

FIZYCZNE I CHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI WODY

WSTĘP

I. STRUKTURA ORAZ PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE WODY

II. WODA W PRZYRODZIE

- Wody różnego rodzaju pokrywają prawie $\frac{3}{4}$ powierzchni naszego globu, z czego 97% stanowią morza i oceany, około 2% wody lodowcowe, a resztę wody głębinowe, jeziora i rzeki oraz woda w atmosferze. Woda znajduje się w stałym obiegu: ziemia – atmosfera – ziemia.
- Wody naturalne występujące w przyrodzie dzielimy na 3 rodzaje:
 - 1) opadowe (tworzą się z wody odparowanej w górnych warstwach atmosfery i spadają z powrotem na ziemię w postaci deszczu, śniegu, gradu; zawierają liczne substancje rozpuszczone (np. tlen, azot, dwutlenek węgla) i nierozpuszczone (m.in. pyły, sadze, mikroorganizmy, pyłki roślinne),
 - 2) powierzchniowe (występujące na powierzchni ziemi w postaci wód słodkich lub słonych),
 - 3) podziemne (zaskórne, gruntowe, wgłębne).
- W przyrodzie woda nigdy nie występuje w stanie czystym. Zawsze jest w większym lub mniejszym stopniu zanieczyszczona, co wynika ze znacznej rozpuszczalności w wodzie różnych substancji stałych, ciekłych i gazowych. Często stopień zanieczyszczenia wód naturalnych powoduje, że nie nadają się one do użytku w stanie surowym, w związku z czym wymagają odpowiedniego uzdatniania. Polega ono na usuwaniu z wody niepożądanych składników (szkodliwych i występujących w nadmiernych ilościach) oraz na dodawaniu do wody pewnych substancji poprawiających jej jakość. Tym celom służą różne zabiegi mechaniczne, fizyczne i chemiczne (m.in. stosowanie krat, sit, osadników czy filtrów oraz procesy koagulacji, odżelazianie, odmanganianie, odkrzemianie, odolejanie, zmiękczenie i odsalanie wody, odgazowanie wody, dezynfekcja wody).
- **Zanieczyszczenia wód** naturalnych można podzielić ogólnie na:
 - fizyczne,
 - chemiczne,
 - bakteriologiczne.Osobny rodzaj stanowią zanieczyszczenia substancjami radioaktywnymi.

- **Klasy czystości wód:** I (najwyższa), II i III. Wody pozaklasowe.
- **Przeznaczenie wody:**
 - A – woda przeznaczona do picia i potrzeb gospodarczych
 - B – woda przemysłowa (woda stosowana dla celów energetycznych, woda technologiczna, woda chłodnicza)
- Za dobrą wodę do picia uważa się taką wodę, która odpowiada podstawowym wymaganiom sanitarno-epidemiologicznym, streszczonym w następujących punktach:
 - a) woda powinna być klarowna, bezbarwna, bezwonna i orzeźwiająca w smaku,
 - b) nie powinna zawierać bakterii chorobotwórczych, pasożytów zwierzęcych oraz ich larw i jaj ani związków trujących, nadmiernych ilości związków wapnia, magnez, żelaza i manganu,
 - c) nie może zawierać składników lub domieszek szkodliwych dla zdrowia i ujemnie wpływających na jej walory smakowe,
 - d) musi być stale chroniona i zabezpieczana przed zanieczyszczeniem,
 - e) woda przeznaczona do picia powinna zawierać w odpowiedniej ilości te składniki, które są dla organizmu ludzkiego potrzebne, a których woda jest głównym źródłem (np. jod, fluor).

Szczegółowe warunki organoleptyczne i fizyczno-chemiczne, którym powinna odpowiadać woda do picia i potrzeb gospodarczych określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 19 listopada 2002 r.

- O przydatności wody do danego celu sędzi się na podstawie oceny rodzaju i stężenia zawartych w niej substancji. Badania wody mają charakter fizyczno-chemiczny oraz biologiczny. Zakres badań natomiast zależy od przeznaczenia wody. Ponadto, badając wodę zupełnie nieznaną określa się wszystkie jej składniki, mogące mieć wpływ na jej jakość, natomiast w badaniach kontrolnych w znanej wodzie oznacza się tylko te składniki, które mogą ulec zmianom.
- W praktyce sanitarno-higienicznej rozróżnia się następujące zakresy badania fizyko-chemicznego:

BADANIE SANITARNE SKRÓCONE – ma na celu ustalenie czy woda nie wykazuje cech zanieczyszczenia pod względem fizycznym (temperatura, mętność, barwa, zapach) i chemicznym (pH, amoniak, azotany (V), azotany (III), chlorki, mangan, żelazo ogólne, zasadowość, utlenialność, twardość ogólną i niewęglanową).

BADANIE SANITARNE ROZSZERZONE – ma na celu ustalenie przydatności wody do picia i potrzeb niektórych przemysłów, obejmuje wszystkie analizy wykonywane w badaniu sanitarnym skróconym plus oznaczenie suchej pozostałości, *pozostałości po prażeniu* oraz siarczanów (VI).

BADANIE SANITARNE PEŁNE – ma na celu określenie ogólnego składu fizyczno-chemicznego wody i ustalenie jej przydatności do celów wodociągowych. Obejmują badanie rozszerzone oraz dodatkowe oznaczenia (fluor, siarkowodór, wolny i agresywny dwutlenek węgla, sód, potas, cynk, miedź, glin, arsen, selen, chrom, kadm, ołów, cyjanki, fosforany, rozpuszczony tlen, ChZT, BZT, azot albuminowy, substancje powierzchniowo czynne,

substancje z wyciągu chloroformowego, fenol, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, poziom radioaktywności).

III. WSKAŹNIKI JAKOŚCI WODY

1. Barwa

Barwa jest właściwością optyczną wody, polegającą na pochłanianiu części widma promieniowania widzialnego przez substancje rozpuszczone, koloidalne oraz cząstki zawiesin obecne w wodzie lub ściekach.

- Barwa może być spowodowana przez wiele czynników, takich jak:
 - a) rodzaj roślinności i produkty jej rozkładu,
 - b) związki humusowe,
 - c) plankton,
 - d) jony metali (np. żelaza, manganu),
 - e) dopływ ścieków z zakładów przemysłowych (np. farbiarni, galwanizerni, zakładów papierniczo-celulozowych itp.).
- Wody naturalne mają barwę **żółtozieloną (barwa naturalna)**. Barwa wód wypływających z terenów bagnistych, leśnych czy torfowisk, bogatych w związki humusowe, jest **żółto-brązowa**.

Barwa rzeczywista wody to barwa wody klarownej po usunięciu mętności.

Barwa pozorna wody jest wywołana przez zawiesiny i substancje rozpuszczone w wodzie.

Barwa specyficzna to barwa niektórych wód odbiegająca od naturalnej i wywołana zanieczyszczeniem przez niektóre ścieki przemysłowe.

- **Jednostka barwy**

Zabarwienie, jakie w 1 dm^3 wody destylowanej wywoła 1 mg platyny rozpuszczonej w postaci heksachloroplatynianu IV potasu /chloroplatynianu potasu/ (K_2PtCl_6) z dodatkiem $0,5\text{ mg}$ kobaltu w postaci chlorku kobaltu II ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

2. Mętność

Mętność jest to właściwość optyczna, polegająca na rozproszeniu i adsorbowaniu części widma promieniowania widzialnego przez cząstki stale obecne w wodzie lub ściekach.

- Mętność mogą powodować:
 - ✓ wytrącające się związki żelaza, manganu i glinu,
 - ✓ kwasy humusowe,

- ✓ plankton,
- ✓ cząstki skał i gleb,
- ✓ osady denne,
- ✓ zawiesiny odprowadzane do wód ze ściekami,
- ✓ nadmiar koagulantów.

Wody mętne nie nadają się do picia i potrzeb gospodarczych.

- **Jednostka porównawcza mętności**

Mętność, jaką wywołuje 1 mg krzemionki, w postaci zawiesiny wzorcowej, dodany do 1 dm³ wody destylowanej.

Dopuszczalna mętność wody do picia wynosi 5 mg/dm³. Dla śródlądowych wód powierzchniowych dopuszczalne stężenie cząstek zawiesin wynosi: w klasie I – 20 mg/dm³, w klasie II – 30 mg/dm³, a w III – 50 mg/dm³.

- W przypadku głębokich zbiorników wodnych, gdzie od intensywności naświetlania zależą procesy w niej zachodzące, zamiast pomiaru mętności dokonuje się pomiaru przezroczystości wody.

Przezroczystość [odwrotność mętności] jest to właściwość optyczna, polegająca na przepuszczaniu światła, oznaczana jako wysokość słupa wody lub ścieków w cm, przez który można odczytać druk wzorcowy lub podziałkę na płytce wzorcowej.

3. Napięcie powierzchniowe

Woda charakteryzuje się dużym napięciem powierzchniowym, co odgrywa ważną rolę w poruszaniu się owadów i organizmów po powierzchni wody. Woda w kapilarach wznosi się lub przepływa przez materiały porowate, czego przykładem jest ruch wody w glebie i adhezja (przyleganie). Niektóre substancje, gromadząc się na powierzchni wody, zmniejszają jej napięcie powierzchniowe. Substancje o takich właściwościach nazywamy **powierzchniowo czynnymi**. Należą do nich środki myjące i piorące, białko, związki humusowe i inne.

4. Konduktancja

Konduktancję roztworów elektrolitów (zwaną też konduktancją elektrolityczną lub przewodnością elektrolityczną) G, definiuje się jako odwrotność rezystancji R.

$$G = \frac{1}{R}$$

- Jednostką konduktancji jest *simens* (S). 1S = 1Ω⁻¹.

O wartości konduktancji danego roztworu decyduje liczba wolnych kationów i anionów obecnych w tym roztworze.

Konduktywność elektrolityczna χ (przewodność właściwa elektrolitu) definiowana jest jako odwrotność rezystancji właściwej σ .

$$\chi = \frac{1}{\sigma}$$

- Jednostką konduktywności jest $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ lub $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Woda absolutnie czysta jest słabym przewodnikiem elektrycznym. Jej konduktywność elektrolityczna jest bardzo mała i w temperaturze 18°C wynosi $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Istnieje ścisła zależność między konduktywnością elektrolityczną a zawartością jonów w wodzie. Jony te pochodzą głównie substancji nieorganicznych rozpuszczonych w wodzie, pochłoniętych gazów (CO_2 , SO_2 , NH_3) oraz w mniejszym stopniu z substancji organicznych, które słabo dysocjują. Wynik pomiaru konduktancji wody jest więc miarą zawartości rozpuszczalnych nieorganicznych substancji naturalnych i nieorganicznych zanieczyszczeń.

Dopuszczalna konduktywność elektrolityczna wody do picia wynosi $2500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5. Zapach

- Zapach wody jest powodowany obecnością niej:
 - ✓ gazów (np. siarkowodoru),
 - ✓ produktów rozkładu ciał organicznych (zwierzęcych i roślinnych), mikroorganizmów i organizmów wodnych (np. ryb, roślin wodnych),
 - ✓ niektórych substancji organicznych i nieorganicznych wprowadzanych do wody razem ze ściekami.

Zapach wody pitnej zależy w dużym stopniu od technologii jej uzdatniania, np. woda po chlorowaniu ma charakterystyczny zapach chloru.

TAB. 1. CHARAKTERYSTYKA ZAPACHÓW

Grupa zapachów	Symbol	Pochodzenie	Rodzaj zapachu
Roślinny	R	Obecność substancji organicznych nie będących w stanie rozkładu	np. kwiatowy, trawiasty, aromatyczny, ziemisty
Gnilny	G	Obecność substancji organicznych w stanie rozkładu gnilnego	np. siarkowodoru, stęchły, feralny, pleśni
Specyficzny	S	Obecność substancji nie występujących normalnie w wodach naturalnych	np. nafty, smoły, benzyny, fenolu, chloru

TAB. 2. SKALA INTENSYWNOŚCI ZAPACHÓW

Intensywność	Wyczuwalność zapachu	Określenie zapachu
0	brak zapachu	-
1	zapach bardzo słaby	trudno wyczuwalny
2	zapach słaby	wyczuwalny
3	zapach wyraźny	dyskwalifikuje wodę do picia
4	zapach silny	dyskwalifikuje wodę do picia i potrzeb gospodarczych
5	zapach bardzo silny	dyskwalifikuje całkowicie użytkowanie wody

Zapach można oznaczać na zimno - z (20°C) lub na gorąco - g (w temperaturze około 60°C).

Zapach gnilny świadczy o zanieczyszczeniu wody i nawet woda z 1G (o bardzo słabym zapachu gnilnym oznaczanym na zimno) nie nadaje się do picia. **Woda czerpana z wodociągów** może zaliczać się tylko do grupy zapachów roślinnych i nie może przekraczać 3-ego stopnia w skali intensywności zapachu. Dla wód powierzchniowych dopuszczalne normy dla zapachów wynoszą: klasa czystości I – 3R, klasa II – naturalny, klasa czystości III – najwyżej słabo specyficzny. Woda używana w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym musi być bezwonna (intensywność 0).

6. Odczyn (pH)

Odczyn roztworów wodnych można liczbowo przedstawiać za pomocą stężenia jonów wodorowych.

Cząsteczka wody dysocjuje zgodnie z równaniem:



Stan równowagi można przedstawić za pomocą wzoru:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

K – stała dysocjacji wody.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ – stężenie jonów hydroniowych

$[\text{OH}^-]$ – stężenie jonów wodorotlenkowych

$[\text{H}_2\text{O}]$ – stężenie wody

Stopień dysocjacji wody chemicznie czystej wynosi $1,628 \cdot 10^{-9}$. Oznacza to, że na 614,25 milionów cząsteczek wody tylko jedna ulega dysocjacji.

Iloczyn jonowy wody w temperaturze 24°C wynosi:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \frac{1}{10^{14}} = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol} / \text{dm}^3)^2$$

Stężenie jonów wodorowych H^+ (w rzeczywistości hydroniowych H_3O^+) i jonów wodorotlenkowych OH^- w chemicznie czystej wodzie jest jednakowe i wynosi:

$$[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Ponieważ $pH = -\log [H^+]$ to powyższa wartość odpowiada na skali wartości **pH = 7**. Oznacza to, że jej odczyn takiej wody jest **obojętny**. Zmiana pH na mniejsze od 7 oznacza zmianę odczynu na **kwaśny**, zaś $pH > 7$ wskazuje na odczyn **zasadowy**.

- Odczyn wód naturalnych waha się w granicach pH 4-9 i zależy od wielu czynników:
 - zawartości węglanów, wodorowęglanów i dwutlenku węgla (wody węglanowe są zasadowe, ubogie w węglany – kwaśne);
 - charakteru podłoża glebowego, które może zawierać związki o charakterze kwaśnym lub zasadowym;
 - zanieczyszczeń ściekami;
 - opadów atmosferycznych, które mogą powodować wzrost ilości słabych i mocnych kwasów w wodach.

Woda deszczowa ma odczyn kwaśny (pH około 5,7) spowodowany obecnością w atmosferze gazów, które rozpuszczają się do kwasów: H_2SO_4 , H_2SO_3 , HNO_3 , HNO_2 .

Kwaśne deszcze spotykane głównie na terenach silnie uprzemysłowionych zawierają dodatkowo tlenek siarki (IV), siarkowodór, tlenki azotu.

Dopuszczalne wartości pH wynoszą w wodzie do picia 6,5-8,5, w wodach powierzchniowych klasy I: 6,5-8,0, klasy II: 6,5-9,0 i klasy III: 6,0-9,0.

• Metody oznaczania pH

Najczęściej pH oznacza się 2 metodami:

a) potencjometryczną (elektrometryczną) – polega na pomiarze siły elektromotorycznej zestawionego ogniwa, które składa się z elektrody roboczej (pomiarowej, wskaźnikowej) zanurzonej do badanego roztworu i elektrody pomocniczej (porównawczej).

Urządzenie zwane pH-metrem pozwala na w pełni automatyczny odczyt wartości pH badanego roztworu.

b) kolorymetryczną – polega na porównaniu badanego roztworu, do którego jest dodany odpowiedni wskaźnik, ze skalą wzorców o znanym pH i z tym samym wskaźnikiem. W metodzie tej stosuje się różne wskaźniki, z których każdy charakteryzuje się innym zakresem zmiany barwy.

TAB. 3.

Wskaźnik	Zakres pH	Barwa
Błękit tymolowy	1,2 – 2,8	czerwona → żółta
Błękit bromofenolowy	3,0 – 4,6	żółta → niebieska
Zieleń bromokrezolowa	3,8 – 5,4	żółta → niebieska
Czerwień metylowa	4,6 – 6,0	czerwona → żółta
Błękit bromotymolowy	6,0 – 7,6	żółta → zielona → niebieska
Czerwień krezolowa	7,6 – 8,2	pomarańczowa → czerwona
Błękit tymolowy	8,0 – 9,4	żółta → niebieska
Fenoloftaleina	8,3 – 10,5	bezbarwna → czerwona

Uniwersalny wskaźnik Yamady:

Błękit tymolowy (5,0 mg) + czerwień metylowa (12,5 mg) + błękit bromotymolowy (60,0 mg) + fenoloftaleina (100,0 mg) rozpuścić w 100 ml 95% etanolu i dodać 0,05 M NaOH, aż do wystąpienia barwy zielonej. Skala orientacyjna zmiany barw wskaźnika Yamady:

pH	Barwa
4	czerwona
5	pomarańczowa
6	żółta
7	zielona
8	niebieska
9	indygo
10	fioletowa

7. Zasadowość

Zasadowość jest to zdolność wody do zobojętniania mocnych kwasów mineralnych wobec umownych wskaźników.

- Właściwość tę nadają wodzie obecne w niej **węglany, wodorowęglany i wodorotlenki** oraz występujące w mniejszych stężeniach krzemiany, borany, fosforany, amoniak, zasadowe związki organiczne, sole hydrolizujące z odczynem zasadowym. Różnica pomiędzy zasadowością a twardością ogólną nazywa się zasadowością alkaliczną i spowodowana jest przez kwaśne węglany lub węglany potasowe i sodowe.
- Zasadowość nie ma znaczenia z punktu widzenia sanitarnego, natomiast ma istotne znaczenie przy ocenie wody do celów gospodarczych i przemysłowych. Rozróżnia się zasadowość mineralną i ogólną:

Zasadowość mineralna jest ilościowym wskaźnikiem zawartości jonów wodorotlenkowych i węglanowych, oznaczanym przez miareczkowanie próbki mocnym kwasem do pH = 8,3 wobec fenoloftaleiny lub potencjometrycznie.

Zasadowość ogólna jest ilościowym wskaźnikiem zawartości jonów węglanowych, wodorowęglanowych, wodorotlenkowych i innych anionów pochodzących z dysocjacji soli słabych kwasów i mocnych zasad, oznaczanym przez miareczkowanie próbki mocnym kwasem do pH = 4,5, wobec oranżu metylowego lub potencjometrycznie.

8. Kwasowość

Kwasowość wody to zdolność wody do zobojętniania dodawanych do niej mocnych zasad wobec umownych wskaźników.

- Kwasowość wody może być wywołana obecnością: rozpuszczonego dwutlenku węgla, słabych kwasów organicznych (kwasów humusowych), soli, które ulegają w wodzie

hydrolizie niektórych odczynem kwasowym (np. soli żelaza lub glinu), substancji dodawanych w procesie uzdatniania wody, a także zanieczyszczeń ściekowych.

Rozróżnia się kwasowość mineralną i ogólną:

Kwasowość mineralna jest to ilościowy wskaźnik zawartości mocnych kwasów, oznaczany przez miareczkowanie próbki mocną zasadą do $\text{pH} = 4,5$ wobec oranżu metylowego lub potencjometrycznie.

Kwasowość ogólna jest ilościowym wskaźnikiem zawartości mocnych kwasów i soli mocnych kwasów i słabych zasad, oznaczanym przez miareczkowanie próbki mocną zasadą do $\text{pH} = 8,3$, wobec fenoloftaleiny lub potencjometrycznie.

- Wody naturalne w zależności od swego odczynu, mogą jednocześnie wykazywać zasadowość i kwasowość (rys poniżej). Dotyczy to głównie wód o wysokiej twardości węglanowej i dużym stężeniu CO_2 . Kwasowość tych wód powodowana jest wyłącznie przez kwas węglowy. Kwasowość wody do picia ma znaczenie bezpośrednie w przypadkach kwasowości wywołanej przez kwasy mineralne lub produkty hydrolizy soli (i taka kwasowość w wodzie do picia nie jest dopuszczalna) lub znaczenie pośrednie, gdyż zawarte w wodzie kwasy mogą rozpuszczać metale szkodliwe dla zdrowia i nadawać wodzie cechy niepożądane (np. rozpuszczają rury żelazne, zbiorniki). Z tych też powodów kwasowość nie jest pożądana w wodach do celów przemysłowych (powoduje korozję rur, zbiorników i innych urządzeń).

Rys. 1. Zakres występowania kwasowości i zasadowości w wodach naturalnych w zależności od pH

