

**Procedura pobierania próbek wód wysiękowych i oznaczenia w nich fosforanów ( $\text{PO}_4^{3-}$ )  
w zakresie 0,21 – 26,32  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ .**

---

**Opracował:**  
**Żaneta Kłostowska**  
**Beata Szymczycha**  
**Zakład Chemii i Biochemii Morza**  
**Instytut Oceanologii PAN**

---

## Spis treści

Wstęp.....	3
Zakres stosowania metody .....	3
Zasada metody.....	5
Określenia.....	5
Substancje i czynniki interferujące .....	5
Błędy analityczne .....	6
Aparatura i przyrządy.....	6
Odczynniki i roztwory.....	77
Ślepa próbka .....	77
Krzywa wzorcowa .....	8
Próbki środowiskowe .....	8
Pobranie próbki wód wysiękowych.....	88
Przygotowanie próbki do badań .....	9
Wykonanie oznaczenia .....	9
Kalibracja spektrofotometru .....	9
Procedura analityczna.....	10
Obliczenia.....	10
Obliczenia rozcieńczeń do krzywej wzorcowej .....	10
Obliczanie wyniku oznaczenia .....	11
Przekształcenie wzoru .....	11
Wyniki.....	12
Błąd względny .....	12
Względne odchylenie standardowe .....	12
Odtwarzalność oznaczeń .....	13
Błąd bezwzględny.....	13
Precyzja metody .....	13
Czułość metody .....	13

## Wstęp

---

W wodzie morskiej fosfor występuje w czterech formach: rozpuszczonej nieorganicznej, rozpuszczonej organicznej, zawieszona organicznej oraz zawieszona nieorganicznej. Fosfor do środowiska morskiego dostarczany jest zarówno ze źródeł zewnętrznych takich jak źródła punktowe i spływ powierzchniowy oraz wewnętrznych w wyniku mineralizacji i hydrolizy związków organicznych. Główne źródła fosforu dla środowiska morskiego to nieoczyszczone ścieki przemysłowe i komunalne, nawozy sztuczne dostarczane wraz z spływem powierzchniowym i dopływem wód podziemnych, wietrzenie skał i erozja gleby oraz strumień powrotny z osadu morskiego.

W środowisku morskim fosfor jest jednym z pierwiastków limitującym produkcję pierwotną. Niskie stężenia fosforu lub jego brak powodują obniżenie lub zatrzymanie produktywności, natomiast już niewielki wzrost powoduje wzmożony zakwit fitoplanktonu. Istotnym czynnikiem kontrolującym specjację fosforu w środowisku morskim jest stężenie tlenu. W strefie przydennej, gdzie często obserwowane jest niskie stężenie tlenu lub warunki beztlenowe, stężenie fosforanów wzrasta (do kilkudziesięciu  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) w wyniku redukcji żelaza i manganu natomiast w warunkach tlenowych dochodzi do wypadania wymienionych wyżej pierwiastków z fosforanami i odkładaniu się w osadzie dennym.

Mało poznanym dotąd źródłem fosforu dla środowiska morskiego jest dopływ wód podziemnych. Podczas dopływu wód podziemnych do środowiska morskiego dochodzi do mieszania się wody podziemnej z wodą morską w osadzie dennym. Powstała w wyniku mieszania woda to woda wysiękowa, która w określonych warunkach wydostaje się z osadu i może być źródłem wielu substancji chemicznych w tym fosforanów dla środowiska morskiego. Woda ta ma skład różny zarówno od wody gruntowej jak i morskiej i z tego powodu przygotowano metodykę dedykowaną do oznaczenia fosforanów w tej właśnie wodzie, z szczególnym uwzględnieniem samego pobrania próbek do analizy.

## Zakres stosowania metody

---

Do analizy fosforanów w próbkach wody wysiękowej opracowano metodę z wykorzystaniem metody spektrofotometrycznej przygotowanej przez firmę Hach-Lange 8048, która należy do metod rekomendowanych przez HELCOM. Metoda to modyfikacja metody dedykowanej do wód słodkich w zakresie od 0,02 do 2,50  $\text{mg}/\text{dm}^3$   $\text{PO}_4^{3-}$ . Metoda ta opiera się na zależności absorpcji roztworu i stężenia substancji barwnej. W celu wykonania oznaczenia wybrany jon

przeprowadza się do barwnego kompleksu. Techniki spektrofotometryczne definiowane są przez prawo Lamberta-Beera:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

gdzie:

$\varepsilon$  - współczynnik absorpcji [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] przy długości fali  $\lambda$  [nm],

$l$  - grubość warstwy absorbującej,

$c$  - stężeniem analitu w badanym roztworze.

W przypadku, gdy badana substancja spełnia powyższą zależność, absorbancja wyrażana jest jako liniowa funkcja stężenia danego analitu:

$$A = f(c)$$

Zatem absorbancja jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej, jeśli wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący.



Rys.1. Schemat oznaczania substancji w metodzie spektrofotometrycznej UV-VIS

Jeżeli w badanym roztworze znajduje się kilka składników, oznaczenie spektrofotometryczne można wykonać poprawnie tylko wtedy, gdy spełnione jest prawo addytywności absorbancji, wg którego absorbancja mieszaniny jest równa sumie absorbancji poszczególnych składników, a absorbancja pojedynczego składnika jest taka, jakby tylko on jeden znajdował się w badanej próbce.

Bardzo małe stężenia substancji barwnej w roztworze są oznaczane z dużym błędem, gdyż przepuszczalność roztworu badanego jest podobna do przepuszczalności roztworu odniesienia i najczęściej bliska 100 %. W przypadku intensywnie zabarwionych roztworów tylko mała część promieniowania przechodzi przez roztwór, co powoduje zwiększenie błędów wyników pomiaru. W celu wyboru najkorzystniejszego stężenia warstwy absorbującej należy znaleźć

takie wartości  $A(T)$ , aby przy danym błędzie  $\Delta A$  ( $\Delta T$ ) błąd względny wyznaczenia stężenia  $\Delta c/c$  był najmniejszy.

Powyżej opisana metoda ma zastosowanie do oznaczania zawartości śladowych oraz do oznaczania czystości głównego składnika oraz wytyczonych substancji w próbkach środowiskowych – w tym w wodach wysiękowych, po ich uprzednim przygotowaniu do analizy.

### Zasada metody

---

Kolorymetryczne oznaczenie jonów ortofosforanowych w reakcji z kwasem askorbinowym. Metoda ta, opiera się na reakcji w środowisku kwaśnym jonów fosforanowych z odczynnikiem molibdenianowym, z wytworzeniem kompleksu fosfomolibdenianowego, który jest następnie redukowany, w wyniku czego powstaje związek o intensywnie niebieskim zabarwieniu. Reakcja jonów fosforanowych z molibdenianem amonu przebiega w środowisku kwasu siarkowego i w środowisku jonów antymonowych, a czynnikiem redukującym jest kwas askorbinowy. W wyniku tych reakcji powstaje mieszanina heteropolikwasów, w których stosunek fosforu, antymonu i molibdenu wynosi 1:1:12. Po redukcji sześciowartościowego molibdenu kwasem askorbinowym powstaje błękitny kompleks fosfomolibdenowy. Istotne jest, aby pH roztworu podczas redukcji nie przekraczało 1. Intensywność barwy powstałego błękitu jest proporcjonalna do zawartości ortofosforanów i jest mierzona metodą spektrofotometryczną, fotokolorymetryczną lub jest oceniana wizualnie. Metody kolorymetryczne oznaczenia ortofosforanów stosowane są do wody pitnej, ścieków i wody morskiej – jest to procedura równoważna metodzie US EPA.

### Określenia

---

#### ***Substancje i czynniki interferujące***

W oznaczaniu przeszkadzają: aluminium powyżej  $200 \text{ mg/dm}^3$ , arseniany interferencja na każdym poziomie, Cr powyżej  $100 \text{ mg/dm}^3$ , miedź powyżej  $10 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  interferuje na każdym poziomie, Fe powyżej  $100 \text{ mg/dm}^3$ , Ni powyżej  $300 \text{ mg/dm}^3$ , Zn powyżej  $80 \text{ mg/dm}^3$ ,  $\text{SiO}_2$  powyżej  $50 \text{ mg/dm}^3$  oraz krzemiany na poziomie powyżej  $10 \text{ mg/dm}^3$ . Również do interferencji należy zaliczyć: wysoce zbuforowaną próbkę lub ekstremalne wartości pH  $<2$  oraz  $>10$ , mętność, barwę, znaczne ilości chlorków, związki organiczne. Bardzo alkaliczne lub bardzo kwaśne wody należy zobojętnić wobec fenoloftaleiny. Wpływ krzemionki eliminuje się

przez rozcieńczenie próbki. Wpływ żelaza można usunąć przez odpowiednie rozcieńczenie próbki lub dodanie równoważnej ilości 0,1 M roztworu wersenianu. Przy dużych ilościach chlorków powstaje błękitno zielone zabarwienie, które kompensuje się, porównując zabarwienie próbki z wzorcem zawierającym chlorki o takim samym stężeniu. Mętność usuwa się przez odwirowanie lub przesączenie próbki. Związki organiczne, barwę, arseniany, w zależności od rodzaju oznaczanych fosforanów, eliminuje się na drodze mineralizacji próbki lub przez odpowiednie rozcieńczenie.

### ***Błędy analityczne***

Główne błędy analityczne podczas oznaczania zawartości jonów ortofosforanowych, w wodach wysiękowych wynikają między innymi z podstawowych ograniczeń praw Lamberta-Beera, można do nich zaliczyć przede wszystkim inne oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego. Z kolei do czynników chemicznych, które to powodują odchylenia od prostoliniowego przebiegu absorbancji, należy zaliczyć możliwe zachodzenie w badanym roztworze, wpływające na właściwości optyczne badanej cieczy, reakcje kompleksowania, dysocjacji, asocjacji, polimeryzacji, solwatacji, czy zmiany pH. Również należy brać pod uwagę czynniki aparaturowe, gdzie w spektrofotometrii to głównie: niedostateczna monochromatyzacja promieniowania, oraz występowanie promieniowania rozproszonego.

Analizując uzyskane wyniki, które to znacząco odstają wartościami absorbancji w porównaniu do pozostałych roztworów, należy rozważyć możliwość wystąpienia błędów: systematycznych, metodycznych czy aparaturowych. Wykonać ponownie pomiar, na nowo przygotowanym roztworze, zgodnie z procedurą analityczną, z należytą dbałością.

### **Aparatura i przyrządy**

---

Przed przystąpieniem do wykonania oznaczenia należy przygotować:

- spektrofotometr,
- pipeta automatyczna o pojemności 10 cm<sup>3</sup> oraz jednorazowe tipsy,
- zakręcane pojemniki PTE o pojemności do 50 cm<sup>3</sup>,
- bezpyłowy ręcznik papierowy,
- tryskawka z wodą dejonizowaną MiliQ,
- kuweta pomiarowa,
- statyw,

- oznakowany pojemnik odbiorczy substancji chemicznych,
- saszetki z odczynnikiem,
- Phos Ver 3 – odczynnik firmy Hach Lange
- arkusz kalkulacyjny.



Fot. 1. Spektrofotometr firmy HACH LANGE używany do oznaczeń w próbkach środowiskowych.

Wygodnym narzędziem do oznaczeń jonów ortofosforanowych w wodach wsięgowych jest przenośny spektrofotometr firmy HACH LANGE (fot.1.), dedykowany do analizy wybranych składników w próbkach wody oraz ścieków. Wszystkie materiały używane podczas oznaczenia powinny być uprzednio przygotowane, w celu uniknięcia wprowadzenia badanego analitu do układu, co może skutkować wzrostem wartości absorbancji. Do konserwacji oraz mycia materiałów i przyrządów, należy używać środków obojętnych chemicznie (np. Extran® MA 02).

#### Odczynniki i roztwory

---

##### *Ślepa próbka*

W celu zachowania dokładności i precyzji pomiaru, należy każdorazowo wykonać pomiar absorbancji w danym zakresie długości fali dla ślepej próbki. Ślepą próbkę należy przygotować zgodnie z procedurą przygotowania, jak w przypadku badanego roztworu. Roztwór stanowiący ślepą próbkę, powinna stanowić woda dejonizowana MiliQ, o zerowej zawartości substancji interferentnych i zbliżonym do próbek stężeniu jonu chlorkowego.

##### *Krzywa wzorcowa*

W celu prawidłowej kalibracji spektrofotometru, należy zastosować metodę krzywej wzorcowej, stanowiącą zależność absorbancji od stężenia substancji wzorcowej. W przypadku, gdy zależność absorbancji od stężenia, jest określona funkcją liniową, należy wykonać minimum trzy punkty kalibracyjne. Dobra praktyka laboratoryjna, wskazuje na wykonanie minimum trzech pomiarów każdego punktu. Pozwala to na usunięcie wyników odstających i prawidłowe wytyczenie, zależności absorbancji od stężenia analitu. Należy przygotować od 3 do 10 roztworów wzorcowych o znanych, ściśle ustalonych stężeniach analitu, tak dobranych, aby różniły się o około 30 % i obejmowały swym zakresem stężenia analitów w oznaczanych roztworach.

Każdorazowo przed wykonaniem serii pomiarów, należy sporządzić krzywą wzorcową. Zmiana partii odczynników czy temperatury panującej w pomieszczeniu może wpływać zarówno na zmianę kąta nachylenia krzywej lub jej przesunięcie. Otrzymane wyniki należy przedstawić w układzie współrzędnych: sygnał - absorbancja – stężenie analitu. Do uzyskanych danych należy dopasować określoną funkcję. Pomiarów należy wykonać przy określonej długości fali, która odpowiada maksimum absorpcji oznaczanej substancji oraz względem roztworu odniesienia. Uzyskanie prostoliniowego przebiegu zależności  $A=f(c)$  świadczy o spełnieniu przez badany układ prawa Lamberta – Beera. Następnie należy na podstawie prostej wyznaczyć współczynnik kierunkowy, z którego należy wytyczyć współczynnik absorpcji oznaczanej substancji.

W celu sporządzenia roztworów wzorcowych do krzywej kalibracyjnej o znanych stężeniach, należy uprzednio pozostawić roztwór wzorcowy fosforanów (roztwór wzorcowy w odniesieniu do SRM z NIST  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  w  $\text{H}_2\text{O}$  1000 mg/l  $\text{PO}_4$  Certipur®  $d=0,998 \text{ g/cm}^3$  w 20 °C). Roztwór główny, powinien stanowić certyfikowany materiał referencyjny, przechowywany zgodnie z zaleceniami producenta, co minimalizuje występowanie błędów systematycznych.

## Próbki środowiskowe

---

### *Pobranie próbki wód wysiękowych*

W celu pobrania próbek wód wysiękowych w pierwszym etapie, należy wytypować obszar aktywnego wysięku w strefie brzegowej. Należy umieścić lancę w osadzie na głębokości 10 cm (głębokość umiejscowienia lancy w osadzie należy odczytać z podziałki). Następnie w złączce, w górnej części lancy umieścić strzykawkę o pojemności 50  $\text{cm}^3$ . Wytwarzając



podciśnienie używając tłoka, pobrać pierwszą partię wody. Opróżnić strzykawkę, czynność powtórzyć. Próbką wody przepłukać pojemnik PTE o pojemności 200 cm<sup>3</sup>. Następnie pobrać kolejną próbkę wody, przelać do pojemnika. Próbkę należy przelewać powoli po ściance, aby zapobiec natlenieniu materiału badawczego. Po wypełnieniu pojemnika do objętości 50 cm<sup>3</sup>, umieścić w nim elektrody: pH, PSU, Eh oraz optodę do pomiaru tlenu. Wykonać pomiary *in situ*, przy użyciu miernika wieloparametrowego. Elektrody użyte do wykonania pomiaru powinny być uprzednio skalibrowane zgodnie z zaleceniami producenta. Wyznacznikiem występowania wysięku wód słodkich jest wartość PSU. Wartość mniejsza o ok 0.5 od wody morskiej wskazuje na występowanie wysięku w badanym obszarze. Po wykonaniu pomiarów *in situ*, do lancy należy podłączyć w miejsce złączki wąż teflonowy połączony z pompą perystaltyczną. Włączyć pompę, końcówkę węża umieścić w pojemniku PTE, przepłukać całą objętością i wyłączyć. Przed przystąpieniem do pobierania próbki należy sprawdzić próbkę na obecność zawiesiny i substancji powodujących mętność. Jeżeli występuje, należy przefiltrować próbkę, używając celulozowego filtra strzykawkowego o średnicy porów 0,45 μm podłączonego do węża. Próbkę należy pobrać, stosując niską wartość przepływu. Pobrać 50 cm<sup>3</sup> przefiltrowanej próbki, pojemnik szczelnie zakręcić i umieścić w lodówce na czas transportu do laboratorium. Próbkę należy konserwować poprzez mrożenie w temperaturze -20°C, do momentu wykonania oznaczenia jonów ortofosforanowych.

### ***Przygotowanie próbki do badań***

Jeżeli próbka wody była konserwowana poprzez mrożenie, należy na okres 12 godzin poprzedzających analizę przenieść do pomieszczenia z panującą temperaturą pokojową w celu rozmrożenia.

### **Wykonanie oznaczenia**

---

#### ***Kalibracja spektrofotometru***

W celu poprawnego wykonania pomiarów absorbancji, przed przystąpieniem do analizy, należy na okres dwóch godzin przed ich wykonaniem uruchomić urządzenie. Aby ocenić poprawność działania spektrofotometru w danym zakresie długości fali, należy wykonać serię pomiarów dla próbek o znanym stężeniu. Przed wykonaniem pomiaru absorbancji barwnego roztworu z uwzględnieniem drogi optycznej, należy dobrać odpowiednią kuetę. W przypadku spektrofotometru firmy Hach Lange objętość kuetety to 10 ml.

### *Procedura analityczna*

Po uprzednim wymieszaniu próbki w celu uzyskania homogenicznego roztworu, należy pipetą automatyczną przenieść 10 cm<sup>3</sup> badanej próbki, do uprzednio przygotowanej probówki PTE. Otworzyć saszetkę z odczynnikiem PhosVer 3, przesytać do probówki z próbką. Probówkę szczelnie zamknąć i mieszać 20 - 30 sekund, ruchem wahadłowym. Odczynnik nie ulega całkowitemu rozpuszczeniu. Probówkę odstawić do statywu, odczekać 120 sekund, do zakończenia przebiegu reakcji. Pomiaru absorbancji należy dokonać w czasie od dwóch do ośmiu minut po dodaniu odczynnika. Próbkę przenieść do kuwety, umieścić w celi pomiarowej spektrofotometru, po uprzednim wybraniu odpowiedniego programu lub długości fali [nm]. Długość fali do pomiaru stężenia ortofosforanów w wodach wysiękowych wynosi  $\lambda=710$  nm.

### Obliczenia

---

#### *Obliczenia rozcieńczeń do krzywej wzorcowej*

Na podstawie poniższych danych i użytych wzorów w tabeli 1 zestawiono objętości oraz stężenia do wykonania krzywej wzorcowej.

$$\text{Wzorzec (W): } C_{[\text{PO}_4^{3-}]} = 1000 \text{ mg PO}_4^{3-} \text{ l}^{-1} = 10\,529 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Standard główny (SD}_G\text{): } 10 \text{ ml W} - 100 \text{ ml} = 1052,9 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Standard roboczy 1 (SD}_{R1}\text{): } 0,02 \text{ ml SD}_G - 50 \text{ ml} = 0,21058 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Obliczenia rozcieńczeń

#### **I - W**

$$M_{\text{PO}_4^{3-}} = 94,9714 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C = 1 \text{ g} / 94,9714 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,01052948572 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 10529 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

#### **II - SD<sub>G</sub>**

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$10\,529 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 10 \text{ ml} = C_2 \cdot 100 \text{ ml}$$

$$C_2 = 1052,6 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

#### **III-SD R1**

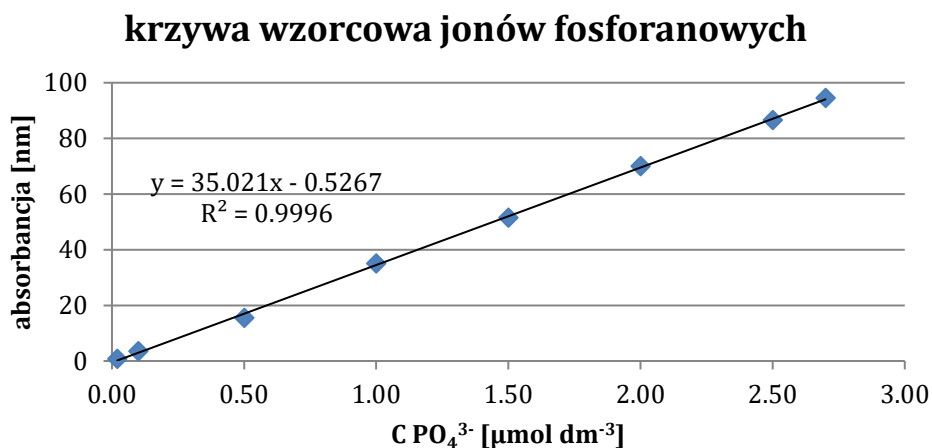
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$105,26 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,01 \text{ ml} = C_2 \cdot 50 \text{ ml}$$

$$C_2 = 0,21058 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

### *Obliczanie wyniku oznaczenia*

W celu wyznaczenia stężenia analitu w próbce rejestruje się odpowiadający jej sygnał (w postaci absorbancji) i odnosi się go do krzywej kalibracyjnej. Poniżej przedstawiono przykładową krzywą wzorcową dla jonów ortofosforanowych.



Rysunek 2. Przykładowy przebieg krzywej wzorcowej

### *Przekształcenie wzoru*

$$A_{710} = 35,021 C \text{ PO}_4^{3-} - 0,5267$$

$A_{710}$  – absorbancja przy długości fali 710 nm

$C$  – stężenie fosforanów ( $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )

$$C \text{ PO}_4^{3-} (\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) = (A_{710} + 0,5267)/35,021$$

## Wyniki

Tablica 1. Przykładowy formularz zapisu wyników absorbancji roztworów wzorcowych

Opis	Stężenie [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ]	abs1	abs2	abs3	abs4	abs5	abs <sub>śr</sub>	abs <sub>śr</sub> – abs <sub>śr</sub> śl 1
SDR1								
SDR2								
SDR3								
SDR4								
SDR5								
SDR6								
SDR7								
SDR8								

### *Błąd względny*

Odnosi wartość błędu bezwzględnego do wartości rzeczywistej ( $\mu$ ) i określa tym samym jego znaczenie dla oznaczenia. Błąd względny dla próbek o dużym stężeniu nie powinien przekraczać 0,1%, dla oznaczania ilości śladowych może przekraczać nawet 20%.

$$E_{wzg} = \frac{E_{abs}}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu}$$

$$\%E_{wzg} = \frac{x - \mu}{\mu} \cdot 100$$

### *Względne odchylenie standardowe*

RSD (ang. *relative standard deviation*), niezależne od jednostek pomiaru. Jest wyrażone ilorazem wartości odchylenia standardowego i średniej z wartości pomiarów:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$$

RDS jest liczbą mniejszą od jedności i wyrażane jest często w procentach jako współczynnik zmienności (ang. *coefficient of variance*) CV%.

### ***Odtwarzalność oznaczeń***

Statystyczne opracowanie wyników daje wartość RDS odtwarzalności. Precyzja oznaczeń zależy od stężenia analitu w badanej próbce. Przyjmuje się, że opracowana metoda spełnia wymogi, gdy:

$$CV\% = 2^{(1-0,5 \log c)}$$

gdzie:

c – stężenie masowe analitu.

Sama precyzja nie jest wystarczającym parametrem do uzyskania i oceny dokładnych wyników.

### ***Błąd bezwzględny***

Określany jest jako różnica między zmierzoną wartością x, a wartością rzeczywistą. Może mieć wartość dodatnią lub ujemną i podawany jest zwykle w postaci wartości bezwzględnej. Dla wartości średniej z pomiarów jest to różnica tej wartości i wartości rzeczywistej.

### ***Precyzja metody***

Precyzja metody jest to stopień zgodności między wynikami uzyskanymi tą samą metodą i na tej samej próbce przy wielokrotnym powtarzaniu oznaczenia. Można ją zdefiniować jako rozrzut poszczególnych wyników przy powtarzanych doświadczeniach w stosunku do średniego wyniku z oznaczeń. Im większa precyzja tym mniejszy rozrzut. Przy powtarzanych doświadczeniach nie uzyskujemy nigdy dwóch identycznych wyników, a prawidłowe wyniki układają się zawsze zgodnie z rozkładem normalnym w kształcie krzywej dzwonowej. Najlepszą miarą precyzji jest odchylenie standardowe  $\sigma$  (lub jego przybliżenie s). Za precyzję oznaczeń odpowiedzialny jest błąd przypadkowy.

### ***Czułość metody***

W pomiarach spektrofotometrycznych parametrem określającym czułość metody, jest molowy współczynnik absorpcji ( $\epsilon$ ). Wartość molowego współczynnika absorpcji nie może przekroczyć wartości  $1,5 \times 10^5$ . Najmniejsze stężenie substancji (mol/l) oznaczalne spektrofotometrycznie można obliczyć ze wzoru Lamberta-Beera. Przy założeniu, że  $A = 0,02$  (minimalna absorbancja, którą można zmierzyć),  $l = 2$  cm (grubość kuwety), a  $\epsilon = 10^4$  (molowy współczynnik absorpcji średnio czulej metody spektrofotometrycznej).

**Weryfikacja metody pobieranie próbek wód wysiękowych w:**

Kłostowska Ż., Szymczycha B., Kuliński K., Lengier M., Łęczyński L., Hydrochemical characterization of various groundwater and seepage water resources located in the Bay of Puck, Southern Baltic Sea, E3S Web Conf., 2018, 54, 00013, DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20185400013>.

**Weryfikacja metody analizy jonów fosforanowych w wodach wysiękowych w:**

Szymczycha B., Kłostowska Ż., Kuliński K., Winogradow A., Jakacki J., Klusek Z., Grabowski M., Brodecka-Goluch A., Graca B., Stokowski M., Koziorowska K., Rak D., Deep submarine groundwater discharge indicated by pore water chloride anomalies in the Gulf of Gdańsk, southern Baltic Sea, E3S Web Conf., 2018, 54, 00013, DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20185400035>.

Prezentacja na konferencji 25th Salt Water Intrusion Meeting, 17-22 Czerwiec 2018, Gdańsk, Poland autorstwa: Szymczycha B., Kłostowska Ż., Kuliński K., Winogradow A., Jakacki J., Klusek Z., Brodecka-Goluch A., Graca B., Stokowski M., Koziorowska K., Rak D., pod tytułem Deep submarine groundwater discharge indicated by pore water chloride anomalies in the Gulf of Gdańsk, southern Baltic Sea

Prezentacja na konferencji 2nd Baltic Earth 2018. Czerwiec 11-15, 2018 Helsingor, Dania autorstwa Szymczycha B., Kłostowska Ż., Kuliński K., Winogradow A., Jakacki J., Klusek Z., Grabowski M., Brodecka-Goluch A., Graca B., Stokowski M., Koziorowska K., Rak D., pod tytułem: Deep submarine groundwater discharge indicated by pore water chloride anomalies in the Gulf of Gdańsk, southern Baltic Sea

**Podziękowania:**

Opracowana metoda to efekt realizacji projektu WaterPUCK o numerze BIOSTRATEG3/343927/3/NCBR/2017 finansowanego w przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) w ramach programu BIOSTRATEG III