

**Procedura pobierania próbek wód wysiękowych i oznaczenia w nich jonów amonowych
(NH₄⁺) w zakresie 1,43-178,48 μmol/dm³**

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.....	7
Odczynniki i roztwory.....	8
Ślepa próbka	8
Krzywa wzorcowa	8
Próbki środowiskowe	9
Pobranie próbek wód wysiękowych.....	9
Przygotowanie próbki do badań	10
Wykonanie oznaczenia.....	10
Kalibracja spektrofotometru	10
Procedura analityczna.....	10
Obliczenia.....	11
Obliczenia rozcieńczeń do krzywej wzorcowej jonu amonowego.....	11
Obliczanie wyniku oznaczenia	11
Przekształcenie wzoru	12
Wyniki.....	12
Błąd względny	13
Względne odchylenie standardowe	13
Odtwarzalność oznaczeń	13
Błąd bezwzględny.....	13
Precyzja metody	14
Czułość metody	14

Wstęp

Jony amonowe (NH_4^+) to zdysocjowana forma amoniaku. Amoniak cechuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Forma, w jakiej występuje jon amonowy w środowisku jest w dużej mierze zależna od wartości pH. W przypadku naturalnych wód powierzchniowych, o pH zbliżonym do 7, około 99,8% jonu amonowego występuje w formie rozpuszczonej, a zaledwie 0,2% w formie gazowej. Jednakowo wraz ze wzrostem wartości pH, obserwuje się wzrost ilości amoniaku w formie gazowej do około 15%. Jony amonowe ulegają procesowi sorpcji i kompleksowania z ilastym materiałem drobnodispersyjnym i są jednym ze wskaźników zanieczyszczenia środowiska wodnego. Już niewielkie ilości wpływają negatywnie na zmianę własności organoleptycznych, tj. smaku i zapachu. Do głównych źródeł jonów amonowych w środowisku można zaliczyć zrzuty ścieków komunalnych lub przemysłowych. Obecność jonów amonowych w wodach morskich wykazuje duże fluktuacje stężeń w ciągu roku. W okresie zimowym obserwowany jest wzrost stężeń, natomiast w okresie letnim jest notowany spadek stężeń. Również w sytuacji, zmiany warunków redukcyjnych na utleniające, następuje rozpoczęcie procesu biologicznej nityfikacji w rezultacie, których powstają jony azotanowe III i V.

Mało poznanym dotąd źródłem jonów amonowych dla środowiska morskiego jest dopływ wód podziemnych. W wodach podziemnych amoniak występuje głównie w skutek redukcji azotanów III i V oraz z nieoczyszczonych ścieków. 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 jonów amonowych dla środowiska morskiego. Woda ta ma skład różny zarówno od wody gruntowej jak i morskiej i z tego powodu przygotowano metodykę dedykowaną do oznaczenia jonów amonowych w tej właśnie wodzie, z szczególnym uwzględnieniem samego pobrania próbek do analizy.

Zakres stosowania metody

Do analizy jonów amonowych w próbkach wody wysiękowej opracowano metodę z wykorzystaniem metody spektrofotometrycznej 8038 przygotowanej przez firmę Hach-Lange, która należy do metod rekomendowanych przez HELCOM. Metoda to modyfikacja metody dedykowanej do wód słodkich w zakresie zakresie od 1,43 – 178,48 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ NH_4 .

Metoda ta opiera się na zależności absorpcji roztworu i stężenia substancji barwnej. W celu wykonania oznaczenia wybrany jon przeprowadza się do barwnego kompleksu (rys.1.).

Techniki spektrofotometryczne definiowane są przez prawo Lamberta-Beera:

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

gdzie:

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

l - grubość warstwy absorbującej,

c - stężeniem analitu w badanym roztworze.

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

$$A = f(c)$$

Zatem absorpcja 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, oznaczanie spektrofotometryczne można wykonać poprawnie tylko wtedy, gdy spełnione jest prawo addytywności absorpcji, wg którego absorpcja mieszaniny jest równa sumie absorpcji poszczególnych składników, a absorpcja 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 ΔA (ΔT) 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.

Zakres metody ma zastosowanie do pomiaru stężeń jonów amonowych w granicach 1,43 – 178,48 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$.

Zasada metody

Spektrofotometryczne oznaczenie sumarycznej zawartości jonów amonowych opiera się na bezpośredniej nessleryzacji roztworu. Jest to reakcja amoniaku z odczynnikiem Nesslera (tetrajodortęcian (II) potasu $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) w środowisku silnie alkalicznym, podczas której tworzy się bezpostaciowy, czerwono brunatny osad. W przypadku małej zawartości jonów amonowych obserwuje się jedynie żółto-pomarańczowe (żółto-brązowe) zabarwienie roztworu, a intensywność tej barwy jest proporcjonalna do stężenia jonów amonowych w analizowanym roztworze. Reakcja ta jest bardzo czuła i specyficzna dla jonów NH_4^+ . Oznaczanie jonów NH_4^+ należy prowadzić w roztworze o pH alkalicznym lub obojętnym, gdyż w obecności kwasów następuje rozkład $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ do HgI_2 .

Określenia

Substancje i czynniki interferujące

W oznaczaniu jonów NH_4^+ do substancji i czynników przeszkadzających można zaliczyć: chlor (należy usunąć chlor z próbki o objętości 250 ml, dodając 1 kroplę tiosiarczanu sodu na każdy mg/L Cl_2), twardość węglanowa i magnezowa – interferują stężenia powyżej 500 mg/dm^3 CaCO_3 i 500 mg/dm^3 Mg (jeśli stężenie jest większe niż 500 mg/dm^3 , należy wprowadzić do próbki dodatkowo stabilizator mineralny), żelazo – interferuje na każdym poziomie - powodując zmętnienie po użyciu odczynnika Nesslera, woda morska – jon chlorkowy – interferuje na każdym poziomie (należy dodać 1,0 ml (27 kropli) stabilizatora mineralnego do próbki przed analizą, aby kompleksować wysokie stężenia magnezu obecne w wodzie morskiej, w efekcie czułość analizy zmniejsza się o 30% ze względu na wysokie stężenie chlorków, w celu uniknięcia błędów analitycznych należy zastosować kalibrację dla

zawartości jonu chlorkowego odpowiedniej wodzie morskiej), siarczki – interferują na każdym poziomie - powodując zmętnienie po użyciu odczynnika Nesslera, glicyna, różne alifatyczne i aromatyczne aminy, organiczne chloraminy, aceton, aldehydy i alkohole – interferuje na każdym poziomie (może powodować zielonkawy lub inny kolor lub zmętnienie, należy destylować próbkę w celu usunięcia tych związków).

Wykonując analizę należy zachować szczególną ostrożność!!!

W przypadku wykonywania oznaczenia należy zachować szczególną ostrożność, ze względu na narażenie działania jodku rtęci zawartym w odczynniku Nesslera. Informacje dotyczące bezpiecznego postępowania i usuwania odpadów znajdują się w karcie charakterystyki. Należy przestrzegać wszystkich przepisów dotyczących utylizacji i przechowywania odpadów niebezpiecznych.

Ta metoda jest wrażliwa na technikę. Zarówno czas wytrząsania, jak i technika mieszania wpływają na rozwój barwy. Należy dopasować czas wytrząsania do próbki. Osad powstały z nieutlenionego metalu podczas reakcji, pozostały na dnie próbki, nie wpływa na wynik pomiaru. Ze względu na obecność jodku rtęci w stosowanych odczynnikach, należy niezwłocznie po użyciu przepłukać kufelkę oraz próbkę, aby usunąć cząsteczki jodku rtęci. Pomierzone roztwory należy poddać odpowiedniej utylizacji.

Błędy analityczne

Główne błędy analityczne podczas oznaczania sumarycznej zawartości jonów azotynowych i azotanowych, w wodach wsięgowych 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, przyrządy i odczynniki

Przed przystąpieniem do wykonania oznaczenia należy przygotować:

- spektrofotometr,
- pipeta automatyczna o pojemności 10 cm³ oraz jednorazowe tipsy,
- zakręcane pojemniki PTE o pojemności do 50 cm³,
- bezpyłowy ręcznik papierowy,
- tryskawka z wodą dejonizowaną MiliQ,
- kuweta pomiarowa,
- statyw,
- oznakowany pojemnik odbiorczy substancji chemicznych,
- saszetki z odczynnikiem,
- Środek dyspergujący poli(alkoholu winylowego firmy Hach Lange,
- Roztwór stabilizatora mineralnego firmy Hach Lange,
- odczynnik Nesslera firmy Hach Lange,
- arkusz kalkulacyjny.

Wygodną aparaturą do oznaczeń sumarycznej zawartości jonów amonowych w wodach wysiękowych jest spektrofotometr firmy HACH LANGE (fot.1.), dedykowany do analizy wybranych składników w próbkach wody oraz ścieków. Pomiary absorbancji wykonano na spektrofotometrze HACH LANGE DR2800.

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).



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

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 innych substancji interferentnych i zbliżonej zawartości chlorku.

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. Wykonanie dwóch punktów jest niezbędne do poprowadzenia równania prostej, i odczytania współczynników a i b dla krzywej wzorcowej. Liniowość układu pomiarowego, jest potwierdzana trzecim punktem, który obrazuje również wzrost stężenia analitu. Dobra praktyka laboratoryjna, wskazuje na wykonanie minimum pięciu pomiarów każdego punktu. Pozwala to na usunięcie wyników odstających i prawidłowe wytyczenie, zależności absorbancji od stężenia analitu. Należy przygotować od 5 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 jonów amonowych (SRM z NIST NH_4Cl w H_2O 1000 mg/l NH_4 Certipur®) do otrzymania temperatury pokojowej, zalecanej do wykonania roztworów roboczych. 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 cm³. Wytwarzając podciśnienie używając tłoka, pobrać pierwszą partię wody. Opróżnić strzykawkę, czynność powtórzyć. Próbką wody przepłukać pojemnik PTE o pojemności 200 cm³. Następnie pobrać kolejną próbkę wody, przelać do pojemnika. Próbkę należy przelewać powoli po ściance, aby zapobiec natlenieniu materiału badawczego. Po zapełnieniu pojemnika do objętość 50 cm³, 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 0.5 PSU w porównaniu do 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^3 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 amonowych.

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.

Procedura analityczna

Po uprzednim rozmrożeniu próbki, należy pobrać do pojemnika PTE 15 cm^3 materiału badawczego, a następnie rozcieńczyć próbkę objętością 10 cm^3 wody MiliQ. W kolejnym kroku dodać 3 krople stabilizatora mineralnego, probówkę szczelnie zakręcić i delikatnie wymieszać obracając. W następnym etapie dodać 3 krople alkoholu poliwinylowego, probówkę szczelnie zakręcić i delikatnie wymieszać obracając. Probówkę odkręcić i dodać 1 cm^3

Nesslera. Odczekać minutę, a następnie przenieść próbkę do kuetki pomiarowej, umieścić w spektrofotometrze i wykonać pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda=425\text{ nm}$

W przypadku uzyskania intensywnego zabarwienia należy próbkę rozcieńczyć przy użyciu określonej ilości wody MiliQ, a w późniejszym etapie uwzględnić w przeliczeniach stężeń rozcieńczenie.

Obliczenia

Obliczenia rozcieńczeń do krzywej wzorcowej jonu amonowego

Na podstawie poniższych danych i użytych wzorów w tabeli 1 zestawiono objętości oraz stężenia do wykonania krzywej wzorcowej (tab.1.). Do 10 ml roztworu głównego dodać 90 ml wody MiliQ.

$$\text{Wzorzec (W): } C [\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1} = 55437,1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Standard główny (SD}_G\text{): } 10 \text{ ml W} - 100 \text{ ml} = 5543,71 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Standard roboczy 1 (SD}_{R1}\text{): } 0,01 \text{ ml SD}_G - 50 \text{ ml} = 1,108742 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Obliczenia rozcieńczeń

I - W

$$M_{\text{NH}_4^+} = 18,03846 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C = 1\text{g}/18,03846 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0554371 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 55437,1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

II - SD_G

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

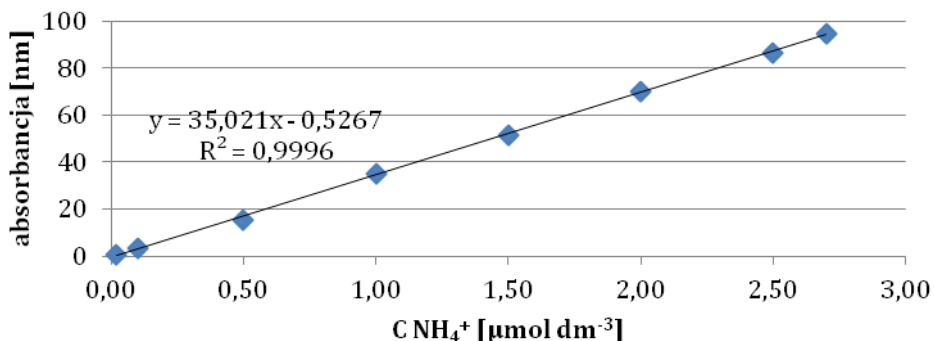
$$55437,1 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 10 \text{ ml} = C_2 \cdot 100 \text{ ml}$$

$$C_2 = 5543,71 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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 (rys.2.) . Poniżej przedstawiono przykładową krzywą wzorcową dla zawartości jonów NH_4^+ .

krzywa wzorcowa zawartości jonów amonowych NH_4^+



Rys.2. Przykładowy przebieg krzywej wzorcowej

Przekształcenie wzoru

$$A_{425} = 35,021 C \text{ NH}_4^+ - 0,5267$$

A_{425} – absorbancja przy długości fali 425 nm

C – stężenie jonów NH_4^+ ($\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$$C \text{ NH}_4^+ (\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = (A_{425} + 0,5267) / 35,021$$

Wyniki

Tablica 2. Przykładowy formularz zapisu wyników absorbancji roztworów wzorcowych

Opis	Stężenie [$\mu\text{mol dm}^{-3}$]	abs1	abs2	abs3	abs4	abs5	abs _{sr}	abs _{sr} – abs _{sr} Śl 1
SDR1								
SDR2								
SDR3								
SDR4								
SDR5								
SDR6								
SDR7								
SDR8								

Błąd względny

Odnosi wartość błędu bezwzględnego do wartości rzeczywistej (μ) 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 σ (lub jego przybliżenie s). Za precyzję oznaczeń odpowiedzialny jest błąd przypadkowy.

Czułość metody

W pomiarach spektrofotometrycznych parametrem określającym czułość metody, jest molowy współczynnik absorpcji (ϵ). 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 wsiękowych 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 amonowych w wodach wsiękowych 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.