

Paula Kowalska, Aldona Krężel, Karolina Lechwar, Aleksandra Wojtaszek
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

OZNACZANIE KATIONÓW SODU I POTASU W WODACH OJCOWSKIEGO PARKU NARODOWEGO

DETERMINATION OF CATIONS SODIUM AND POTASSIUM IN WATER OF OJCÓW NATIONAL PARK

Streszczenie: W publikacji przedstawiono oznaczanie jonów sodu i potasu metodą fotometrii płomieniowej przy użyciu spektrofotometru Carl Zeiss Jena. Obiektem badań była woda pochodząca z Ojcowskiego Parku Narodowego. Zastosowana metoda okazała się skuteczna, wyniki były zgodne z oczekiwaniami. Obie próbki wykazały zawartość oznaczanych jonów.

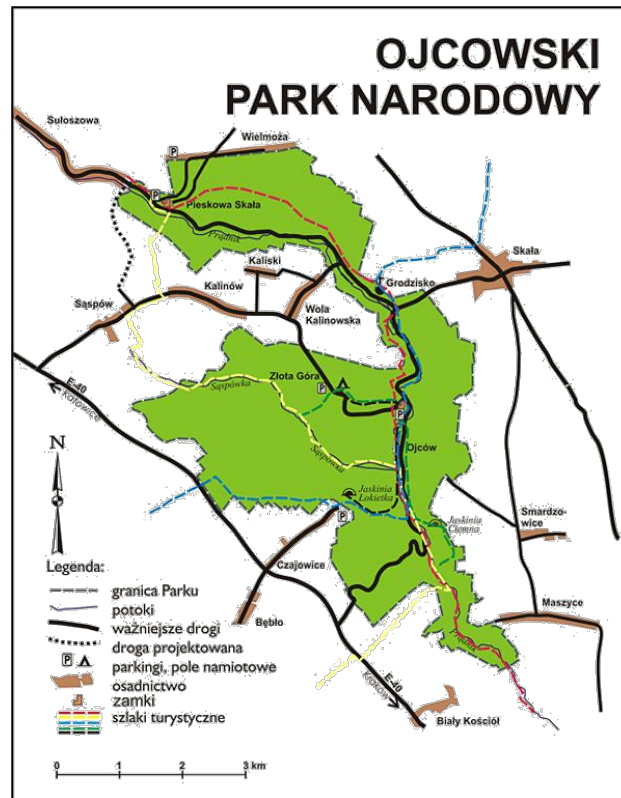
1. Wstęp

Obszar, z którego pobrano próbki do badań, znajduje się w południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Pod względem administracyjnym położony jest w województwie małopolskim, w powiecie krakowskim. Ojcowski Park Narodowy jest jednym z 23 w Polsce. Jego symbolem jest nietoperz.

Położony jest na obszarze 4 gmin: Skała, Jerzmanowice-Przebinia, Wielka Wieś, Sułoszowa.

Obejmuje: środkową część Doliny Prądnika, część Doliny Sąpowskiej wraz z przyległymi częściami wierzchowiny jurajskiej. Starania o ochronę przyrody Doliny Prądnika sięgają XIX w. Równocześnie dokonywano tu pierwszych odkryć archeologicznych, naukowej eksploracji jaskiń, naukowcy opisywali rzadkie gatunki roślin i zwierząt, a piękno Doliny przyciągało pierwszych turystów i było natchnieniem dla wielu artystów i poetów.

Ojcowski Park Narodowy utworzono na mocy Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 14 stycznia 1956 r. W 1981 r. ustanowiono strefę ochronną, tworzoną przez Zespół Jurajskich Parków Krajobrazowych, która wynosi obecnie 6777 ha.



Rys. 1. Mapa Ojcowskiego Parku Narodowego

Zdjęcia poniżej (1, 2) zostały zrobione na trasie turystycznej w Ojcowskim Parku Narodowym.



(1)



(2)

Utworami geologicznymi odsłaniającymi się w rejonie OPN są wapienie górnourajskie, osiągające ok. 200 m miąższości, powstałe z nagromadzenia ogromnej ilości szczątków organizmów, które żyły w morzu jurajskim ok. 150 mln lat temu. Barwa ich jest z reguły biała, jasnożółta bądź jasnoszara. W okolicach Ojcowa występują dwa typy wapieni - skaliste i ławicowe.

Pod koniec trzeciorzędu w południowej części Wyżyny wskutek silnej erozji potoków wykształciła się obecna sieć rzeczna. wody płynące z północy na południe wycięły doliny o charakterze głębokich jarów. Równocześnie z rozwojem dolin, w wyniku działalności krasowej wód podziemnych, powstały liczne jaskinie.

Próbki pobrano z dwóch miejsc: Potoku Prądnik oraz Źródełka Miłości.

- Potok Prądnik bierze swój początek na terenie wsi Sułoszowa, płynie przez całą dolinę ojcowską, staczając się w dolinę Zielonek, gdzie przyjmuje od mlecznego koloru wody - nazwę Białucha, aż do ujścia w Wiśle. Jego długość sięga 34 km. Główne dopływy to potoki: Garliczanka, Bibiczanka, Sudół i Sudół Dominikański. W dawniejszych czasach Prądnik znany był ze swych licznych młynów i jednej z pierwszych w Polsce papierni.

Potok Prądnik jest stale zanieczyszczany ściekami z mleczarni w Skale oraz lokalnymi źródłami zanieczyszczeń na całej swej długości, których liczba wzrasta. Występują w nim nawet pewne gatunki roślin charakterystyczne dla wód silnie zanieczyszczonych.

Miejsce poboru próbki zostało przedstawione na zdjęciu nr 3.



(3)

- Źródełko Miłości (4) jest wywierzykiem krasowym. Woda o temperaturze ok. 7°C wpada do małego zbiornika, którego dno wykute jest w kształcie serca. Obudowany wypływ źródła znajduje się ok. 100 m na południe od Bramy Krakowskiej. Nazwa wzięta się od legendy, którą jak wiele obiektów w Parku, ma także źródło:

„Pewnego razu, a było to bardzo dawno temu, Doliną Prądnika szło dwoje młodych ludzi. Wędrowali bardzo długo, a że było gorąco byli bardzo spragnieni. Kiedy przechodzili obok Bramy Krakowskiej zauważyli wypływającą spod skały wodę. Przystanęli, nabrali trochę zimnej wody i napili się. Nie wiadomo, czy sprawiła to woda, ale zapalili do siebie gorącą miłością i od tej pory żyli razem, aż do śmierci. Na pamiątkę tego wydarzenia źródło nosi nazwę Źródełko Miłości.”

Wody źródlane są w zasadzie czyste, lecz niektóre badane parametry wskazują na stopniowe zagrożenie części źródeł, zwłaszcza leżących w rejonie zwiększonej penetracji ludzkiej.



(4)

2. Metodyka badań

Metoda fotometrii płomieniowej należy do spektralnych metod emisyjnych. Źródłem wzbudzenia pierwiastków jest płomień palnika, do którego próbka wprowadzana jest w postaci rozpylonego roztworu. Płomień jest niskoenergetycznym źródłem wzbudzenia i z tego powodu może być użyty jedynie do analizy pierwiastków o niskich potencjałach wzbudzenia – do ok. 3 eV. Elektron przenoszony jest wówczas na najniższy poziom wzbudzenia – poziom rezonansowy, a linia spektralna z nim związana nazwana jest linią rezonansową.

Najniższe energie wzbudzenia mają atomy metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych i dlatego metoda fotometrii płomieniowej znajduje zastosowanie głównie do ich oznaczania. Po wzbudzeniu, emitują one promieniowanie widzialne i wywołują charakterystyczne zabarwienie płomienia.

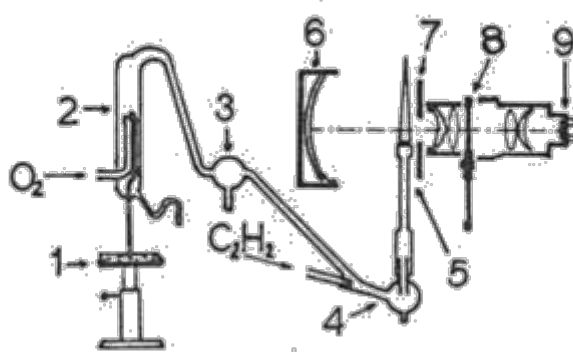
Natężenie promieniowania I, odpowiadające linii spektralnej powinno być wprost proporcjonalne do liczby atomów wprowadzanych do płomienia, a zatem do stężenia soli metali w próbce. Na skutek samo absorpcji, jonizacji, powstawania związków trudno lotnych i innych efektów, liniowość ta jest zaburzona. Dla niskich stężeń zależność ta jest bliska liniowej.

Metody ilościowe stosowane w fotometrii to metoda krzywej kalibracyjnej oraz metoda dodatku wzorca. W obydwu przypadkach należy wziąć pod uwagę fakt, że zależność natężenia promieniowania od stężenia jest liniowa tylko w ograniczonym zakresie stężeń.

Tabela 1. Linie rezonansowe i potencjały wzbudzenia atomów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych

Pierwiastek	Linia rezonansowa (nm)	Potencjał wzbudzenia (eV)	Barwa płomienia
Potas	766,5	1,6	blado - fioletowa
	769,9	1,6	
Sód	589,0	2,1	żółta
	589,6	2,1	

Schemat budowy fotometru płomieniowego przedstawiono na rys 1. Część związana z przygotowaniem próbki złożona jest z rozpylacza, łapacza kropeł, mieszalnika i palnika. Poprzedzona jest instalacją gazową złożoną z butli, reduktorów i manometrów pozwalających na precyzyjne ustalenie ciśnienia gazów. Zadaniem tej części jest prawidłowe rozpylenie próbki i zapewnienia stabilnego płomienia. Część optyczna fotometru składa się z układu optycznego kierującego promieniowanie z palnika na detektor. Umożliwia on ponadto regulację natężenia promieniowania – poprzez zasłonę irysową oraz wybranie właściwego dla danego oznaczenia wycinka widma. W fotometrach płomieniowych stosowane są w tym celu filtry barwne lub interferencyjne. Bardziej rozbudowane urządzenia, nazywane spektrofotometrami płomieniowymi, wykorzystują siatkę dyfrakcyjną lub pryzmat. Charakterystyka filtru daje informacje o zakresie przepuszczanego światła, o ilości przepuszczanego promieniowania oraz przepuszczalności w pozostałej części widma. Wykorzystane w badaniu zostały filtry interferencyjne Na591 dla sodu oraz K771 dla potasu. Wykonywane są w postaci napylonych na szklane podłoże dwóch warstw półprzepuszczalnych przedzielonych napyloną warstwą materiału przezroczystego grubości dokładnie odpowiadającej połowie długości fali przepuszczanej przez filtr.



Rys. 2. Budowa fotometru płomieniowego (Zeiss Model III). 1-badany roztwór; 2- rozpylacz; 3- łapacz kropeł; 4- mieszalnik gazów; 5- palnik; 6- zwierciadło wklęsłe; 7- przesłona irysowa; 8- zestaw filtrów w pierścieniu obrotowym; 9- fotokomórka [1].

Wykonanie pomiarów

Do 5 ponumerowanych kolbek miarowych o pojemności 100 ml każda odmierzone, za pomocą pipety automatycznej, następujące ilości roztworów wzorcowych 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2 ml o stężeniu 1 mg/ml Na₂O celem oznaczenia sodu i 0,05; 0,15; 0,25; 0,5; 1 ml K₂O celem oznaczenia potasu i uzupełniono do kreski wodą destylowaną. Wykonanie wzorców tlenków zlecone zostało panu Stanisławowi Augustynowi i on odpowiada za ich jakość .

Przed przystąpieniem do pomiarów przygotowano fotometr płomieniowy marki Carl Zeiss Jena, przedstawiony na zdjęciach 5, 6, wybierając odpowiedni filtr interferencyjny: K771 - do oznaczania potasu i Na591 - do oznaczania sodu. Przepuszczono sprężone powietrze do rozpylacza i ustalono optymalne ciśnienie, którego wartość oscylowała pomiędzy 0,4 a 0,5 kp/cm². Podłączono galwanometr i założono fotokomórkę. Acetylen został przepuszczony do palnika, który następnie zapalono. Odpowiednie ustawienie ciśnienia acetylenu wskazywał nieświecący płomień, co świadczyło o jego całkowitym spalaniu. Wartość mieściła się w zakresie 60-70 mmHg. Dobrano optymalną czułość galwanometru, wyzerowano fotometr na wodzie destylowanej i przystąpiono do pomiarów emisji.

Kolejno podstawiano roztwory wzorcowe sodu i potasu w kolejności wzrastających stężeń jonów oraz roztwory badane i odczytywano wychylenie galwanometru przy odpowiednim filtrze. Pomiar powtarzano 3 razy.



(5)



(6)

4. Wyniki

Wyniki zestawiono w tabelach, po czym na ich podstawie wykreślono wartość emisji poszczególnych jonów jako funkcję stężenia roztworów wzorcowych. Zawartość jonów w oznaczanych próbach wyznaczono wykorzystując metodę krzywej kalibracyjnej.

Tabela 2. Sód w roztworach wzorcowych

Lp.	Objętość [ml]	Stężenie Na ⁺ [mg/ml]	Wskazanie przyrządu [V]
1	0,1	0,0007	0,01
2	0,25	0,0019	0,04
3	0,5	0,0037	0,10
4	1	0,0074	0,20
5	2	0,0148	0,37

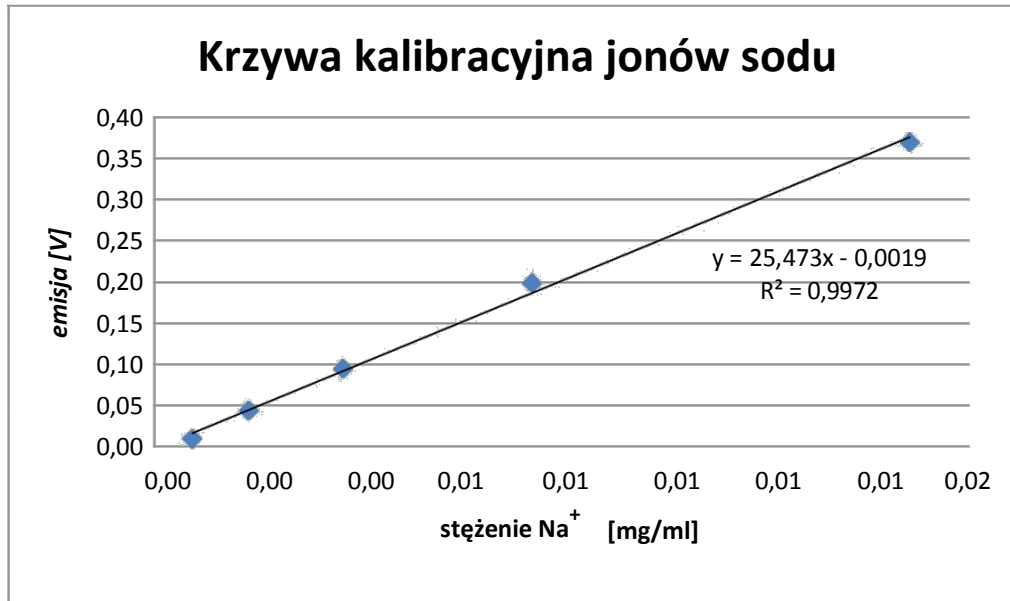


Tabela 3. Potas w roztworach wzorcowych

Lp.	Objętość [ml]	Stężenie K ⁺ [mg/ml]	Wskazanie przyrządu [V]
1	0,05	0,0004	0,01
2	0,15	0,0012	0,02
3	0,25	0,0021	0,05
4	0,5	0,0041	0,11
5	1	0,0083	0,26

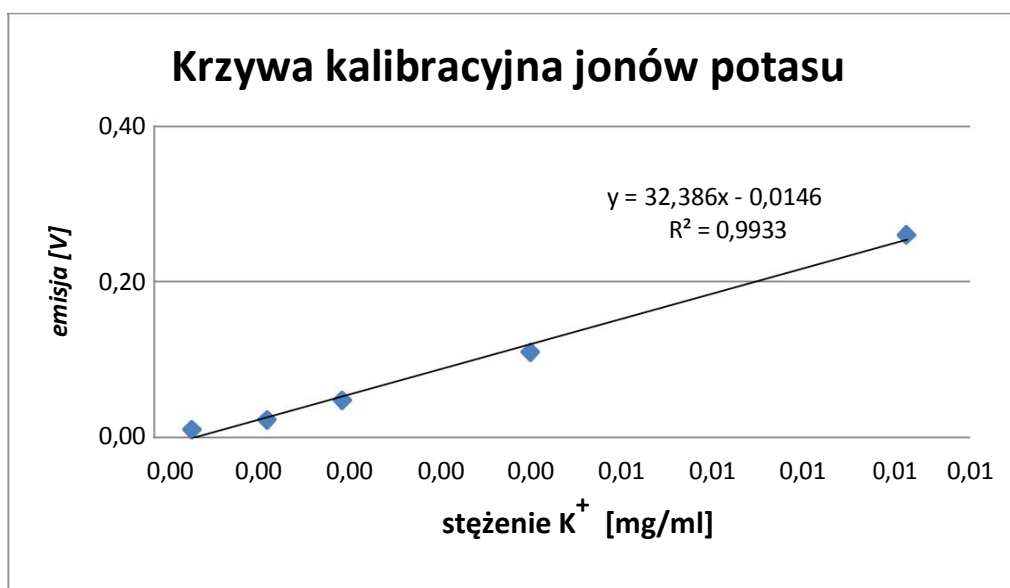


Tabela 4. Potok Prądnik

Emisja Na [V]	Stężenie [mg/ml]	Emisja K [V]	Stężenie [mg/ml]
0,28	0,011	0,04	0,002
0,25	0,010	0,04	0,002
0,287	0,011	0,035	0,002
	= 0,011		= 0,002
Odchylenie standardowe			
	$\sigma = 0,0007716$		$\sigma = 8,91E-05$

Tabela 5. Źródło Miłości

Emisja Na [V]	Stężenie [mg/ml]	Emisja K [V]	Stężenie [mg/ml]
0,185	0,007	0,009	0,001
0,17	0,007	0,01	0,001
0,18	0,007	0,01	0,001
	= 0,007		= 0,001
Odchylenie standardowe			
	$\sigma = 0,0002998$		$\sigma = 1,78E-05$

5. Wnioski

Wybór fotometrii płomieniowej jako metody do oznaczania jonów sodu i potasu wynika z zastosowania tej techniki w jakościowym badaniu zanieczyszczonej wody. Zaletami fotometrii płomieniowej jest duża szybkość pomiaru, dobra czułość i wykrywalność, brak wpływu zanieczyszczeń innych jonów z roztworu oraz prostota urządzeń i niskie koszty wykonania oznaczeń.

Analiza wykazała obecność jonów sodu i potasu w obydwu badanych próbkach. W próbce pochodzącej z Potoku Prądnika przy średniej emisji sodu wynoszącej **0,272 V** stężenie wyniosło **0,011 mg/ml** natomiast przy średniej emisji potasu wynoszącej **0,038 V** stężenie wyniosło **0,002 mg/ml**. W próbce pochodzącej z Źródła Miłości przy średniej emisji sodu wynoszącej **0,178 V** stężenie wyniosło **0,007 mg/ml** natomiast przy średniej emisji potasu wynoszącej **0,01 V** stężenie wyniosło **0,001 mg/ml**. W obu próbkach jest stosunkowo porównywalna ilość poszczególnych jonów.

Błędy pomiarowe mogą wynikać z:

- jonizacji termicznej atomów;
- zmiennych warunków rozpylania i wzbudzenia występujących pomiędzy roztworem badanym a roztworami wzorcowymi na skutek zmiany parametrów ciśnienia gazów lub różnic gęstości i lepkości pomiędzy tymi roztworami;
- wzbudzenia jonów oraz atomów innych pierwiastków i łączenia się atomów metalu z innymi atomami lub cząsteczkami występującymi w płomieniu

Bibliografia:

1. www.ojcowskiparknarodowy.pl
2. Z. Kowalski, W.W. Kubiak, J. Migdalski „Instrumentalne metody analizy chemicznej. Laboratorium modułowe.”, Wyd. AGH Kraków 1991.
3. www.ojcow.pl
4. A. Cygański, „Podstawy metod elektroanalitycznych”, WNT 2004, Warszawa.
5. W. Szczepaniak, „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, PWN 2005, Warszawa.