRDA	200-300
22-30 $^\circ\text{d}$	PRECEJ TRDA	300-450
>30 $^\circ\text{d}$	IZREDNO TRDA	>450

Poznamo ve trdotnih lestvic:

- Francoska trdotna lestvica $1^\circ\text{FT} = 10\text{mg CaCO}_3/\text{L}$

- Nemzka trdotna lestvica $1^\circ\text{d} = 10\text{mg CaO}/\text{L}$

- Anglezka trdotna lestvica $1^\circ\text{AT} = 14.28\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$

Mi bomo uporabljali Nemzko trdotno lestvico, pri emer upoztevamo naslednji pretvorbeni faktor za prra unavanje iz ene v drugo tdotno lestvico:

$$1^\circ\text{d} = 1.78^\circ\text{FT} = 1.25^\circ\text{AT} = 17\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

$$1^\circ\text{FT} = 0.56^\circ\text{d} = 0.7^\circ\text{AT} = 10\text{mg CaCO}_3/\text{L}$$

$$1^\circ\text{AT} = 1.438^\circ\text{FT} = 0.8^\circ\text{d} = 14.28\text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

$$1\text{ mg CaCO}_3/\text{L} = 0.056^\circ\text{d} = 0.1^\circ\text{FT} = 0.07^\circ\text{A}$$

Določanje električne prevodnosti in pH vode

1. **NAMEN:** Namen vaje je določiti nekaj pH vrednosti in izmeriti električno prevodnost različnim vzorcem vodnih raztopin.
2. **TEORIJA: Električna prevodnost (κ)** vode (običajna enota S/cm; mikroSimens/cm) je lastnost vode, da prevaja električni tok, kar pa je odvisno od prisotnosti ionov v vodi (njihove koncentracije, gibljivosti, naboja in T vode ob merjenju). Je recipročna električni nemu uporabi vode in narazpada z temperaturo.

$$\kappa = 1/R \quad [\text{S/cm}]$$

Električna prevodnost je indikatorski parameter in njena sprememba kaže tudi na onesnaženost voda. Na električno prevodnost pitne vode običajno vplivajo koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} in Cl^- ionov. Na podlagi prisotnosti teh ionov se električna prevodnost voda spreminjajo. Tako ima npr. morska voda elekt. prevodnost 50000 S/cm, medtem ko ima deževnica 5 - 30 S/cm. Kvalitetna voda mora imeti čim nižjo elektr. prevodnost, to je med 300 - 500 S/cm. Elektr. prevodnost pitne vode se običajno ne spreminja, v kolikor pa se opazi sprememba električne prevodnosti pitne vode je to indicirano, ki priča da je mogoče prizlo do onesnaženje pitne vode s kakšnimi drugimi viri ali da gre za onesnaženje. Prav tako je spremljanje **pH vrednosti** vode eden izmed indikatorjev možnega onesnaženja voda. Vrednost pH (potentia hydrogenii ali uinkovitost vodika) je merilo za kislost ali bazičnost raztopin. Po formuli je pH vrednost vodne raztopine negativni dekadni logaritem koncentracije (aktivnosti) solvatiziranih protonov:

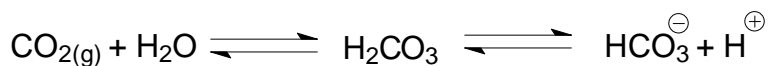


pH = $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, iz česar sledi, da je $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

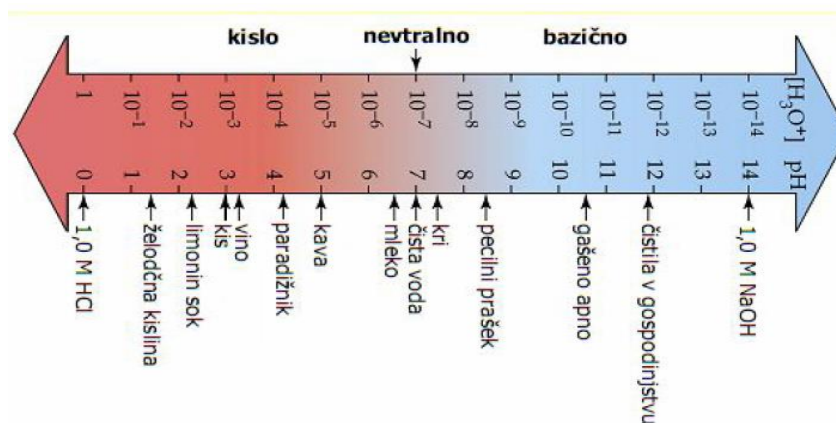
$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ mol/L, kar pomeni, da je največja možna vrednost pH enaka 14:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

S pH vrednostjo vode izražamo stopnjo kislosti oz. bazičnosti vode. pH 7 pomeni da ima voda nevtralen pH, če je pH > 7 pomeni da ima raztopina prebitok hidroksilnih ionov in če je pH < 7 ima raztopina prebitok oksonijskih ionov. V večini naravnih voda je pH povezan z raztapljanjem CO_2 , kar ima za posledico spreminjanje ravnoteže pri tvorbi hidrogenkarbonata (HCO_3^-) oz. karbonata (CO_3^{2-}).



Iz tega lahko povežemo, da imajo mehke vode nižjo pH vrednost, trde vode pa višjo pH vrednost. V istih vodah je pH v območju med 4.5 in 8.5. Takšen pH dajejo vodi v njej raztopljene huminske snovi in CO₂. Vrednost pH lahko določimo elektrokemično, to je s pomočjo pH metra ali s pomočjo indikatorjev, barvil ki spremenijo barvo v odvisnosti od pH (npr. lakmus listi ev).



Slika 4. pH lestvica in nekateri primeri

3. DELO:

a) Merjenje električne prevodnosti vzorca: elektrodo konduktometra potopimo v 50mL azo z vzorcem tako, da okoli elektrode ni nobenega zra nega mehur ka. Nato po akamo, da se vrednost na ekranu merilca prevodnosti umiri in od itamo vrednost v pravilnem merilnem obmo ju, to je mS/cm ali S/cm. Pred vnosom naslednjega vzorca, azo temeljito speremo z deion. vodo.

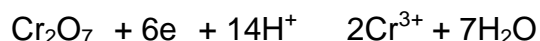
VZOREC	MERITEV	
	mS/cm	S/cm
H ₂ O iz pipe		
vrela H ₂ O		
Vrela slana voda		
H ₂ O + limonin sok		
slanica		

b) Merjenje pH vrednosti vzorca: 50mL azo izperemo (2x) z vzor no raztopino in jo napolnimo do $\frac{3}{4}$. Nato izmerimo temperaturo in s pH indikatorskim papirjem dolo imo pH vrednost raztopine vzorca. Pri merjenju s pH metrom najprej elektrodo speremo z deion. vodo in nato kalibriramo (umerimo) s pufernima raztopinama. Najprej umerimo v pufru s pH = 4 in nato v pufru s pH = 10. Nato pri T = 20°C izmerimo pH vrednost vzor ne raztopine.

VZOREC	MERITEV	
	pH indikator. papir	pH meter
H ₂ O iz pipe		
H ₂ O + limonin sok		
slanica		
NH _{3(aq)}		

2. VAJA: Določanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)

1. NAMEN: Namen vaje je določiti vrednost KPK danemu vzorcu
2. TEORIJA: Parametri, ki nam povedo koliko organskih snovi vsebuje odpadna voda, so biokemijska potreba po kisiku (BPK; Biochemical oxygen demand BOD), kemijska potreba po kisiku (KPK; Chemical oxygen demand COD), celotni organski ogljik (TOC - angl. Total Organic Carbon) in raztopljeni organski ogljik (DOC - angl. Dissolved Organic Carbon). Adsorbiljni organski halogeni (AOX - angl. Adsorbable Organic Halogens) in celotni organski halogeni (TOX - angl. Total Organic Halogens) sta merila za vsebnost organskih halogenov prisotnih v vzorcu. Kemijska potreba po kisiku je mera za organsko onesnaženje v površinskih in odpadnih vodah. Organske polutante v vodi določimo tako, da jih oksidiramo pri določenih pogojih in potem na podlagi porabljenega oksidacijskega sredstva (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaOCl ,...) sklepamo o količini prisotnih organskih snovi. Slaba stran KPK je v tem, da ni mogoče ločiti med biološko razgradljivimi in biološko inertnimi organskimi polutanti. Tako pravimo, da je KPK le dopolnilo in ne nadomestilo za biokemijsko potrebo po kisiku (BPK), ki podaja množino porabljenega kisika za oksidacijo razgradljivih organskih snovi s pomočjo mikroorganizmov. Razgradljive organske snovi so snovi, ki jih mikroorganizmi uporabljajo kot vir hrane. V primeru KPK se največ uporablja kot oksidant kalijev dikromat, ki v raztopini oveplove (VI) kisline oksidira večino organskih polutantov. Pri tem poteka oksidacija do CO_2 in H_2O . Organske snovi v vzorcu reducirajo Cr^{6+} v Cr^{3+} ob prisotnosti Ag_2SO_4 kot katalizatorja:



Po končani oksidaciji določimo prebitek dikromatnih ionov titrimetrično z železo-amonijevim sulfatom (FAS) ($(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$)



Pri določanju KPK je zelo pomembno, da se sprosti določena molariteta FAS (standardna raztopina železo-amonijevega sulfata), saj se ta s časom spreminja.

Območje uporabnosti

Za določanje KPK vrednosti > 30 mg/l (odpadne vode) uporabljamo 0,04M (0,24N) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Za določanje KPK vrednosti od 5 do 50 mg/l (površinske vode) pa uporabljamo 0,00417 M (0,024N) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dovoljena vrednost parametra KPK za vodotoke je do 120 mg/L (Uradni list RS št. 94/2007, stran 12782).

Motnje

Kalijev dikromat oksidira poleg organskih snovi tudi nekatere anorganske ione, npr. kloridni ion:



Kloridne ione odstranimo iz vzorca z dodatkom 0ivosrebrovega (II) sulfata (VI). Nastane slabo ioniziran 0ivosrebrov (II) kloridni kompleks:



Hlapne alifatske organske spojine z ravno veri0no strukturo se ne oksidirajo zadovoljivo, ker so prisotne v parni fazi in ne pridejo v stik s teko im oksidantom. Zaradi tega dodamo kot katalizator srebrov (I) sulfat(VI) Ag_2SO_4 . Ker pa srebrov sulfat tvori oborine s halidi, dodamo 0ivosrebrov sulfat pred za etkom segrevanja.

3. DELO: 10 ml vzorca odmerimo v 250 ml erlenmajerico. Z 5 mL pipeto dodamo 5,00 ml standardne raztopine kalijevega dikromata in dobro premežamo. Na erlenmajerico pritrdimo povratni hladilnik in odpremo hladilno vodo. Skozi hladilnik po asi dodamo 15 ml reagenta 0veplave kisline $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$.

OPOZORILO: ob dodatku reagenta se mezanica segreva zato pred segrevanjem mezanico temeljito mezamo, da prepre imo eksplozivno izlitje vsebine erlenmajerice preko hladilnika.

Da prepre imo padanje zunanjih snovi v refluksno mezanico, zgornji del hladilnika pokrijemo z majhno azo. Pri0gemo gorilnik in segrevamo 2 uri pri $T = 140^\circ\text{C}$. Po kon anem segrevanju ohladimo in hladilnik speremo z demineralizirano vodo. Mezanico razred imo na pribli0no 75 ml in ohladimo na sobno temperaturo. Prebitek kalijevega dikromata titriramo s FAS ob prisotnosti 2-3 kapljic feroin indikatorja do preskoka barve iz modrozelenene v rde kastorjavo.

OPOZORILO: vsebino erlenmajerice po titriranju izlijemo v pripravljen plasti ni zbiralnik in ne v odtok.

DOLO EVANJE MOLARNE KONCENTRACIJE FAS: 10,0 ml standarne raztopine kalijevega dikromata dodamo 70ml demineralizirane vode in 20 ml koncentrirane 0veplave (VI) kisline. Ko se raztopina ohladi, titriramo FAS v prisotnosti feroin indikatorja.

➤ **IZRA UN STANDARDIZACIJE FAS**

$$c_{\text{FAS}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{6 \cdot c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} (\text{ml})}{V_{\text{FAS}} (\text{ml})}$$

➤ **IZRA UN KPK**

$$\text{KPK} \left(\frac{\text{mgO}_2}{\text{L}} \right) = \frac{8000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{mol}} \right) \cdot c_{\text{FAS}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot [V_1 - V_2] (\text{ml})}{V_0 (\text{ml})}$$

- c - koncentracija železo-amonijevega sulfata [mol/L]
- V_0 - volumen testne raztopine [ml]
- V_1 - volumen porabljenega železo-amonijevega sulfata za slepo probo [ml]
- V_2 - volumen porabljenega železo-amonijevega sulfata za vzorec [ml]
- 8000 - molarna masa $\frac{1}{2} \text{O}_2$ [mg/mol]

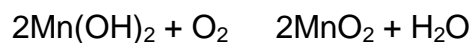
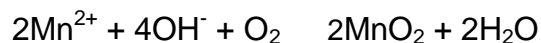
3. VAJA: Dolo itev kisika po Winklerju

1. **NAMEN:** Dolo itev množine raztopljenega kisika v povrzinski vodi z Winklerjevo (jodometrično) metodo.
2. **TEORIJA:** Koncentracija raztopljenega kisika v povrzinskih vodah spada med pomembnejše parametre ocenjevanja njihove kvalitete. Določitev koncentracije raztopljenega kisika je povezana s kontrolo onesnetosti, oziroma s preučevanjem pogojev za rast in reprodukcijo vodnih organizmov in služi kot osnova testa biokemijske potrebe po kisiku (BPK). Trenutna koncentracija raztopljenega kisika v vodi je rezultat procesov porabe in produkcije kisika zaradi npr. deoksigenacije (razgradnja organskih polutantov), reoksigenacije (vnos O₂ iz atmosfere), produkcija kisika s fotosintezo, poraba kisika za dihanje vodnih organizmov. Koncentracijo raztopljenega kisika določimo na dva načina:
 - kemijsko z Winklerjevo metodo, oziroma jodometrično metodo in njenimi modifikacijami,
 - elektrometrično z membransko elektrodo.

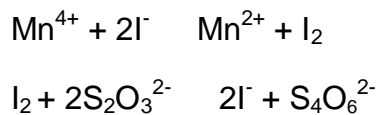
Winklerjeva metoda temelji na oksidacijski lastnosti raztopljenega kisika, medtem ko merjenje koncentracije raztopljenega kisika z membransko elektrodo temelji na hitrosti difuzije molekularnega kisika skozi membrano. Izbira postopka je odvisna od prisotnih interferenc ter od oboje natančnosti in specifičnih pogojev. Prava vrednost koncentracije kisika v vzorcu se določi s ponovitvenim merjenjem po 5, 7 dneh (BPK₅, BPK₇). Mejna vrednost koncentracije BPK₅ je do 25 mg/L (Uradni list RS št. 94/2007, stran 12782).

Princip metode po Winklerju:

Raztopljeni kisik oksidira v alkalnem mediju Mn²⁺ v višjo oksidacijsko stopnjo. Nastane rjava oborina manganovih hidroksidov različne sestave.



Če v vzorcu vode ni kisika, nastane bela oborina Mn(OH)₂ po dodatku MnSO₄ in (NaOH + KI). Oksidacijo Mn²⁺, oziroma obarvanje kisika imenujemo tudi oksidiranje kisika. Oborjene manganove hidrokside nakisamo, mangan v višji oksidacijski stopnji v kislem oksidira jodid v jod. Množina sprožene joda je ekvivalentna množini oborjenega mangana, ta pa množini raztopljenega kisika. Sproženi jod titrimo z natrijevim tiosulfatom.



3. **DELO:** Vzorcju v okoli 300 ml kisikovi steklenici dodamo 2 ml alkalnega jodid-azid reagenta in 2 mL raztopine MnSO_4 . Steklenico obrnemo najmanj 15-krat. Ko oborina sedimentira in postane raztopina nad oborino manganovega hidroksida bistra, odlijemo z natega del bistre raztopine ter dodamo 2 mL 0veplove (VI) kisline (1+1). Steklenico ponovno zapremo in dobro premezamo, da se oborina popolnoma raztopi do nastanka oranone barve. Sprozi eni jod titriramo z 0,01 M raztopino tiosulfata do pojava rahlo rumene barve. Dodamo 2 mL raztopine z kroba, nastane modro obarvanje in nadaljujemo titracijo do ekvivalentne točke, to je do razbarvanja (prehod iz modre v brezbarvno).

RA UN:

$$\frac{\text{mgO}_2}{\text{L}} = \frac{\frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{V(\text{vzorca})} \cdot 32 \text{ g/mol}$$

4. VAJA: Določanje železa ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), nitratov (NO_3^-), karbonatov (CO_3^{2-}) in pH prsti

1. **NAMEN:** Določiti prisotnost poliatomov v prsti in vpliv pH na kvaliteto prsti
2. **TEORIJA:** Lastnosti prsti, kot je npr. pH in sestava, imajo velik vpliv na obstojnost posameznih vrst rastlin. Tipičen pH prsti variira med 5 in 8. Nižji pH vpliva na povečano raztapljanje določenih mineralov, kateri postanejo rastlinam nedostopni in enako velja v primeru da je pH preveč alkalen. V primeru zakisanja prsti si lahko pomagamo z dodajanjem CaCO_3 ali pepela prsti ali dodatkom različnih nitratov, ter na tak način zvišamo pH saj v preveč zakisani prsti postanejo rastlinam nedostopni fosfati, ki tvorijo netopne soli s kovinami ali se poveča koncentracija kationskih mikronutrientov (Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , ...) kar prav tako ni zdravo okolje za rast. V primeru alkalne prsti si lahko pomagamo z dodajanjem različnih sulfatov, hrastovega listja, borovih iglic in na tak način znižamo pH prsti, saj v preveč alkalni prsti tvorijo kovine (npr. Fe) netopne hidrokside ali karbonate katere rastline ne morejo absorbirati. Tako je izredno pomembno pravilno doziranje gnojenja prsti, saj lahko pri prekomernem gnojenju poruzimo ravnovesje v prsti in rastline prihranimo.
3. **DELO:** Delo bo potekalo v zlatih sklopih. V sklopu A boste določili količino prisotnih karbonatnih ionov. V sklopu B boste določili pH prsti. V sklopu C boste prst testirali na prisotnost nitratov. V sklopu D boste določili ali prekomerno prisotnost železa v prsti. Za določitev fosfatov se uporabljajo različne metode razklopa (razklop po Mehlichu, razklop po Olsenu) pri katerih potrebujemo za kvantificiranje spektrofotometer.

Sklop A

1. Stehtaj 1g suhe zemlje v 250 mL ekenmajerico in dodaj 10 mL 1M HCl. Zmes stresni in segrevaj na vodni kopeli pri $T = 50^\circ\text{C}$ 30 min. Nato zmes ohladi, dodaj 50 mL deion. vode ter 2 kapljici indikatorja fenolftaleina. Titriraj z 1M razt. NaOH do preskoka barve. Iz porabe NaOH izračunaj količino CO_3^{2-} v vzorcu po enačbi:

$$\% \text{CO}_3^{2-} = \left[(10 \times c_{\text{HCl}}) - (V_{\text{NaOH}} \times c_{\text{NaOH}}) \right] \times 0.05 \times 100 / m_{\text{vzorca}}$$

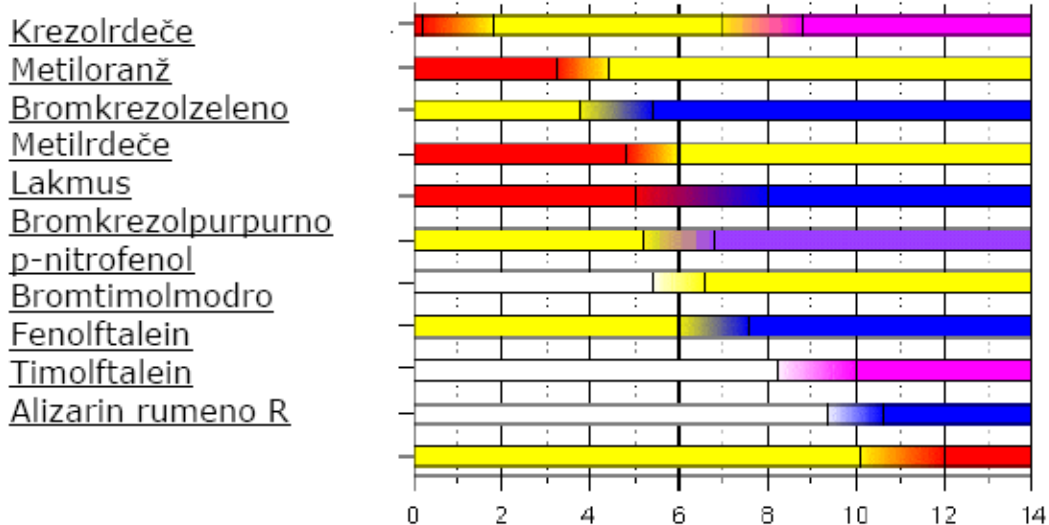
Sklop B

1. Približno 50 g prsti stehtaj v 250 mL ekenmajerici in dodaj 50 mL deionizirane vode. Zmes mežaj nekaj minut, tako da se večinoma skupki prsti raztope. Nato pusti suspenzijo stati tako dolgo, da se posede vsaj polovica prsti in prefiltriraj. Nato nalij 1 mL filtrata v epruveto in dodaj 10 kapljic bromtimol modrega. V drugo epruveto prav tako nalij 1 mL filtrata in napravi pH test s litmusovo raztopino. Za referenco dodaj indikator tudi destilirani vodi. Na koncu napravi pH

test ze s pH listi i. Dobljene rezultate primerjaj na barvni skali.
Preostanek filtrata shrani za sklop C in D.

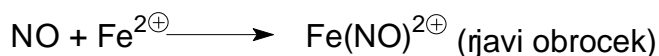
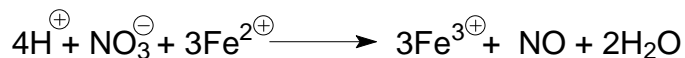
Razdelitev tal glede na pH vrednost (po Stepan i u)

alkalna (bazi na)	7.3 - 8.0
nevtralna	6.6 - 7.2
zmerno kisl	5.6 - 6.5
kisl	4.6 - 5.5
mo no kisl	< 4.5



Sklop C

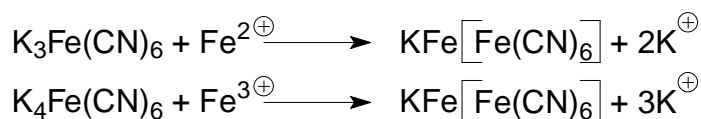
1. Napravi raztopino umetnega gnojila, tako da raztopiš 0.1g gnojila v 100 mL deion. vode. Nato v epruveto odpipetiraj 2 mL pripravljene raztopine, dodaj kapljico po kapljico 3M H₂SO₄ dokler raztopina ne postane kisl (kislost preveriz s pH listi em). Nato dodaj 2 mL nasi ene raztopine FeSO₄. Epruveto nagni pod kot 45° in po asi s mikro pipeto dodaj 1 mL konc. H₂SO₄. Raztopine ne mezaj. V primeru pojava slabo rjavega obro ka na medpovrzini vodne raztopine in konc. H₂SO₄, imaz v vzorcu prisotne nitrate.



2. V drugo epruveto odpipetiraj 2 mL filtrata, ki ti je ostal pri sklopu B in ponovi test za prisotnost nitratov, kot si to storil za primer raztopine umetnega gnojila.

Sklop D

1. Prisotnost železovih ionov boz dolo il s pomojo uporabe raztopine kalijevega heksacianoferata (III) ($K_3Fe(CN)_6$) in raztopine kalijevega heksacianoferata (II) ($K_4Fe(CN)_6$). Ob prisotnosti železa v oksidacijskem stanju Fe^{2+} ali Fe^{3+} nastane zelo temno modra raztopina s formulo $KFe[Fe(CN)_6]$. V tej spojini imata železova kationa kot re eno razli na oksidacijska stanja. Uporabi filtrat iz sklopa B in testiraj prisotnost Fe^{2+} oz. Fe^{3+} v tvojem vzorcu.



5. VAJA: Dolo itev organskega ogljika v prsti

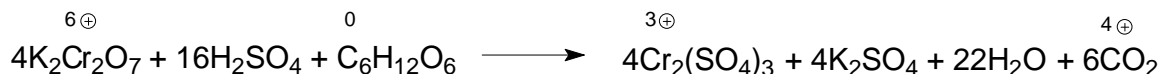
1. **NAMEN:** Dolo itev organskega ogljika v vzorcu tal z metodo mokre oksidacije po Walkleyu in Blacku.
2. **TEORIJA:** Organska snov tal je ve inoma rastlinskega izvora. Talni organizmi v procesu razgradnje in transformacije organskih ostankov porabljajo organsko vezan C kot vir energije in za sintezo biomase. Ve ina organskih ostankov se razgradi v celoti, t.j. mineralizira do ogljikovega dioksida in drugih enostavnih molekul. V procesu razgradnje in transformacije organskih ostankov lahko nastaja tudi stabilnejza oblika organske snovi, t.j. humus. Organsko snov v tleh lahko razdelimo na kemijsko definirane (sladkorji, aminokisljine, maz obe, fenoli, itd.) in nedefinirane snovi. Organsko snov v tleh lahko delimo tudi glede na njeno dostopnost procesom transformacije, razgradnje in mineralizacije. Talno organsko snov lahko tako razdelimo na najmanj dve frakciji, od katerih je ena »inertna«, t.j. v procesu mineralizacije ve inoma neudele0ena, ter druga spremenljiva (razgradljiva). Vsebnost organske snovi oz. C v tleh je rezultat ravnovesja med vnosi C z rastlinskimi ostanki in izgubami C z razgradnjo in mineralizacijo talne organske snovi. Organska snov tal ima klju no vlogo pri pomembnih funkcijah tal, tako z vidika ohranjanja rodovitnosti tal kot tudi z okoljevarstvenega vidika. Na vsebnost organske snovi v tleh vplivajo klimatski (temperatura, vlaga) in talni dejavniki (vsebnost hranil, talni pH, redox potencial, tekstura tal). Na hitrost razgradnje organske snovi pa vpliva vsebnost hranil v tleh, predvsem duzika in razmerje ogljika in duzika v tleh (C/N razmerje).

C/N razmerje

Razmerje med organskim ogljikom (metoda po Walkleyu Blacku) in organskim dužikom (skupnim N, metoda po Kjeldahlu) je merilo za ocenjevanje stopnje razgradnje organske snovi v tleh. Je razmerje C/N zira od 25:1 v sploznem pomeni, da je mikrobiološko delovanje zaradi pomanjkanja N ovirano, ter s tem tudi razgradnja in mineralizacija organske snovi. C/N razmerje ože od 25:1 smatramo kot ugodno za razgradnjo organske snovi. V procesu mineralizacije organske snovi se N sprož a v talno raztopino in na ta na in postane rastlinam dostopen. Dostopni (sprož eni) dužik porabljaajo tudi mikroorganizmi. Z razgradnjo rastlinskih ostankov se sprož a CO₂, C/N razmerje se zato zože (e ni novega vnosa ostankov s zizim razmerjem). Stabilna oblika humusa ima C/N razmerje okoli 10.

Dolo anje organske snovi

Ker je delež ogljika v organski snovi relativno konstanten (55-58 % organske snovi), nam vsebnost skupnega organskega ogljika v tleh služi za izražanje vsebnosti organske snovi v tleh. Določanje skupnega organskega ogljika v tleh (C-org) po slovenskem standardu (SIST ISO 14235) izvajamo po WALKLEY - BLACK-ovi metodi. Metoda temelji na mokri oksidaciji brez zunanjega segrevanja v raztopini dikromata (K₂Cr₂O₇) in žveplove (VI) kisline (H₂SO₄). Določamo porabo oksidacijskega sredstva, na osnovi katere nato izražamo maso C. Za razliko od metode, ki predpisuje zunanje segrevanje (na T=135°C) ali elementno analizo (pomeni suh sežig), po tej metodi ne določimo visoko kondenziranih oblik organskega ogljika (npr. oglje, grafit, premog), kakor tudi ne mineralnih oblik (karbonatov), saj je temperatura, ki se razvije kot posledica eksotermnega raztapljanja dikromata v žveplovi (VI) kislini, max. 120°C, kar pa je zadostna temperatura za oksidacijo aktivne oblike organskega C. Pri mokri oksidaciji kalijev dikromat v žvepleno kislino mediju oksidira ogljik iz organskih spojin v tleh in ta izhaja kot CO₂. Pri tem se Cr v kalijevem dikromatu reducira iz Cr⁶⁺ v Cr³⁺. Preostalo količino šestvalentnega kroma (Cr⁶⁺) titriramo z Mohrovo soljo (feroamonijevim sulfatom). Potek oksidacije in redukcije prikazuje ena od naslednjih:



Ker se prehod iz oranžne (Cr⁶⁺) v zeleno (Cr³⁺) barvo ne da natančno določiti, določimo ekvivalentno točko s pomočjo indikatorja difenilamina. Da preprečimo vpliv sistema Fe²⁺/Fe³⁺ (v feroamonijevem sulfatu) na indikator, dodamo fosforjevo(v) kislino in NaF, ki se veže na železo v kompleks. Pred titracijo je raztopina rjavkaste barve, ki jo povzročajo

oranžni Cr^{6+} ioni, zeleni Cr^{3+} ioni in modrovijoli ni difenilbenzidin. Med titracijo preide raztopina v motno modro bravo, ki jo povzroča samo zelena Cr^{3+} ioni, saj so se vsi Cr^{6+} ioni reducirali v Cr^{3+} ione. Konec titracije zabeleži prva prebitna kapljica Fe^{2+} , ki reducira modrovijoli ni difenilbenzidin v brezbarvni difenilamin in pokazuje se preskok v zeleno obarvanje zaradi Cr^{3+} ionov.

3. **DELO:** v 200 mL bučko zatehtamo 2g vzorca prsti in dodamo 10 mL 0.16M razt. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ter rahlo premežamo. Nato izredno previdno dodamo 20 mL H_2SO_4 (4x5mL) in krožno mežamo cca. 3 . 5 min. Pri tem pazimo, da nam na stenah bučke ne ostajajo delci prsti, ki bi tako ne bili v stiku z reakcijsko mežanico. Reakcijsko mežanico pustimo stati 30 min in po tem doponimo do oznake 200 mL z deion. vodo. Odpipetiramo 20 mL zmesi v 100 mL ekenmajerico, dodamo 10 kapljic H_3PO_4 , 0.2g NaF in 3 kapljice indikatorja difenilamina. Zmes premežamo in titriramo z $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ feroamonijevim sulfatom do preskoka barve v smaragdno zeleno. Vzoredno naredimo tudi titracijo s *slepim vzorcem*, (brez prsti).

IZRA UN:

Temelji na dveh predpostavkah:

- 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reagira z 1,5 mola C
- S to metodo oksidiramo le 77% C v organski snovi

$$\%C = \frac{10,5 \cdot (1-A/B) \cdot f}{m_v}$$

$$f = 12 \cdot \frac{100}{4000} \cdot 0,77 \cdot \text{zatehta v gramih}$$

$f = 12 \times 100/4000 \times 0,77 \times \text{zatehta v g}$ (zračno sušenega vzorca)

A . volumen $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porabljenega pri titraciji za talni vzorec

B . volumen $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porabljenega pri titraciji za slepi vzorec

f . faktor, ki je odvisen od zatehte talnega vzorca

12/4000 . ekvivalentna teža ogljika

m_v . masa vzorca predhodno sušenega 30min pri $T = 105^\circ\text{C}$

77% - procent organskega ogljika ki ga določimo s to metodo po WALKLEY . BLACKu

6. VAJA: Identifikacija policikli nih aromatskih ogljikovodikov (PAH) v prsti s TLC metodo

1. NAMEN: Določiti prisotnost PAH v zemljinem vzorcu
2. TEORIJA: Policikli ni aromatski ogljikovodiki (PAH) so organske spojine sestavljene iz dveh ali več benzenskih obročev. Nastajajo pri nepopolnem gorenju (pomankanje zraka), kjer je v razmerju gorivo . zrak prisotnost zraka premajhna. Naravno jih najdemo v nafti, premogu in katranu. PAH-i poleg okoljskega onesnaženja nastajajo tudi med obdelavo živil pri visokih temperaturah z odsotnostjo kisika, predvsem pri razgradnji maščob in pri nekaterih tradicionalnih postopkih dimljenja živil. Nekateri PAH-i so genotoksični, karcinogeni, toksični in bioakumulativni pri kronični izpostavljenosti. Dokazano je, da so nekateri, kot je benzo(a)piren povzročitelji raka pri ljudeh. Zato škodljivi učinek mešanice PAH-ov ocenjujemo preko koncentracije benzo(a)pirena, kot indikatorja izpostavljenosti PAH-om. Tudi za PAH-e velja (kot za večino kemijskih kontaminantov), da je škodljivost delovanja na zdravje ljudi odvisna od doze, trajanja izpostavljenosti, na kakšen način in smo jim izpostavljeni, posameznikovih navad ali se so v kombinaciji z drugimi kemikalijami.

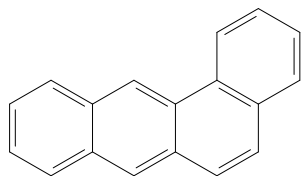
Kako in na kakšen način smo izpostavljeni PAH-om?

PAH-e najdemo v našem okolju, lahko na delovnem mestu in doma:

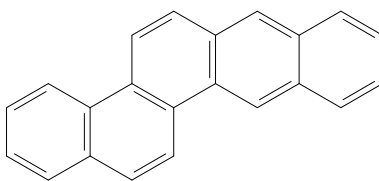
- preko vdihanega zraka, ki vsebuje PAH-e (delavci v premogovnikih, asfaltnih bazah, sečnicah odpadkov, tudi v proizvodnji živil/prekajevalnice, kuhanje...)
- kadilci in pasivni kadilci z vdihavanjem cigaretnega dima
- pri kurjenju s fosilnimi gorivi (les, premog), zažiganju kmetijskih površin
- preko izpušnih plinov v prometu
- z zauživanjem hrane (jedi z žara, toplotno procesirana živila . dimljenje, sušenje, pečenje...)

Dojeni otroci so lahko izpostavljeni PAH-om preko materinega mleka. PAH-i so namreč lipofilni, največ jih najdemo v maščobah.

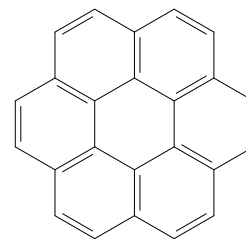
Njihova strupenost je odvisna od njihove strukture, pri čemer se izomeri (enaka formula a druga struktura) lahko med seboj zelo razlikujejo, od popolnoma neškodljivih, do zelo strupenih. Nekaj PAH-ov, ki so znani po svoji strupenosti in škodljivosti, so: benz(a)antracen, benz(a)križen , benzo(a)piren, koronen, antracen, ovalenol Za vse pa je znano, da ne vsebujejo nobenih heteroatomov, le ogljik in vodik.



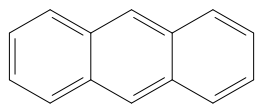
benz(a)antracen



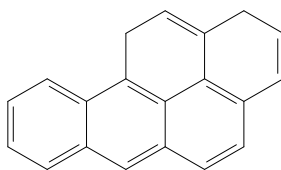
benz(b)krizen



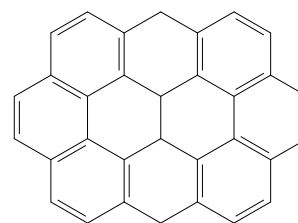
koronen



antracen



benzo(a)piren



ovalen

Ekstrakcija je metoda za loevanje organskih substance iz raztopine ali iz trdne zmesi. Glede nato loimo sistem trdno-teko e oz sistem teko e-teko e. Oba sistema temeljita na dejstvu, da imajo organske substance vejo afiniteto in so boljše topne v organskih topilih (like dissolve like). V primeru sistema trdno-teko e imamo nazooeljeno organsko substance kot eno izmed substanc ki tvorijo trdno zmes. Izbrati moramo organsko topilo, ki raztoplja le nazooorgansko substance. Obi ajno uporabljamo za ta sistem ekstrakcije posebno aparaturo, Soxhletov aparat (slika 1). Nazoo trdno zmes damo v t.i. nastavek za ekstrakcijo, katerega zgoraj poveoemo z vodnim hladilnikom, spodaj pa z buko v katero nalijemo organsko topilo. Bu ko segrevamo, hlapi organskega topila uhajajo po stranski stekleni cevki ekstrakcijskega nastavka v vodni hladilnik kjer kondenzirajo in kondenzat kaplja v ekstrakcijski nastavek kjer imamo trdno zmes. Sedaj organsko topilo raztoplja organske substance in ko se nivo nakapljanega topila dvigne do kolena steklene cevke za odtok iz ekstrakcijskega nastavka, ste e topilo nazaj v buko in postopek se ponovi.

Splozen princip na katerem temelji kromatografija je porazdelitev komponent mezanice med dvema fazama, med stacionarno in mobilno fazo. Tako lahko reemo kromatografiji metoda za loevanje komponent mezanice, ki se loijo na podlagi razli ne tendence slednjih do potovanja skozi stacionarno fazo pod vplivom mobilne faze. Zraven stacionarne in

mobilne faze, potrebujemo pri nekaterih tipih kromatografije tudi nosilec, na katerih je nanezena stacionarna faza. Glede na agregatna stanja stacionarne in mobilne faze, poznamo:

TANKOPLASTNA KROMATOGRAFIJA (THIN LAYER CROMATOGRAPHY oz. TLC) je tip adsorpcijske kromatografije, kjer gre za ločevanje substanc na tanki plasti adsorbanta. Tanka plast (pribl. 0,2mm) adsorbanta (SiO_2 ali Al_2O_3) je nanezena na steklen ali aluminjast nosilec. Približno 2 cm od spodnjega roba TLC nosilca nanese mešanico substanc, ki jih želimo ločiti, kot majhno pakco. Stekleni nosilec nato prenesemo v valj, kjer imamo mobilno fazo. Ko se za ne mobilna faza dvigati po nosilcu se skupaj z njo dvigujejo tudi posamezne substance nase mešanice, do razlikih razdalj od začetne pakce, kar je pa odvisno od stopnje adsorpcije posamezne komponente. Relativno adsorpcijo posamezne komponente izrazimo kot retenzijski faktor, R_f , ki podaja kvocient med dolžino poti komponente in dolžino poti mobilne faze.

$R_f = \text{dolžina poti komponente} / \text{dolžina poti mobilne faze}$

3. DELO: V 250 mL bučko z obrusom nalij 100 mL diklorometana. Bučko postavi v grelno kaloto in jo opremi s Soxhlet ekstrakcijskim aparatom ter vodnim hladilnikom. Vzorec prsti (10 g) damo v t.i. celulozni nastavek katerega namestimo v telo Soxhlet aparata (slika 5). Soxhlet aparat nato zgoraj povežemo z vodnim hladilnikom, spodaj pa z bučko v katero smo nalili organsko topilo. Bučko segrevamo, hlapi organskega topila uhajajo po stranski stekleni cevki ekstrakcijskega nastavka v vodni hladilnik kjer kondenzirajo in kondenzat kaplja nazaj v ekstrakcijski nastavek kjer imamo trdno zmes. Sedaj organsko topilo raztaplja organske substance in ko se nivo nakapljanega topila dvigne do kolena steklene cevke za odtok iz ekstrakcijskega nastavka, ste e topilo nazaj v bučko in postopek se ponovi. Vzorec prsti ekstrahiraj med 45 min in 1h (oz. 6-8 polnitev Soxhletovega rezervarja). Nato z rotavaporjem odparimo polovico organskega topila in preostanek analiziramo s tankoplastno kromatografijo (thin layer chromatography-TLC). Preostanek topila nato nanesez (3x, po akaj da se prvi nanos posuzi) s kapilaro na adsorbant steklenega nosilca, na katerega si predhodno zelo narahlo zarisala rto s svinnikom 2 cm od roba (plasti adsorbanta se ne dotikaj s prsti). V manjši 100 mL valj nalij pripravljeno mobilno fazo in sicer slab cm. Mobilna faza za ne dvigati po adsorbantu. Po akaj da se mobilna faza dvigne cca. 5-10 cm oz. 30 min, kromatogram izvzami iz valja in posuzi. Glede nato, da so PAH UV občutljive organske spojine, bomo kromatogram pogledali pod 254 nm UV svetilko, kjer bomo videli na neki razdalji od tvoje prej zarisane rto pakco. Pakca predstavlja eno PAH spojino, ki ima značilno obarvanje (roza, modro, rumeno). Pakco obkroži s svinnikom in izračunaj retenzijski faktor, R_f .

7. VAJA: Vzor enje

1. **NAMEN:** Namen vaje je spoznati pravilen način in odvzema vzor ne vode in uporabe hitrih testov za analizo na terenu
2. **TEORIJA:** Za pravilnost analize vode moramo zajeti vzorec, ki predstavlja kakovostno povpreje vode, ki jo nameravamo analizirati. Način odvzema vzorcev je za analizo pomembna komponenta in lahko močno vpliva na rezultat. Vzorec imo lahko ročno ali avtomatsko. Pri ročnem vzor enju zajamemo trenutni vzorec. To je vzorec, ki predstavlja kakovostno stanje vode v določenem času. Zaradi tega moramo pri podajanju rezultatov analize podati tudi čas zajetja vzorca. Tako lahko vzorec imo vode, katerih kakovost se s časom le malo spreminja, oziroma se spreminja po smeri (vodotoki). Vzorec zajamemo iz glavnega toka vode v isto posodo. Le tako vzorec ne bo vseboval različnih primesi, ki znižujejo natančnost rezultata. Pogosto se kakovost odpadnih vod spreminja relativno hitro (iztoki iz industrijskih obratov ipd). Pri trenutnem vzor enju bi prišlo do velikih kakovostnih razlik odvisno od časa zajetja vzorca. Zato pogosto zajemamo povprečni 24-urni vzorec. Za takšno vzor enje danes uporabljamo avtomatske vzor evalnike. Avtomatski vzor evalnik nam omogoča časovno in pretočno proporcionalno zajemanje vzorca v pravih razmakih preko celotnega izbranega časa vzor enja. Najpogosteje je ta čas 24 ur, saj se kakovost vzorca spreminja preko posameznega dne zaradi delovnega procesa, ponavlja pa se ponavadi vsak delovni dan. Zato je kakovost povprečnih 24-urnih vzorcev med seboj primerljiva.

Čas od odvzema vzorca do analize mora biti čim krajši. Priporočamo se analiza takoj po odvzemu, v skrajnem primeru najkasneje po 24 urah. Idealno bi bilo, da bi analizo izvedli na kraju samem, kar pa navadno ni izvedljivo. Da čim bolj zavremo razkroj, hranimo vzorce v hladilniku, prevažamo jih pa v hladilnih torbah. Če analiza v 24 urah ni mogoča, vzorec konzerviramo z nakisanjem vzorca s koncentrirano klorovodno kislino do pH vrednosti 1.

Za analizo vode na terenu lahko uporabljamo hitre teste za analizo vod. V ta namen so v posameznih kompletih reagenti in potrebš čine za celotno analizo. Primerni so za analizo na terenu in jih uporabljamo na različnih področjih ne le za analizo vode, temveč tudi za analizo prsti in druge namene. Poznamo več različnih proizvajalcev hitrih testov, ki temeljijo na dveh tehnikah določanja koncentracij snovi v vodi: titrimetrični in kolorimetrični. Pri titrimetričnih doložitvah opazujemo barvno spremembo ob dodajanju reagenta po kapljicah. Koncentracijo določenih ionov ugotovimo po ztevilu uporabljenih kapljic reagenta. Pri kolorimetričnih doložitvah dodamo enega ali več reagentov, ki s snovjo, ki jo določamo, reagirajo tako, da nastane obarvana raztopina. Intenziteto razvite barve

primerjamo z barvnimi standardi na barvni skali in odčitamo koncentracijo komponente v vzorcu.

3. DELO: Vzorec vode izvedemo na terenu v bližnji okolici. Vzorec vode zajamemo na sredini toka (potoka, reke,..) s čisto vzorčno posodo, ter zabeležimo vse podatke, kot so:

- Datum in čas vzorčenja
- Temperature okolice in opis vremena
- Opis odvzetega vzorca
- Odzemno mesto
- Opis reke potoka in struge