

Šolski center Celje

Srednja šola za kemijo, elektrotehniko in računalništvo

DOLOČANJE TEMPERATURE PITNE VODE, PRI KATERI SE ZAČNE IZLOČATI APNENEC

RAZISKOVALNA NALOGA

Avtor:

Sebastjan Turnšek

Mentor:

Aleksandra Ferenc, dipl. inž. kem. tehnol.

Mestna občina Celje, Mladi za Celje

Celje, 2023

Šolski center Celje

Srednja šola za kemijo, elektrotehniko in računalništvo

DOLOČANJE TEMPERATURE PITNE VODE, PRI KATERI SE ZAČNE IZLOČATI APNENEC

RAZISKOVALNA NALOGA

Avtor:

Sebastjan Turnšek

Mentor:

Aleksandra Ferenc, dipl. inž. kem. tehnol.

Mestna občina Celje, Mladi za Celje

Celje, 2023

ZAHVALA

Zahvalil bi se rad Šolskemu centru Celje za možnost izvedbe raziskovalne naloge v laboratoriju in za možnost uporabe nekaterih zelo pomembnih naprav in aparatur.

Še posebej se zahvaljujem učiteljici in hkrati mentorici ge. Aleksandri Ferenc za pomoč pri izvajanju eksperimentov in za nasvete pri izvedbi teh.

Zahvaljujem se tudi Špeli Cvikl Tovornik in sošolcu Matiji Florjanu, ki sta mi bila v veliko pomoč pri uporabi aparatur in izvedbi eksperimentalnega dela.

Za jezikovne nasvete pri pisanju raziskovalne naloge bi se zahvalil profesorici ge. Valentini Hrastnik.

Na koncu bi se še rad zahvalil družini za spodbudo in moralno podporo pri izvajanju eksperimenta ter za pomoč pri pisanju raziskovalne naloge.

KAZALO

KAZALO.....	4
KAZALO SLIK.....	6
KAZALO TABEL.....	7
KAZALO GRAFIKONOV	8
POVZETEK	9
1 UVOD.....	10
2 TEORETIČNI DEL.....	11
2.1 TEORETIČNE OSNOVE PREIZKOVANEGA VZORCA	11
2.1.1 Voda	11
2.1.2 Celotni anorganski ogljik oz. TIC	11
2.1.3 Alkaliteta in trdota vode	12
2.2 TEORETIČNE OSNOVE METOD DELA.....	13
2.2.1 Titracija.....	13
2.2.2 Termostatiranje.....	15
2.2.3 Ponovljivost in natančnost.....	16
2.2.4 Računsko določanje ubežnikov	18
3 PRAKTIČNI DEL	19
3.1 POTREBŠČINE.....	19
3.1.1 Kemikalije	19
3.1.2 Inventar.....	19
3.2 VARSTVO PRI DELU IN SKRB ZA OKOLJE.....	20
3.3 POSTOPKI DELA.....	20
3.3.1 Priprava 0,1 M HCl	20
3.3.2 Standardizacija 0,1 M HCl	21
3.3.3 Vzorčenje vode	21
3.3.4 Titracija vzorca vode z 0,1 M HCl	21
3.3.5 Termostatiranje vzorca vode	22
3.3.6 Titracija vzorca vode pri različnih temperaturah.....	22
3.3.7 Titracija vrelega vzorca vode	23
4 MERITVE IN IZRAČUNI	24
4.1 MERITVE.....	24
4.1.1 Standardizacija 0,1 M HCl	24
4.1.2 Titracija vzorca vode	24
4.2 IZRAČUNI	26

4.2.1	Priprava 0,1 M HCl	26
4.2.2	Standardizacija 0,1 M HCl	26
4.2.3	Vsebnost hidrogen karbonatov v vzorcu vode	28
5	REZULTATI IN DISKUSIJA	34
5.1	STANDARDIZACIJA 0,1 M HCl	34
5.2	VSEBNOST HIDROGEN KARBONATNIH IONOV V VZORCU VODE PRI RAZLIČNIH TEMPERATURAH	34
5.2.1	Vzorec vode pri osnovnih pogojih	36
5.2.2	Vzorec vode pri 20 °C	37
5.2.3	Vzorec vode pri 40 °C	37
5.2.4	Vzorec vode pri 60 °C	38
5.2.5	Vzorec vode pri 70 °C	39
5.2.6	Vzorec vode pri 80 °C	40
5.2.7	Vreli vzorec vode.....	40
6	ZAKLJUČEK	42
7	LITERATURA	43

KAZALO SLIK

Slika 1: Karbonatno-alkalno ravnoesje.....	13
Slika 2: Inventar in pripomočki za izvedbo titracij	14
Slika 3: Ekvivalentna točka titracije	14
Slika 4: Ultra termostat.....	15
Slika 5: Netočnost in natančnost	17
Slika 6: Točnost in nenatančnost.....	17
Slika 7: Tehtanje z odvzemanjem iz tehtiča na analizni tehnicci.....	21
Slika 8: Termostatiranje vzorca pitne vode	22
Slika 9: Levo - pred titracijo Desno - ko dosežemo ekvivalentno točko.....	22
Slika 10: Inventar za vrenje vzorca	23
Slika 11: Ohlajeni prevreti vzorec vode	35

KAZALO TABEL

Tabela 1: Kritične vrednosti za zavrnitveni koeficient pri različnih stopnjah verjetnosti.....	18
Tabela 2: Kemikalije, potrebne za izvedbo eksperimentalnega dela.....	19
Tabela 3: Stekleni inventar, potreben za izvedbo eksperimentalnega dela	19
Tabela 4: Nestekleni inventar, potreben za izvedbo eksperimentalnega dela	20
Tabela 5: Mase primarnega standarda Na ₂ CO ₃ in volumen porabljene klorovodikove kisline za standardizacijo	24
Tabela 6: Volumen porabljene 0,1 M HCl pri posamezni paralelki za vzorec vode pri temperaturi 15 °C, 20 °C, 40 °C.....	24
Tabela 7: Volumen porabljene 0,1 M HCl pri posamezni paralelki za vzorec vode pri temperaturi 60 °C, 70 °C in 80 °C.....	25
Tabela 8: Volumen porabljene 0,1 M HCl pri posamezni paralelki za vzorec vode pri temperaturi vrelišča	25
Tabela 9: Množinske koncentracije klorovodikove kisline za posamezno paralelko	27
Tabela 10: Množinske in masne koncentracije HCO ₃ ⁻ pri osnovnih pogojih	30
Tabela 11: Množinske in masne koncentracije HCO ₃ ⁻ ionov pri temperaturi 20 °C	30
Tabela 12: Množinske in masne koncentracije HCO ₃ ⁻ ionov pri 40 °C	31
Tabela 13: Množinske in masne koncentracije HCO ₃ ⁻ ionov pri 60 °C	31
Tabela 14: Množinske in masne koncentracije HCO ₃ ⁻ ionov pri 70 °C	32
Tabela 15: Množinska in masna koncentracija HCO ₃ ⁻ ionov pri 80 °C	32
Tabela 16: Množinske in masne koncentracije HCO ₃ ⁻ ionov pri 100 °C	33
Tabela 17: Standardne in relativne standardne deviacije pri posamezni temperaturi	33
Tabela 18: Povprečna masna koncentracija HCO ₃ ⁻ ionov in absolutni odmik od aritmetične sredine pri posamezni temperaturi.....	34
Tabela 19: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri osnovnih pogojih	36
Tabela 20: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 20 °C	37
Tabela 21: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 40 °C	37
Tabela 22: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 60 °C	38
Tabela 23: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 70 °C	39
Tabela 24: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 80 °C	40
Tabela 25: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 100 °C	40

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Odstopanje množinskih koncentracij HCl posameznih paralelk od povprečne vrednosti množinske koncentracije HCl pri standardizaciji	34
Grafikon 2: Masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v odvisnosti od temperature pitne vode	36
Grafikon 3: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- ionov na posamezno paralelke od povprečne masne koncentracije HCO_3^- ionov v vzorcu pitne vode pri osnovnih pogojih.....	36
Grafikon 4: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- ionov na posamezno paralelke od povprečne masne koncentracije HCO_3^- ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 20 °C	37
Grafikon 5: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- ionov na posamezno paralelke od povprečne masne koncentracije HCO_3^- ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 40 °C	38
Grafikon 6: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- ionov na posamezno paralelke od povprečne masne koncentracije HCO_3^- ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 60 °C	38
Grafikon 7: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- ionov na posamezno paralelke od povprečne masne koncentracije HCO_3^- ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 70 °C	39
Grafikon 8: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- ionov na posamezno paralelke od povprečne masne koncentracije HCO_3^- ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 80 °C	40
Grafikon 9: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- ionov na posamezno paralelke od povprečne masne koncentracije HCO_3^- ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 100 °C ...	41

POVZETEK

V vodi je raztopljen ogljik v različnih oblikah: v obliki ogljikovega dioksida, pridobljenega iz ozračja, karbonatov in hidrogen karbonatov, ki so medsebojno odvisni. Veliko vlogo igrajo hidrogen karbonati, katerih koncentracija je odvisna od pH in temperature vode. V raziskovalnem delu je prikazano volumetrično določanje vsebnosti hidrogen karbonatnih ionov v pitni vodi v odvisnosti od temperature. S titracijo vode s klorovodikovo kislino ob prisotnosti indikatorja metil-oranž določali, pri kateri temperaturi se v začenja izločati apnenec oz. vodni kamen, ki v vodi ni topen in ki s tem predstavlja velike težave cevnim sistemom. Ugotovili smo, da vsebnost hidrogen karbonatnih ionov s temperaturo pada, kar kaže, da se z večanjem temperature vode, hkrati povečuje tudi koncentracija neraztopljenih karbonatnih ionov. Posledica je nalaganje vodnega kamna v cevnih sistemih. Z višanjem temperature se zgodi, da se v vodi lahko razaplja manjša količina ogljikovih spojin. Rezultati kažejo, da se karbonati oz. apnenec začenja izločati pri temperaturi 60 °C. Temu pojavu pravimo nastanek vodnega kamna.

1 UVOD

Voda je ključna snov vseh živih organizmov, saj jo človek največkrat uporablja za pitje, kuhanje, pranje in umivanje. Ta vsebuje številne raztopljene in suspendirane delce, ki vplivajo na lastnosti vode. Ena izmed pomembnejših snovi v vodi so hidrogen karbonatni ioni. To so anioni, ki pridejo v vodo s prehajanjem vode čez kamnito obliko največkrat kalcijevega in magnezijevega karbonata. Ta dva ob prisotnosti ogljikovega (IV) oksida iz ozračja reagirata v vodi do hidrogen karbonatov, ki so topnejši v vodi in povzročajo zvišanje pH vrednosti vode. Velik del vode se uporablja za higieno, v domove jo lahko dovajamo samo z uporabo cevnih sistemov in naprav. S segrevanjem vode, se ravnotežje pomakne v smer izločanja apnenca, nam znani kot vodni kamen, ki je v vodi netopen. Vodni kamen se odlaga na stene cevi in drugih naprav, kot so na primer bojlerji, kar dolgoročno povzroča veliko škodo.

Glavni namen raziskovalne naloge je bil preučevanje vpliva temperature na količino hidrogen karbonatov v vodi. Namen je bil ugotoviti, pri kateri temperaturi se začne iz pitne vode množično izločati apnenec, kar bi nam koristilo pri rokovovanju z bojlerji in cevodnimi sistemi.

Hipoteze, ki sem si jih zastavil pred izvajanjem raziskovalne naloge, so:

1. Z višanjem temperature pitne vode se bo v vodi manjšala koncentracija hidrogen karbonatnih ionov in hkrati večala koncentracija karbonatov oz. apnenca.
2. Apnenec oz. vodni kamen se bo začel izločati v temperturnem območju med 50 °C in 60 °C, vendar bo šlo za zelo majhne koncentracije.
3. Izločanje hidrogen karbonatnih ionov iz pitne vode ne bo linearно.

Za dokazovanje vsebnosti hidrogen karbonatnih ionov pri različnih temperaturah smo izvedli nevtralizacijske titracije z 0,1 M klorovodikovo kislino, ki smo jo predhodno standardizirali s primarnim standardom Na_2CO_3 oz. natrijevim karbonatom, ob prisotnosti indikatorja metil oranž. Z velikim številom meritev in titracij smo ugotavljali tudi ponovljivost in natančnost metode.

2 TEORETIČNI DEL

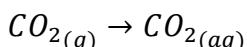
2.1 TEORETIČNE OSNOVE PREIZKOVANEGA VZORCA

2.1.1 Voda

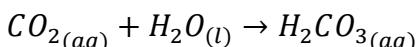
Voda je polarna anorganska molekula s kemijsko formulo H_2O . Je brezbarvna tekočina, ki je brez vonja in brez okusa. Atomi znotraj molekul se med seboj povezujejo z močno kovalentno vezjo, med molekulami pa so prisotne močne vodikove vezi. Pri osnovnem atmosferskem tlaku ima temperaturo vrelišča pri $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter temperaturo zmrzišča pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gostoto ima zaradi vodikovih vezi zelo nizko, ta znaša pri osnovnih pogojih $0,9982\text{ g/mL}$. Spada med najbolj razširjeno tekočino na svetu, saj predstavlja 70% celotnega planeta in 70% celotnega človeka. Prav tako je najpogosteje uporabljeni tekočini, saj se uporablja v večini industriji, predvsem pa v hidroelektrarnah in prehrambni industriji. Je osnovna snov, potrebna za preživetje vsakega živega organizma. V njej so raztopljeni številne snovi in ioni, ki vplivajo na fizikalne in kemijske lastnosti vode (električna prevodnost, trdota, BPK, površinska napetost, gostota,...). Voda, vzeta iz pipe lahko vsebuje številne ione in škodljive snovi, ki lahko pridejo v vodo zaradi različnih razlogov kot so kmetijstvo, industrija in promet.

2.1.2 Celotni anorganski ogljik oz. TIC

Skupni anorganski ogljik ali TIC je seštevek vseh vrst anorganskega ogljika. V vodi so lahko raztopljeni tako organski kot tudi anorganski ogljik v različnih oblikah. Anorganski ogljik je v vodi prisoten najpogosteje v obliki CO_2 , ogljikove kisline H_2CO_3 , hidrogen karbonatnih ionov HCO_3^- in v obliki karbonatnih ionov CO_3^{2-} . Je zelo pomemben parameter pri merjenju naravnih in pitnih voda, povezanih s pH in oceno pretoka ogljikovega dioksida. Anorganski ogljik lahko delimo na raztopljeni ali v obliki delcev. Raztopljeni anorganski ogljik se lahko naprej pretvarja v anorganske delce ogljika (zobarjanjem) ali v organske delce ogljika (s fotosintezo).



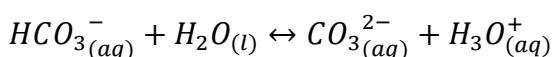
Ogljikov dioksid, ki pride v vodo iz ozračja, se v njej razaplja, pri čemer nastane vodna raztopina ogljikovega dioksida, ki je ključnega pomena za nadaljnje reakcije. Ogljikov dioksid pogosto pride v vodo kot posledica industrijskih procesov.



Zelo majhna količina raztopljenega ogljikovega dioksida reagira z vodo, pri čemer nastane zelo šibka ogljikova (IV) kislina. Ta pojav imenujemo kisli dež.



Protolitska reakcija ogljikove (IV) kisline z vodo poteka v dveh stopnjah; v obeh primerih nastajajo oksonijevi ioni, kar je posledica protolize kisline.



Karbonat je torej konjugirana baza hidrogen karbonatnemu ionu, ta pa je konjugirana baza ogljikove (IV) kisline.

Karbonat je sol ogljikove (IV) kisline (H_2CO_3), ki spada med šibke kisline. Večina karbonatov je bele barve. Karbonizacija je kemijski proces, pri katerem se ogljikov dioksid iz ozračja pretvarja v karbonate, hidrogen karbonate in ogljikovo kislino v vodi. V geografiji se izraz karbonat uporablja tudi za karbonatne minerale in karbonatne kamnine, ki so sestavljene iz karbonatnih mineralov. Najbolj pogosti karbonatni minerali so kalcit ali kalcijev karbonat (znan kot apnenec), dolomit ali kalcijev magnezijev karbonat ter siderit ali železov (II) karbonat. Karbonati so pri sobnih pogojih v vodi zelo slabo topni. Med karbonati, hidrogen karbonati in ogljikovim dioksidom v vodi prevladuje dinamično ravnotežje.

Bikarbonat ali hidrogenkarbonat je anion, sestavljen iz več atomov, s kemijsko formulo HCO_3^- . Sestavljen je iz osrednjega ogljikovega atoma, obdanega s tremi kisikovimi atomi. Na enega izmed teh kisikov je vezan še vodik. Večina hidrogen karbonatov je pri osnovnih pogojih dobro topnih v vodi v primerjavi s karbonati, kar je posledica njihove polarnosti. Hidrogen karbonatna sol nastane pri reakciji med pozitivnim kationom in bikarbonatno skupino, pri čemer se kation veže na negativno nabit atom kisika. Bikarbonat ima ključno vlogo tudi v človeškem sistemu, saj je bistven za pH puferski sistem, ki uravnava pH v telesu. Najpogostejsa sol hidrogen karbonatnih ionov je natrijev bikarbonat, znan tudi kot pecilni prašek, ki se uporablja v pekarstvu. Pri segrevanju vode, se zaradi pomika ravnotežja v smer nastanka karbonatov začne izločati apnenec, imenovan tudi vodni kamen.

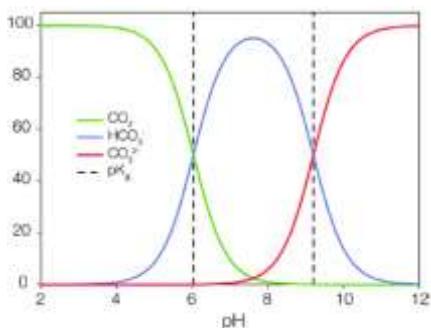


Hidrogen karbonati so zelo pomembni, saj imajo možnost nevtralizacije želodčne kisline, kar je dodana vrednost za bolnike, če trpijo zaradi zgage in želodčnih težav, ki jih povzroča kislina v želodcu.

2.1.3 Alkaliteta in trdota vode

Alkaliteta je sposobnost vode, da nevtralizira kisline in je posledica prisotnosti hidroksidov, karbonatov in hidrogen karbonatov ter prisotnost nekaterih kationov. Določimo jo s titracijo, pri čemer se uporablja že predhodno standardizirana kislina. Pogosto se izraz zamenjuje z izrazom alkalinost oz. kislost vode, ki jo povzročajo hidroksilni in oksonijevi ioni. Alkaliteto lahko izražamo v enotah mg/L $CaCO_3$ in je odvisna od pH vrednosti vode. Določa se lahko skupna alkaliteta, ki je sestavljena iz m-alkalitete, pri kateri se kot indikator uporablja metil oranž ter p-alkaliteta, za katero je značilno, da se uporablja fenolftalein.

$$\text{Alkaliniteta} = [HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$



Slika 1: Karbonatno-alkalno ravnovesje

Vir: https://www.researchgate.net/figure/Bjerrum-plot-showing-DIC-speciation-over-pH-temperature-20C-pressure-1-dbar_fig3_279401119, Celje. Dostopno 1.4.2023.

Trda voda je voda, ki vsebuje veliko koncentracijo mineralnih ionov, najpogosteje so kalcijevi in magnezijevi ioni. Karbonati, ki pridejo v vodo najpogosteje preko tal, v vodi reagirajo s ogljikovim dioksidom, pri čemer nastanejo hidrogen karbonati. Trdota je lastnost vsake vode in predstavlja vsoto začasne in trajne trdote. Začasno trdoto povzročajo v vodi raztopljeni magnezijevi in kalcijevi hidrogen karbonati, odstranimo pa jo lahko samo z prekuhavanjem vode. Trajna trdota pa je posledica prisotnosti magnezijevih in kalcijevih sulfatov, ki pa jih s prekuhavanjem ni mogoče odstraniti, saj ostaneta oba iona v vodi.

Vodni kamen je trda, bela in kredasta usedlina, sestavljena predvsem iz kalcijevega karbonata. Imenujemo ga tudi kalcijev kamen ali kotlovec. Najpogosteje nastaja kot posledica prisotnosti topnega kalcijevega bikarbonata. Ta pri povišanih temperaturah razпадa na netopen kalcijev karbonat. Pogosto se pritrdi na površine cevi, grelnikov, bojlerjev in drugih grelnih naprav. Na dolgi rok se koncentracija vodnega kamna v cevnih sistemih povečuje, njegova odstranitev pa je zelo težka in draga. Hkrati se z nalaganjem vodnega kamna slabša pretok vode po ceveh, zmanjšuje učinkovitost gretja vode in poveča uporabo energije. Prenizka temperature pitne vode omogoča nastanek bakterije Legionela, ki z pitjem nima nobenih posledic zaradi želodčne kisline. Temperaturno območje bojlerjev se giba med 10 °C in 90 °C, vendar dobavitelji priporočajo nastavitev temperature med 40 °C in 60 °C.

2.2 TEORETIČNE OSNOVE METOD DELA

2.2.1 Titracija

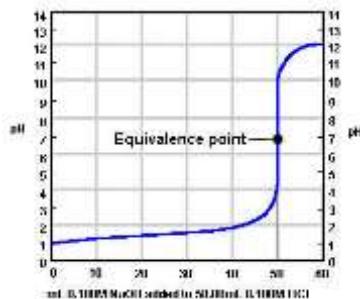
Titracija ali volumetrična metoda je definirana kot proces, pri katerem določamo vsebnost substance A z dodajanjem standardizirane raztopine B, imenovan tudi titrant. Z njim titriramo, dokler ne dosežemo ekvivalentne točke. To je razvidno v spremembni barve indikatorja, ki ga že predhodno dodamo v raztopino neznane koncentracije. Najpogosteje se kot indikatorji lahko uporabljametiloranž, fenolftalein, brom timol modro itd. Gre za volumetrično analizo, saj je najpomembnejša meritev prav volumen porabljenega titranta ali standarda. Gre torej za dodajanje standardne raztopine, katere koncentracija nam je že znana. Za titracije se uporablja bireta, vpeta v navpičnem položaju, in erlenmajerica, ki ima takšno obliko, da lahko med dodajanjem standarda mešamo.



Slika 2: Inventar in pripomočki za izvedbo titracij

Poznamo štiri vrste titracij: nevtralizacijska titracija, oksidacijsko redukcijska titracija, kompleksometrična titracija in obarjalna titracija. Pri kislinsko-bazni titraciji določamo koncentracijo znanih kislin in baz, zato je potreben še kislinsko-bazni indikator, ki mora v ekvivalentni točki spremeniti barvo. Pri nevtralizacijski titraciji nastane raztopina soli in vode.

Ekvivalentna točka je točka titracije, ki jo dosežemo, ko dodamo določeno količino titranta, da pri tem nevtraliziramo analizirano snov v erlenmajerici. Ekvivalentno točko lahko poleg titracij dokazujemo še z merjenjem pH vzorca, z merjenjem temperature ali z merjenjem prevodnosti.



Slika 3: Ekvivalentna točka titracije

Vir: <https://groups.chem.ubc.ca/courseware/pH/section14/index.html>. Celje. Dostopno 13.1.2023

Standardizacija je postopek, s katerim ugotavljamo točno koncentracijo določene raztopine. Standardizacijo lahko izvajamo na različne načine. Najpogosteje se standardizira z gravimetrično, elektrogravimetrično, kolumetrično ali titrimetrično metodo. Standardna raztopina je torej raztopina, ki ima že vnaprej določeno točno koncentracijo ali sestavo. Pri tem je zelo pomembno, da so v času uporabe čim bolj obstojne.

Bireta je steklena cevka, ki ima na spodnjem delu ventil, s katerim odpiramo oz. zapiramo dotok raztopine iz birete v erlenmajerico, čašo ali drugo steklovino. Na zgornjem delu ima odprtino, skozi katero vplivamo z malim lijem ali kapalko standardizirano raztopino. Na njej je merilna skala, s katere odčitamo porabljen volumen standarda.

HCl je vodna raztopina plinastega vodikovega klorida, ki se ga pridobiva s spajanjem vodika in klora v elementarnem stanju. Spada med močne kisline, zato ima pH nižji od 7. V analizni laboratorijih se pogosto uporablja klorovodikova kislina z masnim deležem 37 %. Je ena izmed najpogosteje uporabljenih kislin v industriji, vendar je akutnostrupena in jedka. Je brezbarvna tekočina, ki jo imenujemo tudi želodčna kislina.

Metiloranž je indikator pH vrednosti, ki se zelo pogosto uporablja pri titracijah. Z njim ugotavljamo stopnjo kislosti oz. bazičnosti. Metiloranž ima interval obarvanja med pH 3,1 do 4,4. Barva metiloranža v kisli raztopini je rdečerjava oz. čebulna, v bazični raztopini se obarva indikator rumeno.

2.2.2 Termostatiranje

Termostatiranje je proces segrevanja ali ohlajevanja raztopine in se izvaja vedno pred merjenjem določenih lastnosti. Uporablja se torej z namenom, da raztopini oz. neki določeni snovi vzpostavimo oz. ustalimo določeno temperaturo, saj je večina fizikalnih lastnosti snovi odvisna od njene temperature. Najpogosteje se v kemiji uporablja vodna kopel, kjer torej temperaturo določene snovi uravnavamo z vodo. Ta postopek se uporablja v velikih industrijah. Naprava za termostatiranje se imenuje ultra termostat.



Slika 4: Ultra termostat

2.2.3 Ponovljivost in natančnost

Preciznost ali ponovljivost podaja sipanje rezultatov pri posameznih meritvah. Če meritve potekajo ena za drugo, govorimo o ponovljivosti rezultatov na krajši rok. Obratno velja, če izvajamo meritve z nekim časovnim zamikom. Ponovljivost se določa tako, da se izvaja velika števila meritev. Inštitucije lahko izvedejo do 100 meritev, ki se jim določi povprečna vrednost ali aritmetična sredina:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i}{i}$$

Kjer je:

\bar{x} povprečna vrednost meritev

i število meritev

S standardno deviacijo in relativno standardno deviacijo določimo še odmik oz. absolutno ter relativno napako od povprečne vrednosti meritev. Je ena izmed metod, ki se določa pri vsaki validaciji. Standardno deviacijo izračunamo po sledeči enačbi:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)}{i-1}}$$

Kjer je:

Σ seštevek

x_i vrednost pri posamezni meritvi

i število meritev

Relativna standardna deviacija se določa po formuli:

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

Natančnost nam pove, v kolikšni meri smo se z določeno metodo uspeli približati pravi ali sprejemljivi vrednosti. Natančnost meri razmerje med rezultatom in sprejemljivo vrednostjo. Obravnavata tudi ujemanje rezultatov, ki so bili pridobljeni na enak način. Natančnost je stopnja, ki kaže na to, da nadaljnje meritve in izračuni kažejo enake ali med seboj podobne rezultate. Natančnost se izraža z absolutno in relativno napako, ki jo je včasih težko določiti, ker ne poznamo prave vrednosti. Velikokrat se namesto prave vrednosti uporablja sprejemljiva vrednost. Absolutni odmik izračunamo po formuli:

$$\Delta x = |x_i - \bar{x}|$$

Kjer je:

Δx absolutna napaka od povprečne vrednosti

Relativna napak pa je odvisna od absolutne napake in se izračuna po formuli:

$$E_r = \frac{\Delta x}{x_{prava.}}$$

Kjer je:

E_r relativna napaka

$x_{prava.}$ prava oz. sprejemljiva vrednost

Povprečni absolutni odmik od aritmetične sredine izračunamo:

$$\Delta \bar{x} = \frac{\Sigma(\bar{x} - x_i)}{i}$$

Kjer je:

$\Delta \bar{x}$ povprečni absolutni odmik od aritmetične sredine

Natančnost je v tesni povezavi s točnostjo. Rezultati so lahko točni in ne natančni, lahko so točni in natančni, lahko so netočni in natančni ter tudi netočni in nenatančni. Rezultat je lahko veljaven samo takrat, kadar je točen in natančen.



Slika 6: Točnost in
nenatančnost



Slika 5: Netočnost in
natančnost

Vir: https://sl.wikipedia.org/wiki/To%C4%8Dnost_in_natan%C4%8Dnost. Celje. Dostopno: 13.1.2023

2.2.4 Računsko določanje ubežnikov

Q test je test, ki se pogosto uporablja v statistiki za iskanje in zavrnitev izstopajočih vrednosti (ubežnikov). Q test izvedemo tako, da posamezne vrednosti razvrstimo po velikosti in izračunamo razliko med najnižjo ter najvišjo vrednostjo. Po določitvi vprašljive vrednosti izračunamo razliko te meritve z njeno najbližjo vrednostjo. Zavrnitveni koeficient izračunamo:

$$Q = \frac{d}{w}$$

Kjer je:

d razlika med sosednjima meritvama

w razlika med najnižjo in najvišjo vrednostjo

Zavrnitveni koeficient primerjamo s kritično vrednostjo zavrnitvenega koeficiente glede na različno stopnjo verjetnosti, največkrat je 95 % stopnja verjetnosti. Če je $Q_{krit} > Q$, vrednosti ne upoštevamo in jo zavrzemo.

Tabela 1: Kritične vrednosti za zavrnitveni koeficient pri različnih stopnjah verjetnosti

Kritična vrednost zavrnitvenega koeficiente za stopnjo verjetnosti:			
N	90 %	95 %	99 %
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

3 PRAKTIČNI DEL

3.1 POTREBŠČINE

3.1.1 Kemikalije

Tabela 2: Kemikalije, potrebne za izvedbo eksperimentalnega dela

Ime	Formula	Agregatno stanje	Nevarnosti
37% klorovodikova kislina	HCl	(aq)	
Metiloranž	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	(aq)	
Natrijev karbonat, primarni standard	Na ₂ CO ₃	(s)	

3.1.2 Inventar

V tabeli 3 je prikazan celoten stekleni inventar, njegova velikost in število kosov posameznega inventarja za izvedbo eksperimentalnega dela.

Tabela 3: Stekleni inventar, potreben za izvedbo eksperimentalnega dela

Ime inventarja	Velikost	Število kosov inventarja
Steklena čaša	100 mL	1x
Steklena čaša	600 mL	1x
Steklena čaša	2000 mL	1x
Bireta	50 mL	1x
Bireta	10 mL	1x
Erlenmajerica	250 mL	10x
Merilna pipeta	20 mL	1x
Polnilna pipeta	100 mL	1x
Merilna bučka	2000 mL	1x
Urno steklo	/	1x
Kapalka	5 mL	2x

V tabeli 4 je prikazan ne stekleni inventar in pripomočki ter število posameznega kosa za izvedbo eksperimentalnega dela.

Tabela 4: Nestekleni inventar, potreben za izvedbo eksperimentalnega dela

Ime inventarja oz. pripomočka	Število kosov inventarja
Laboratorijsko stojalo	1x
Prižema za bireto	1x
Mali lij	1x
Alkoholni termometer	1x
Puhalka z deionizirano vodo	5x
Bela podlaga za titracijo	1x
Ultra termostat	2x
Parafilm	/

3.2 VARSTVO PRI DELU IN SKRB ZA OKOLJE

Pomembno je nošenje laboratorijske halje in zaščitnih očal. Zaščitna očala so bila pomembna, saj segrevamo vodo v časi in je možnost, da lahko pri tem procesu poči. Obvezna so tudi zaščitna očala, ker delamo s 37 % HCl. Pri pripravi 0,1M klorovodikove kislino uporabljamo zaščitne rokavice, saj je kislina zelo jedka. Klorovodikovo kislino, ki nam je po opravljeni vaji ostala, smo odvrgli v kanister, opremljen s številko 1, kamor odlagamo vse kislino in baze. Lahko bi tudi kar odvrgli v odtok, saj gre za zelo razredčeno kislino, ki ne škoduje okolju. Z metiloranžem smo rokovali zelo previdno, saj je smrtno nevaren. Delovno mesto je čisto in sistematično ter ga ne zapuščamo. Delajoč ultra termostat, s katerim segrevamo oz. termostatiramo vodo, pravilno označimo, da ne povzročamo nepotrebnih poškodb in opeklín.

3.3 POSTOPKI DELA

3.3.1 Priprava 0,1 M HCl

Izračunamo volumen 37 % klorovodikove kislino za pripravo 0,1 M. 2 L merilno bučko očistimo z vodo in napolnimo približno 1/3 z deionizirano vodo. Z merilno pipeto, ki jo predhodno očistimo in speremo s 37 % HCl, odpipetiramo v merilno bučko izračunano količino HCl. S puhalko in kapalko dopolnimo bučko do zgornje oznake. Pazimo na spodnji meniskus. Raztopino v merilni bučki dobro pretresememo. Bučko primerno označimo z imenom kemikalije, datumom in nevarnostmi. Pripravljeno raztopino skrbno shranimo v omaro.

3.3.2 Standardizacija 0,1 M HCl

Za standardizacijo uporabimo primerni standard Na_2CO_3 . V 300 mL erlenmajerico zatehtamo na analizni tehtnici (0,0001) z odvzemanjem približno med 160 in 180 mg natrijevega karbonata. Standard imamo na tehtču, ki je postavljen na analizno tehtnico in tariramo. Odvzamemo toliko natrijevega karbonata, da bo na tehtnici kazalo med -0,160 do -0,180 g. Pomembno je, da uporabljeno žličko dobro speremo z majhno količino deionizirane vode. Primerni standard raztopimo v približno 100 mL vode in dodamo 2-3 kapljice indikatorja metiloranž, da se spremeni barva iz prozorno v rumeno. V 50 mL bireto vlijemo pripravljeno raztopino HCl in titriramo do spremembe barve iz rumene v rdečerjavo oz. čebulnato. Z birete odčitamo porabljen volumen klorovodikove kisline. Standardiziramo 10-krat, da določimo tudi ponovljivost meritev.



Slika 7: Tehtanje z odvzemanjem iz tehtča na analizni tehtnici

3.3.3 Vzorčenje vode

Pripravimo 10 L kanister, ki ga večkrat speremo z vodo, ki ji določamo vsebnost hidrogen karbonatnih ionov. Vodo iz pipe pustimo teči vsaj 2 minuti, toliko da bo voda konstantna. Kanister do vrha napolnimo z vodo in dobro zapremo, da ni prisotnega zraka. Kanister primerno označimo in shranimo.

3.3.4 Titracija vzorca vode z 0,1 M HCl

Vodo, ki jo vzamemo iz pipe, takoj titriramo s standardizirano 0,1M klorovodikovo kislino, da določimo vsebnost hidrogen karbonatnih ionov pri osnovnih pogojih. V 300 mL erlenmajerico odpipetiramo s polnilno pipeto točno 100 mL vzorca vode in dodamo 2-3 kapljice indikatorja metiloranž. V 10 mL bireto vlijemo standardizirano raztopino HCl. Pod bireto postavimo 600 mL stekleno čašo, v katero lovimo vse odpadke. Pod laboratorijsko stojalom še postavimo belo podlago, da lažje zaznamo spremembo barve. Titriramo do spremembe barve vode iz rumene v rdečerjavo oz. čebulno. Iz birete odčitamo porabo raztopine HCl. Meritev izvedemo 10-krat.

3.3.5 Termostatiranje vzorca vode

V 1,5 L plastično steklenico iz kanistra nalijemo vzorec vode. Pomagamo si s kvantitativnim lijem. Plastenko postavimo v kopel v ultra termostatu. Ultra termostat vključimo in na meniju nastavimo temperaturo kopeli na določeno temperaturo. Počakamo, da kopel doseže nastavljeno temperaturo, in pustimo plastenko v njej za dobrih 20 minut, da se voda v njej primerno standardizira. Pomembno je, da je celotna količina vode v plastenki pod gladino termostatske kopeli.



Slika 8: Termostatiranje vzorca pitne vode

3.3.6 Titracija vzorca vode pri različnih temperaturah

Vzorec vode pri temperaturah 20 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C in 80 °C po istem postopku, kot je navedeno v poglavju 3.3.4, titriramo s standardizirano 0,1M HCl. Iz 1,5 L plastenke odpipetiramo 100 mL vzorca vode in dodamo indikator metiloranž. Sprememba barve vode je enaka, torej iz rumene v čebulnato ali rdečerjavo.



Slika 9: Levo - pred titracijo Desno - ko dosežemo ekvivalentno točko

3.3.7 Titracija vrelega vzorca vode

V 2 L stekleno čašo nalijemo več kot 1 L vzorca vode. Postavimo si trinožno stojalo in keramično mrežico, pod katero prižgemo plinski gorilnik. Čašo z vodo postavimo na karmično mrežico in segrevamo vodo do vrenja. Stekleno čašo pokrijemo z urnim steklom in pustimo, da vre dobrih 10 minut. Po segrevanju čašo zapremo s parafilmom in urnim steklom in postavimo v digestorij, dokler se popolnoma ne ohladi. Karbonati v vodi se posedejo, zgornjo plast pa uporabimo za titracijo. Delamo po istem postopku, ki je naveden v poglavju 3.3.4. Izvedemo po 10 meritev, saj lahko s tem določimo še ponovljivost.



Slika 10: Inventar za vrenje vzorca

4 MERITVE IN IZRAČUNI

4.1 MERITVE

4.1.1 Standardizacija 0,1 M HCl

V tabeli 5 so prikazane mase primarnega standarda Na_2CO_3 na posamezno paralelko in porabljen volumen koncentrirane 0,1 M HCl.

Tabela 5: Mase primarnega standarda Na_2CO_3 in volumen porabljene klorovodikove kisline za standardizacijo

Paralelka	m(Na_2CO_3) [g]	V(HCl) [mL]
1	0,1742	32,80
2	0,1751	32,85
3	0,1753	32,90
4	0,1611	30,15
5	0,1622	30,40
6	0,1639	30,80
7	0,1740	32,70
8	0,1750	32,80
9	0,1739	32,65
10	0,1744	32,40

4.1.2 Titracija vzorca vode

V tabeli 6, 7 in 8 so prikazani porabljeni volumni standardizirane 0,1 M HCl na posamezno paralelko pri različnih temperaturah.

Tabela 6: Volumen porabljene 0,1 M HCl pri posamezni paralelki za vzorec vode pri temperaturi 15 °C, 20 °C, 40 °C

15 °C		20 °C		40 °C	
Paralelka	V(HCl) [mL]	Paralelka	V(HCl) [mL]	Paralelka	V(HCl) [mL]
1	5,78	1	5,76	1	5,74
2	5,78	2	5,75	2	5,77
3	5,76	3	5,75	3	5,78
4	5,78	4	5,77	4	5,78
5	5,76	5	5,77	5	5,76
6	5,75	6	5,76	6	5,76
7	5,76	7	5,78	7	5,75
8	5,74	8	5,76	8	5,74
9	5,77	9	5,75	9	5,76
10	5,72	10	5,76	10	5,75

Tabela 7: Volumen porabljene 0,1 M HCl pri posamezni paralelki za vzorec vode pri temperaturi 60 °C, 70 °C in 80 °C

60 °C		70 °C		80 °C	
Paralelka	V(HCl) [mL]	Paralelka	V(HCl) [mL]	Paralelka	V(HCl) [mL]
1	5,70	1	5,58	1	4,82
2	5,68	2	5,59	2	4,81
3	5,66	3	5,58	3	4,80
4	5,70	4	5,59	4	4,79
5	5,68	5	5,60	5	4,78
6	5,69	6	5,58	6	4,80
7	5,68	7	5,57	7	4,82
8	5,70	8	5,58	8	4,78
9	5,69	9	5,56	9	4,83
10	5,68	10	5,57	10	4,81

Tabela 8: Volumen porabljene 0,1 M HCl pri posamezni paralelki za vzorec vode pri temperaturi vrelišča

100 °C	
Paralelka	V(HCl) [mL]
1	1,72
2	1,70
3	1,69
4	1,70
5	1,71
6	1,68
7	1,68
8	1,68
9	1,70
10	1,71

4.2 IZRAČUNI

4.2.1 Priprava 0,1 M HCl

$$c(HCl) = \frac{n(HCl)}{V(AB)} = \frac{m(HCl)}{M(HCl) \times V(AB)}$$

$$m(HCl)_{100\%} = c(HCl) \times V(AB) \times M(HCl)$$

$$m(HCl)_{100\%} = 0,1 \frac{mol}{L} \times 2 L \times 36,46 \frac{g}{mol}$$

$$m(HCl)_{100\%} = 7,292 g$$

$$m(HCl)_{37\%} = \frac{m(HCl)_{100\%}}{w(HCl)}$$

$$m(HCl)_{37\%} = \frac{7,292 g}{0,37}$$

$$m(HCl)_{37\%} = 19,708 g$$

$$V(HCl)_{37\%} = \frac{m(HCl)_{37\%}}{\rho(HCl)_{37\%}}$$

$$V(HCl)_{37\%} = \frac{19,708 g}{1,19 \frac{g}{mL}}$$

$$V(HCl)_{37\%} = 16,56 mL$$

4.2.2 Standardizacija 0,1 M HCl



$$\frac{n(HCl)}{n(Na_2CO_3)} = \frac{2}{1}$$

$$n(HCl) = 2 \times n(Na_2CO_3)$$

$$n(HCl) = c(HCl) \times V(HCl)$$

$$c(HCl)_1 = \frac{2 \times m(Na_2CO_3)}{M(Na_2CO_3) \times V(HCl)}$$

$$c(HCl)_1 = \frac{2 \times 0,1742 \text{ g}}{105,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,0328 \text{ L}}$$

$$c(HCl)_1 = 0,1002 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

V tabeli 9 so prikazani množinske koncentracije koncentrirane klorovodikove kisline za posamezno paralelko.

Tabela 9: Množinske koncentracije klorovodikove kisline za posamezno paralelko

Paralelka	c(HCl) [mol/L]	Paralelka	c(HCl) [mol/L]
1	0,1002	6	0,1004
2	0,1006	7	0,1004
3	0,1005	8	0,1007
4	0,1008	9	0,1005
5	0,1007	10	0,1015

Izračun povprečne množinske koncentracije standardizirane HCl:

$$\bar{c}(HCl) = \frac{c_1(HCl) + c_2(HCl) + \dots + c_i(HCl)}{i}$$

$$\bar{c}(HCl) = \frac{(0,1002 + 0,1006 + 0,1005 \times 2 + 0,1008 + 0,1007 \times 2 + 0,1004 \times 2) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{9}$$

$$\bar{c}(HCl) = 0,1005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Izračun absolutnega odmika od povprečne vrednosti:

$$\Delta\bar{x} = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})}{i}$$

$$\Delta\bar{x} = \frac{0,0003 \times 2 + 0,0001 \times 3 + 0,0002 \times 2 + 2 \times 0}{9}$$

$$\Delta\bar{x} = 0,00014$$

Izračun standardne deviacije:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(\bar{\gamma} - \gamma_i)^2}{i-1}}$$

$$SD = \sqrt{\frac{2 \times (0,0003)^2 + (-0,0001)^2 + 2 \times (-0,0002)^2 + 2 \times (0,0001)^2 + 2 \times 0^2}{9-1}}$$

$$SD = 0,0002 \text{ mol/L}$$

Izračun relativne standardne deviacije:

$$RSD = \frac{SD}{\bar{\gamma}} \times 100\%$$

$$RSD = \frac{0,000190394 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times 100\%$$

$$RSD = 0,1894\%$$

4.2.3 Vsebnost hidrogen karbonatov v vzorcu vode

Izračun množinske koncentracije hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode:

$$c(HCO_3^-) = \frac{V(HCl) \times c(HCl)}{V(vzorec)}$$

$$c(HCO_3^-)_1 = \frac{0,00576 \text{ L} \times 0,1005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,1 \text{ L}}$$

$$c(HCO_3^-) = 0,0057888 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 1000$$

$$c(HCO_3^-) = 5,7888 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

Izračun masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode:

$$\gamma(HCO_3^-) = \frac{m(HCO_3^-)}{V(AB)}$$

$$\gamma(HCO_3^-) = c(HCO_3^-) \times M(HCO_3^-)$$

$$\gamma(HCO_3^-)_1 = 5,7888 \frac{mmol}{L} \times 61,02 \frac{g}{mol}$$

$$\gamma(HCO_3^-) = 353,23 \frac{mg}{L}$$

Izračun povprečne masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov:

$$\bar{\gamma}(HCO_3^-) = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \dots + \gamma_{10}}{i}$$

$$\bar{\gamma}(HCO_3^-) = \frac{(354,46 \times 3 + 353,23 \times 3 + 352,62 + 353,85 + 352,01) \frac{mg}{L}}{9}$$

$$\bar{\gamma}(HCO_3^-) = 353,5051 \frac{mg}{L}$$

Izračun absolutnega odmika od aritmetične sredine:

$$\Delta\bar{\gamma} = \frac{\Sigma(\bar{\gamma} - \gamma_i)}{i}$$

$$\Delta\bar{\gamma} = \frac{(0,9539 \times 3 + 0,2726 \times 3 + 0,8858 + 1,4990 + 0,3407) mg/L}{9}$$

$$\Delta\bar{\gamma} = 0,7117 mg/L$$

V tabeli 10 so prikazane množinske in masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov na posamezno paralelko ter povprečna koncentracijah in absolutni odmik od aritmetične sredine le-teh pri temperaturi vode 15 °C.

Tabela 10: Množinske in masne koncentracije HCO₃- pri osnovnih pogojih

Paralelka	c(HCO ₃ -) [mmol/L]	$\gamma(HCO_3^-)$ [mg/L]
1	5,8089	354,4590
2	5,8089	354,4590
3	5,7888	353,2325
4	5,8089	354,4590
5	5,7888	353,2325
6	5,7788	352,6193
7	5,7888	353,2325
8	5,7687	352,0061
9	5,7986	353,8458
10	5,7486	350,7796
		$\bar{\gamma} = 353,2325 \pm 0,8585$

V tabeli 11 so prikazane množinske in masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov na posamezno paralelko ter povprečna koncentracijah in absolutni odmik od aritmetične sredine le-teh pri temperaturi vode 20 °C.

Tabela 11: Množinske in masne koncentracije HCO₃- ionov pri temperaturi 20 °C

Paralelka	c(HCO ₃ -) [mmol/L]	$\gamma(HCO_3^-)$ [mg/L]
1	5,7888	353,2325
2	5,7788	352,6193
3	5,7788	352,6193
4	5,7986	353,8458
5	5,7986	353,8458
6	5,7888	353,2325
7	5,8089	354,4590
8	5,7888	353,2325
9	5,7788	352,6193
10	5,7888	353,2325
		$\bar{\gamma} = 353,2939 \pm 0,4538$

V tabeli 12 so prikazane množinske in masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov na posamezno paralelko ter povprečna koncentracijah in absolutni odmik od aritmetične sredine le-teh pri temperaturi vode 40 °C.

Tabela 12: Množinske in masne koncentracije HCO₃⁻ ionov pri 40 °C

Paralelka	c(HCO ₃ ⁻) [mmol/L]	$\gamma(HCO_3^-)$ [mg/L]
1	5,7687	352,0061
2	5,7986	353,8458
3	5,8089	354,4590
4	5,8089	354,4590
5	5,7888	353,2325
6	5,7888	353,2325
7	5,7788	352,6193
8	5,7687	352,0061
9	5,7888	353,2325
10	5,7788	352,6193
$\bar{\gamma} = 353,1712 \pm 0,6868$		

V tabeli 13 so prikazane množinske in masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov na posamezno paralelko ter povprečna koncentracijah in absolutni odmik od aritmetične sredine le-teh pri temperaturi vode 60 °C.

Tabela 13: Množinske in masne koncentracije HCO₃⁻ ionov pri 60 °C

Paralelka	c(HCO ₃ ⁻) [mmol/L]	$\gamma(HCO_3^-)$ [mg/L]
1	5,7285	349,5531
2	5,7084	348,3266
3	5,6883	347,1001
4	5,7285	349,5531
5	5,7084	348,3266
6	5,7185	348,9398
7	5,7084	348,3266
8	5,7285	349,5531
9	5,7185	348,9398
10	5,7084	348,3266
$\bar{\gamma} = 348,8717 \pm 0,4845$		

V tabeli 14 so prikazane množinske in masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov na posamezno paralelko ter povprečna koncentracijah in absolutni odmik od aritmetične sredine le-teh pri temperaturi vode 70 °C.

Tabela 14: Množinske in masne koncentracije HCO₃⁻- ionov pri 70 °C

Paralelka	c(HCO ₃ ⁻) [mmol/L]	$\gamma(HCO_3^-)$ [mg/L]
1	5,6079	342,1941
2	5,6180	342,8073
3	5,6079	342,1941
4	5,6180	342,8073
5	5,6280	343,4206
6	5,6079	342,1941
7	5,5979	341,5808
8	5,6079	342,1941
9	5,5878	340,9676
10	5,5979	341,5808
		$\bar{\gamma} = 342,1941 \pm 0,4906$

V tabeli 15 so prikazane množinske in masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov na posamezno paralelko ter povprečna koncentracijah in absolutni odmik od aritmetične sredine le-teh pri temperaturi vode 80 °C.

Tabela 15: Množinska in masna koncentracija HCO₃⁻- ionov pri 80 °C

Paralelka	c(HCO ₃ ⁻) [mmol/L]	$\gamma(HCO_3^-)$ [mg/L]
1	4,8441	295,5870
2	4,8341	294,9737
3	4,8240	294,3605
4	4,8140	293,7472
5	4,8039	293,1340
6	4,8240	294,3605
7	4,8441	295,5870
8	4,8039	293,1340
9	4,8542	296,2002
10	4,8341	294,9737
		$\bar{\gamma} = 294,6058 \pm 0,8585$

V tabeli 16 so prikazane množinske in masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov na posamezno paralelko ter povprečna koncentracijah in absolutni odmik od aritmetične sredine le-teh pri temperaturi vode 100 °C.

Tabela 16: Množinske in masne koncentracije HCO₃⁻ ionov pri 100 °C

Paralelka	c(HCO ₃ ⁻)[mmol/L]	$\gamma(HCO_3^-)$ [mg/L]
1	1,7286	105,4792
2	1,7085	104,2527
3	1,6985	103,6384
4	1,7085	104,2527
5	1,7186	104,8659
6	1,6884	103,0261
7	1,6884	103,0261
8	1,6884	103,0261
9	1,7085	104,2527
10	1,7186	104,8659
$\bar{\gamma} = 104,0686 \pm 0,7115$		

Izračun standardne in relativne standardne deviacije:

V tabeli 17 so prikazane standardne in relativne standardne deviacije koncentracije hidrogen karbonatnih ionov za vzorec vode pri določenih temperaturah.

Tabela 17: Standardne in relativne standardne deviacije pri posamezni temperaturi

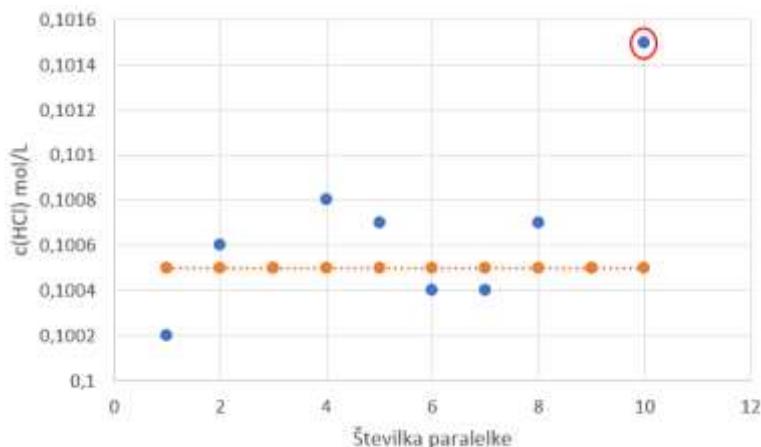
Temperatura vzorca [°C]	SD [mg/L]	RSD [%]
15	1,1916	0,3374
20	0,5785	0,1638
40	0,8430	0,2387
60	0,5691	0,1631
70	0,6718	0,1963
80	0,9963	0,3382
100	0,8251	0,7929

5 REZULTATI IN DISKUSIJA

5.1 STANDARDIZACIJA 0,1 M HCl

Pri pripravi 2 L 0,1 M raztopine klorovodikove kisline smo potrebovali 16,56 mL 37% raztopine HCl. Povprečna koncentracija standardizirane HCl je znašala $\bar{c} = 0,1005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, z absolutnim odmikom od aritmetične sredine 0,0001 mol/L.

Grafikon 1 prikazuje vrednosti množinskih koncentracij pripravljene 0,1 M klorovodikove kisline glede na posamezno paralelko. Z oranžno črto je prikazan povprečna vrednost množinske koncentracije HCl.



Grafikon 1: Odstopanje množinskih koncentracij HCl posameznih paralelk od povprečne vrednosti množinske koncentracije HCl pri standardizaciji

Meritev oz. paralelko 10 je obkrožena, saj gre za sumljivo meritev, zato smo zanjo izvedli Q test. Po Q testu smo ugotovili, da je Q sumljive meritve enak 0,538 in $Q_{\text{krit.}}$ enaka 0,466, zato meritve eliminiramo.

5.2 VSEBNOST HIDROGEN KARBONATNIH IONOV V VZORCU VODE PRI RAZLIČNIH TEMPERATURAH

V tabeli 18 so prikazane masne koncentracije hidrogen karbonatnih ionov (mg/L) pri posamezni temperaturi pitne vode in absolutni odmik od aritmetične sredine.

Tabela 18: Povprečna masna koncentracija HCO_3^- -ionov in absolutni odmik od aritmetične sredine pri posamezni temperaturi

Temperatura vode [$^{\circ}\text{C}$]	$\bar{y}(\text{HCO}_3^-)[\text{mg/L}]$
15	$353,2325 \pm 0,8585$
20	$353,2939 \pm 0,4538$
40	$353,1712 \pm 0,6868$
60	$348,8717 \pm 0,4845$
70	$342,1941 \pm 0,4906$
80	$294,6058 \pm 0,8585$
100	$104,0686 \pm 0,7115$

Po opravljeni vaji smo potrdili, da se koncentracija hidrogen karbonatnih ionov z višanjem temperature vzorca vode pada, kar je razvidno iz tabele 21. Pri tem se izloča apnenec, katerega koncentracija se z višanjem temperature tudi veča. Koncentracije hidrogen karbonatnih ionov pri temperaturah 15 °C, 20 °C in 40 °C so relativno enake in so razlike med njimi zelo majhne. Takšne razlike med koncentracijami lahko zanemarimo, saj je razlog v natančnosti in zanesljivosti ter lahko predvidevamo, da so koncentracije hidrogen karbonatnih ionov v resnici enake pri teh temperaturah. Vodni kamen se tako v resnici začne izločati iz pitne vode pri temperaturi 60 °C, ko se prvič pojavi razlika v koncentracijah. Pri tej temperaturi se je izločilo 4,2995 mg apnenca na vsak liter pitne vode. Največje izločanje vodnega kamna se pojavi šele pri temperaturi 80 °C, ko se je izločilo 58,5654 mg na liter pitne vode. Z izvajanjem titracij vode pri temperaturi 100 °C smo potrdili, da se apnenec ne glede na lastnosti vode začenja izločati pri vrelišču vode.

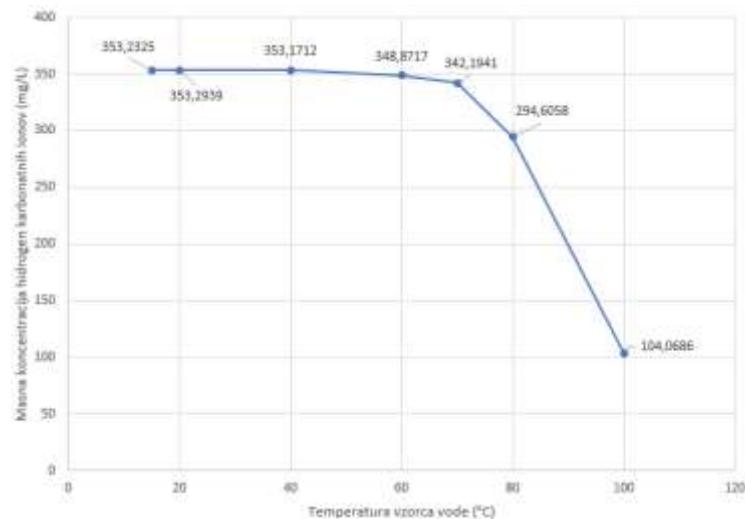


Slika 11: Ohlajeni prevreti vzorec vode

Slika 11 prikazuje čašo, v kateri smo prevreli naš vzorec vode. Na dnu vidimo apnenec (bele barve), za katerega je značilno, da je težji od vode in v njej ni topen za razliko od hidrogen karbonatov.

Z izvajanjem titracij pri temperaturi 70 °C smo lahko potrdili našo tretjo hipotezo. S tem smo ugotovili, da koncentracija hidrogen karbonatnih ionov ni linearno padala z temperaturo pitne vode. Pomeni, da vsebnost teh ionov ni odvisna le od temperature vode, ampak tudi od trdote in drugih lastnosti. Potrdimo lahko našo drugo hipotezo, saj se je začel apnenec izločati pri temperaturi 60 °C. Prav tako lahko potrdimo hipotezo, ki pravi, da se bo z višanjem temperature pitne vode manjšala koncentracija hidrogen karbonatnih ionov in hkrati večala koncentracija netopnih karbonatnih ionov. Dokaz je prikazan na sliki 11, kjer se je z višanjem temperature večala koncentracija netopnega apnenca.

Grafikon 2 prikazuje masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov (mg/L) v odvisnosti od temperature pitne vode ($^{\circ}\text{C}$). Na x os je postavljena masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v enotah mg/L. Na y os je postavljena temperatura vzorca vode v enotah $^{\circ}\text{C}$.



Grafikon 2: Masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v odvisnosti od temperature pitne vode

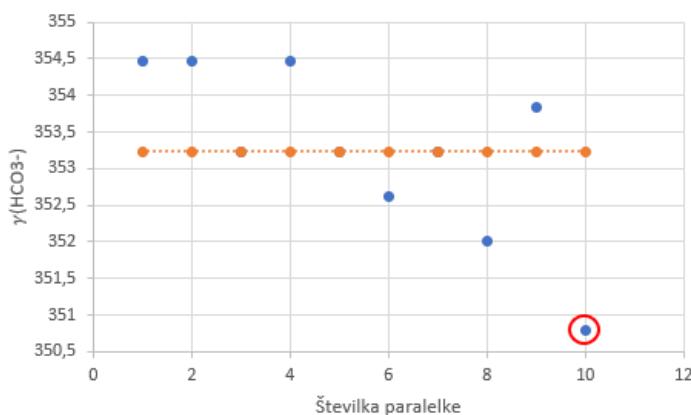
5.2.1 Vzorec vode pri osnovnih pogojih

V tabeli 19 je prikazana povprečna masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu pitne vode pri osnovnih pogojih, standardna ter relativna standardna deviacija.

Tabela 19: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri osnovnih pogojih

$\bar{y} = 353,2325 \pm 0,8585 \text{ mg/L}$
$SD = 1,1919 \text{ mg/L}$
$RSD = 0,3374 \%$

Grafikon 3 prikazuje vrednosti masnih koncentracij hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode glede na posamezno meritev. Oranžna črta prikazuje povprečno masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov v vodi z osnovnimi pogoji.



Grafikon 3: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- -ionov na posamezno paralelko od povprečne masne koncentracije HCO_3^- -ionov v vzorcu pitne vode pri osnovnih pogojih

Meritev 10 je sumljiva, zato smo v nadaljevanju izvedli Q test, s katerim smo ugotovili, da je Q te meritve 0,333, $Q_{\text{krit.}}$ pa je 0,466. S tem razlogom meritve ne eliminiramo.

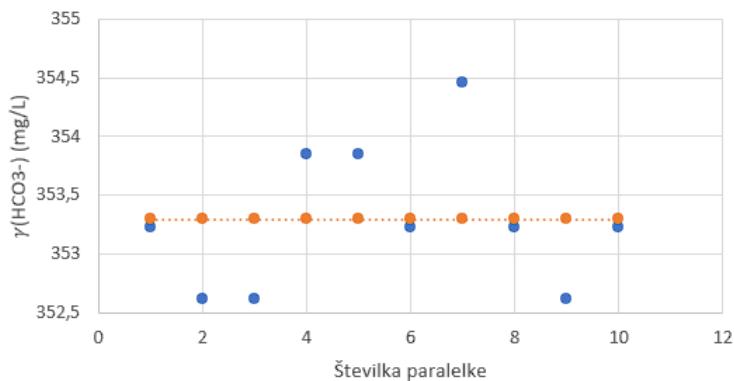
5.2.2 Vzorec vode pri 20 °C

V tabeli 20 je prikazana povprečna masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 20 °C in standardna ter relativna standardna deviacija.

Tabela 20: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 20 °C

$\bar{y} = 353,2939 \pm 0,4538 \text{ mg/L}$
$SD = 0,5785 \text{ mg/L}$
$RSD = 0,1638 \%$

Grafikon 4 prikazuje vrednosti masnih koncentracij hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode glede na posamezno paralelko. Oranžna črta prikazuje povprečno masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode pri temperaturi 20 °C.



Grafikon 4: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- -ionov na posamezno paralelko od povprečne masne koncentracije HCO_3^- -ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 20 °C

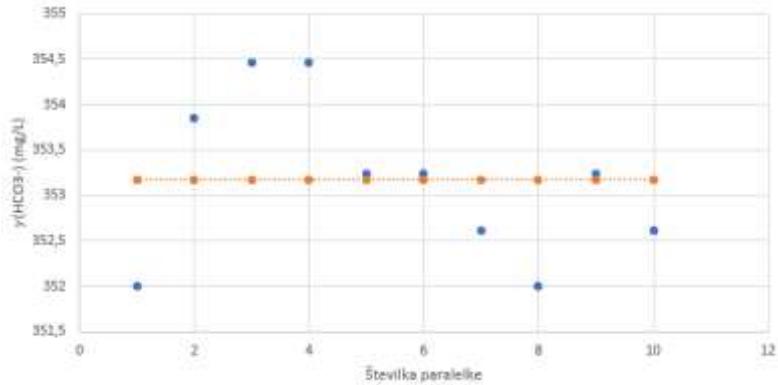
5.2.3 Vzorec vode pri 40 °C

V tabeli 21 je prikazana povprečna masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu pitne vode pri 40 °C, standardna ter relativna standardna deviacija.

Tabela 21: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 40 °C

$\bar{y} = 353,1712 \pm 0,6868 \text{ mg/L}$
$SD = 0,8430 \text{ mg/L}$
$RSD = 0,2387 \%$

Grafikon 5 prikazuje vrednosti masnih koncentracij hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode glede na posamezno paralelko. Oranžna črta prikazuje povprečno masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode pri temperaturi 40 °C.



Grafikon 5: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- - ionov na posamezno paralelko od povprečne masne koncentracije HCO_3^- - ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 40 °C

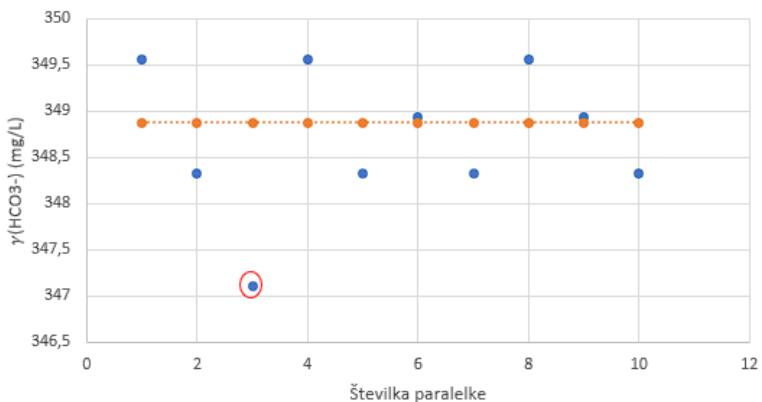
5.2.4 Vzorec vode pri 60 °C

V tabeli 22 je prikazana povprečna masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu pitne vode pri osnovnih pogojih, standardna ter relativna standardna deviacija.

Tabela 22: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 60 °C

$\bar{\gamma} = 348,8717 \pm 0,4845 \text{ mg/L}$
$\text{SD} = 0,5691 \text{ mg/L}$
$\text{RSD} = 0,1631 \%$

Grafikon 6 prikazuje vrednosti masnih koncentracij hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode glede na posamezno paralelko. Oranžna črta prikazuje povprečno masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov (mg/L) v vzorcu vode pri temperaturi 60 °C.



Grafikon 6: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- - ionov na posamezno paralelko od povprečne masne koncentracije HCO_3^- - ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 60 °C

Paralelka 3 je obkrožena, saj sem nam v primerjavi z ostalimi meritvami zdi sumljiva. Zanjo smo izvedli Q test, pri čemer je Q vrednost meritve 0,500, $Q_{\text{krit.}}$ pa je 0,466. Meritev smo eliminirali.

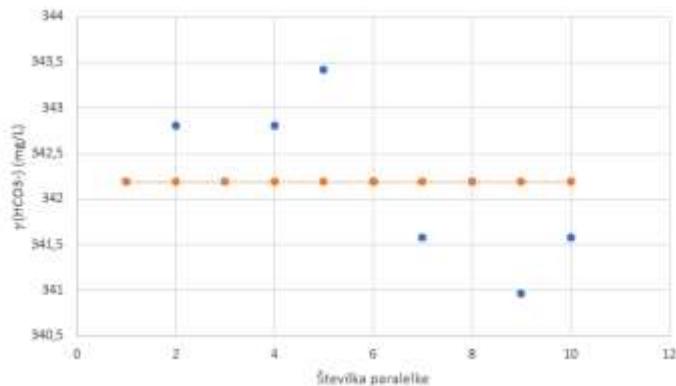
5.2.5 Vzorec vode pri 70 °C

V tabeli 23 je prikazana povprečna masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu pitne vode pri 70 °C, standardna ter relativna standardna deviacija.

Tabela 23: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 70 °C

$\bar{y} = 342,1941 \pm 0,4906 \text{ mg/L}$
$SD = 0,6718 \text{ mg/L}$
$RSD = 0,1963 \%$

Grafikon 7 prikazuje vrednosti masnih koncentracij hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode glede na posamezno paralelko. Oranžna črta prikazuje povprečno masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov (mg/L) v vzorcu vode pri temperaturi 70 °C.



Grafikon 7: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- - ionov na posamezno paralelko od povprečne masne koncentracije HCO_3^- - ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 70 °C

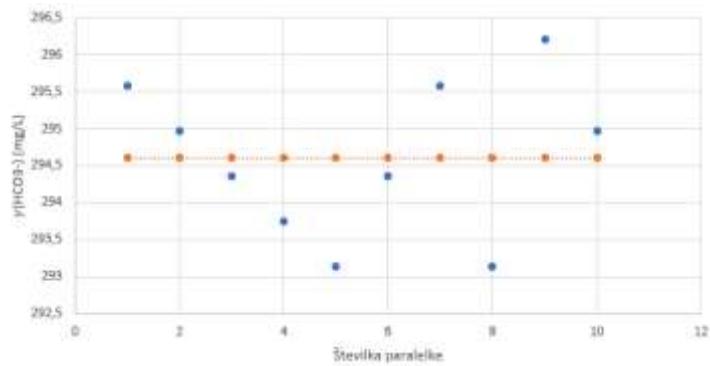
5.2.6 Vzorec vode pri 80 °C

V tabeli 24 je prikazana povprečna masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu pitne vode pri 80 °C, standardna ter relativna standardna deviacija.

Tabela 24: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 80 °C

$\bar{y} = 294,6058 \pm 0,8585 \text{ mg/L}$
$SD = 0,9963 \text{ mg/L}$
$RSD = 0,3382 \%$

Grafikon 8 prikazuje vrednosti masnih koncentracij hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode glede na posamezno paralelko. Oranžna črta prikazuje povprečno masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov (mg/L) v vzorcu vode pri temperaturi 80 °C.



Grafikon 8: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- - ionov na posamezno paralelko od povprečne masne koncentracije HCO_3^- - ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 80 °C

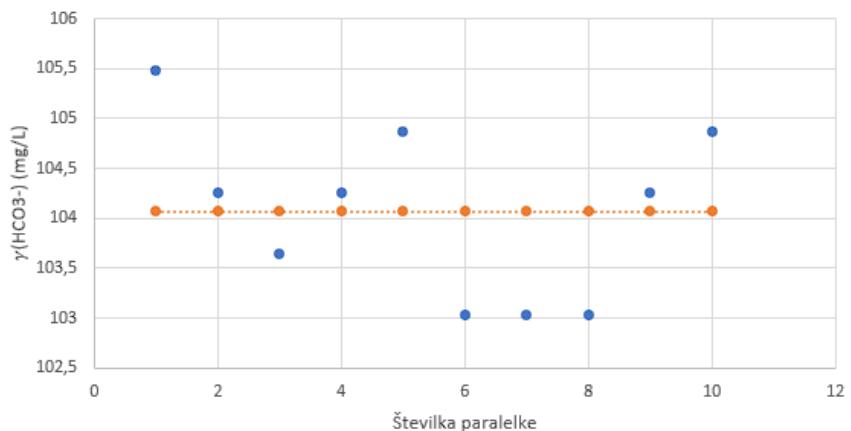
5.2.7 Vreli vzorec vode

V tabeli 25 je prikazana povprečna masna koncentracija hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu pitne vode pri 100 °C, standardna ter relativna standardna deviacija.

Tabela 25: Povprečna vrednost masne koncentracije, standardna in relativna standardna deviacija za vzorec vode pri 100 °C

$\bar{y} = 104,0686 \pm 0,7115$
$SD = 0,8251 \text{ mg/L}$
$RSD = 0,7929 \%$

Grafikon 9 prikazuje vrednosti masnih koncentracij hidrogen karbonatnih ionov v vzorcu vode glede na posamezno paralelko. Oranžna črta prikazuje povprečno masno koncentracijo hidrogen karbonatnih ionov (mg/L) v vzorcu vode pri temperaturi 100 °C.



Grafikon 9: Odstopanje masnih koncentracij HCO_3^- -ionov na posamezno paralelko od povprečne masne koncentracije HCO_3^- -ionov v vzorcu pitne vode pri temperaturi 100 °C

Pri temperaturi vode 100 °C je bila ponovljivost naših meritev najslabša skozi raziskovanje, saj je RSD najvišji. To je posledica druge metode dosega temperature. Za določanje ionov pri ostalih temperaturah smo namreč termostatirali v ultra termostatu 20 minut, za vzorec vode pri 100 °C pa smo vzorec vreli nad plinskim gorilnikom 10 min.

6 ZAKLJUČEK

V raziskovalni nalogi smo ugotavljali, pri kateri temperaturi se začenja izločati apnenec oz. vodni kamen iz pitne vode, ki je med drugim zelo pomemben podatek predvsem za vodne cevne sisteme, v katerih vodni kamen povzroča skozi čas mašenje cevi. Določili smo jo na osnovi koncentracije hidrogen karbonatov pri posameznih temperaturah. Njihovo vsebnost smo dokazovali in ugotavljali na osnovi titracij s standardizirano 0,1 M klorovodikovo kislino in indikatorjem metil oranž. Titrirali smo, dokler nismo dosegli ekvivalentne točke, v kateri se je spremenila barva vode iz rumene v čebulno oz. rdečerjavo.

Po meritvah smo ugotovili, da začenja koncentracija hidrogen karbonatov pri temperaturah višjih od 60 °C padati, torej se v tem območju začenja izločati vodni kamen iz pitne vode. Največja razlika v koncentracijah bikarbonatov se pojavi pri temperaturi 80 °C, kjer se začenja apnenec pospešeno izločati. S titracijami smo potrdili, da se največ vodnega kamna izloči pri temperaturi vrelišča, kar lahko vidimo na sliki 11, in da je v vodi netopen in potone. Z določanjem vsebnosti hidrogen karbonatov v vodi smo lahko potrdili hipotezo, da koncentracija le-tega ne pada linearno s temperaturo.

Opravljeno delo bi lahko v prihodnosti tudi nadgradili in ga izboljšali. Titracije bi bilo bolje izvajati v roku enega ali dveh dni, saj se pogoji v laboratoriju ne bi tako spremenili, ti pa imajo velik vpliv pri titracijah. Vsebnost hidrogen karbonatnih ionov bi lahko določali pri manjših temperturnih odmikih v izbranem kritičnem območju (na primer na vsakih 5 °C), saj bi s tem pridobili še natančnejše rezultate. Vajo bi lahko izvedel hitreje in zanesljiveje, če bi namesto navadne birete, ki sem jo moral polniti s kapalko (ker je bireta tako ozka, se zaradi površinske napetosti vode vanjo ujemajo zračni mehurčki), uporabil avtomatski titrator. Ugotavljal bi lahko tudi, kakšen vpliv ima pH vrednost na vsebnost hidrogen karbonatnih ionov.

7 LITERATURA

1. Farmadent: Solna kislina 37% (online), 2005.
Dostopno na naslovu: https://www.farmadent.si/listine/solna_kislina_37_merk.pdf, 1.1.2023.
2. Carlroth: *Varnostni list: Metil Orange indikatorsko raztopino* (online), 2018.
Dostopno na naslovu: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-T119-SI-SL.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZ WV0c3wyNDI0NDh8YXBwbG1jYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZ WV0cy9oZTkvaDAwLzkwNTI4NDc0NzI2NzAucGRmfDVIMmNINTjMGViODY5YmRkMzMNmZGY2MTA4N2E3NWU0NzgyMzE2NGIwZDAzMTBhNDk2MjMzODU4ZmFkM2M2ZTU>, 1.1.2023.
3. Carlroth: Varnostni list: Natrijev karbonat (online), 2015.
Dostopno na naslovu: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-P028-SI-SL.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZ WV0c3wyNDYwNDB8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZ WV0cy9oODkvaGQ3LzkwNjE4NDQ2ODA3MzQuGRmfDNmMDE0DA3MDVhM2EwOGM1YmUzNzdlZjY3NDY1ZTMwNjkyNjFhMmY4YzZkMmNiMDc4ZjQyMWVkN2ZkYTg5Zjk>, 1.1.2023.
4. Hydrovod: Trdota vode (online), 2023.
Dostopno na naslovu: <https://www.hydrovod.si/trdota-vode.html>, 26.1.2023.
5. Wikipedia: Accuracy and precision, 2023.
Dostopno na naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Accuracy_and_precision, 26.1.2023.
6. PowerMag: Alkalinity, 2023.
Dostopno na naslovu: <https://www.powermag.com/strategies-to-reduce-sulfuric-acid-usage-in-evaporative-cooling-water-systems/>, 1.2.2023.
7. Wikipedia: Total inorganic carbon (online), 2023.
Dostopno na naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Total_inorganic_carbon, 26.1.2023.
8. Iamstudent: Lastnosti odpadne vode (online), 2023.
Dostopno na naslovu: https://iamstudent.si/e-gradiva/odvajanje_in_ciscenje_odpadnih_voda/2_0_Lastnosti_odpadnih_voda/alkaliniteta.html, 9.3.2023.

9. Kraški vodovod: Trdota vode (online), 2023.

Dostopno na naslovu: <https://www.kraski-vodovod.si/natisni.asp?stran=voda-trdota&id=&sort=&index=>, 27.1.2023.

10. Wikipedia: Bikarbonati (online), 2023.

Dostopno na naslovu: <https://en.wikipedia.org/wiki/Bicarbonate>, 27.1.2023.

11. Wikipedia: Pitna voda (online), 2023.

Dostopno na naslovu: https://en.wikipedia.org/wiki/Tap_water, 27.1.2023.

12. Porabimanj INFO: Učinkovita poraba tople vode (online), 2023.

Dostopno na naslovu: <https://www.porabimanj.info/kako-ucinkovito-uporabljati-elektricni-bojler/>, 8.3.2023.

13. CompoundChem: Inorganic Chemistry (online), 2023.

Dostopno na naslovu: <https://www.compoundchem.com/2016/03/02/limescale/>, 2.4.2023.

14. Statistics How To: Q test (online), 2023.

Dostopno na naslovu: <https://www.statisticshowto.com/dixons-q-test/>, 6.4.2023.

IZJAVA*

Mentor/-ica Aleksandra Ferenc v skladu z 20. členom Pravilnika o organizaciji mladinske raziskovalne dejavnosti »Mladi za Celje« Mestne občine Celje, zagotavljam, da je v raziskovalni nalogi z naslovom Določanje temperature pitne vode pri kateri se začne izločati apnenec, katere avtor/-ica je Sebastjan Turnšek:

- besedilo v tiskani in elektronski obliki istovetno,
- pri raziskovanju uporabljeno gradivo navedeno v seznamu uporabljene literature,
- da je za objavo fotografij v nalogi pridobljeno avtorjevo dovoljenje in je hranjeno v šolskem arhivu,
- da sme Osrednja knjižnica Celje objaviti raziskovalno naložo v polnem besedilu na knjižničnih portalih z navedbo, da je raziskovalna naloga nastala v okviru projekta Mladi za Celje,
- da je raziskovalno naložo dovoljeno uporabiti za izobraževalne in raziskovalne namene s povzemanjem misli, idej, konceptov oziroma besedil iz naloge ob upoštevanju avtorstva in korektnem citiraju,
- da smo seznanjeni z razpisni pogoji projekta Mladi za Celje.

Celje, 31.3.2023



Podpis mentorja

Podpis odgovorne osebe

*

POJASNILO

V skladu z 20. členom Pravilnika raziskovalne dejavnosti »Mladi za Celje« Mestne občine Celje je potrebno podpisano izjavo mentorja (-ice) in odgovorne osebe šole vključiti v izvod za knjižnico, dovoljenje za objavo avtorja (-ice) fotografskega gradiva, katerega ni avtor (-ica) raziskovalne naloge, pa hrani šola v svojem arhivu.