

Odměrná stanovení v analýze vod

Odměrná (titrační) stanovení (jinak též volumetrie), patří mezi klasické metody kvantitativní analýzy, které si i přes prudký nástup instrumentálních metod udržely v analytické praxi významnou pozici díky jednoduchosti provedení při vysoké přesnosti stanovení zejména koncentrovaných soustav. Základem metody je rychle a kvantitativně probíhající reakce mezi stanovovanou látkou (analytem) v roztoku a přidávaným roztokem titračního činidla (odměrným roztokem) o známé koncentraci. Okamžik, kdy dojde podle stechiometrie příslušné reakce k přesnému vyrovnání množství analytu i činidla – bod ekvivalence, je indikován buď vizuálně na základě barevné či jiné změny roztoku analytu (obvykle za přídavku indikátoru) nebo objektivně vhodnou instrumentální metodou (pH, vodivost). Podle typu probíhající chemické reakce mezi analytem a titračním činidlem rozlišujeme acidobazické, redoxní, srážecí a komplexometrické titrace, podle způsobu provedení pak titrace přímé a zpětné. Při zpětné titraci se k roztoku analytu o známém objemu přidá nejprve přesné množství odměrného činidla v nadbytku a ten se pak určí zpětnou titrací vhodným odměrným roztokem (např. jodometrie).

Vlastní provedení odměrného stanovení tak spočívá v přidávání titračního činidla z kalibrované nádoby – byrety ke známému objemu V_a roztoku analytu. Aby bylo možno z hodnoty přidaného objemu V_t titračního činidla v bodě ekvivalence určit koncentraci c_a analytu, je třeba znát přesnou koncentraci c_t tohoto činidla, který se určí opět titračně za pomoci vhodného standardu. V některých případech je přímo samo titrační činidlo standardem (NaCl v argentometrii). Pro výpočet stanovované koncentrace analytu je navíc třeba tzv. titrační faktor (f_t), což není nic jiného než poměr stechiometrických koeficientů analytu a titračního činidla v reakci probíhající při titraci. Samotný výpočet pak probíhá na základě podmínky chemické ekvivalence obou roztoků:

$$c_a = f_t V_t c_t / V_a$$

Při analýze vod se odměrná analýza využívá zejména pro zjištění skupinových ukazatelů znečištění – tzv. chemická spotřeba kyslíku CHSK_{Mn} realizovaná manganistanovou metodou, resp. CHSK_{Cr} při níž se titrace provádí odměrným roztokem dichromanu draselného. Další oblastí využití jsou pak zejména anorganické ionty vyskytující se ve vodách ve vyšších než stopových koncentracích – zde se jedná hlavně o ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} způsobující tzv. tvrdost vody, mnohdy např. o ionty Cl^- a další. Poslední oblast využití odměrných metod v analýze vod je pak neutralizační kapacita vody, důležitá zejména z hlediska znečištění látkami kyselé či zásadité povahy.

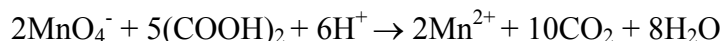
Nároky na vlastní stanovení (zejména hodnoty limitních množství znečišťujících látek) se odlišují podle typu vod, které jsou podrobovány analýze. Různé typy vod rozlišujeme podle několika kritérií – původu, výskytu a použití. Podle původu se vody dělí na přírodní a odpadní. Přírodní vody se pak podle výskytu dělí na atmosférické, povrchové a podzemní, v některých případech pak ještě zvláštní (např. minerální vody). Podle použití je pak rozeznávána voda pitná, užitková, provozní a odpadní, ale existují i další speciální typy – kojenecká, stolní balená voda a další. Je jasné, že požadavky např. na pitnou vodu a vodu provozní budou v mnoha směrech odlišné, z hlediska odměrných stanovení jsou tu např. odlišné nároky na celkovou tvrdost vody. Při analýze všech typů vod se řídíme příslušnými normami, pro vodu pitnou je to v současné době vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR č. 376/2000 Sb., pro vodu povrchovou jsou to zejména nařízení vlády ČR č. 82/1999 Sb. stanovující ukazatele přípustného znečištění povrchových vod a ČSN 75 7221 „Klasifikace jakosti povrchových vod“. Podle této normy se dělí tekoucí povrchové vody do pěti tříd jakosti podle svého znečištění, jedním z hlavních ukazatelů je zde již zmíněná CHSK_{Cr} .

Stanovení CHSK_{Mn} - chemické spotřeby kyslíku manganistanovou metodou

Chemická spotřeba kyslíku je v principu případem redox titrace, při níž jsou organické látky ve vzorku vody oxidovány silným oxidačním činidlem. Jedná se tedy o nespecifický ukazatel související zejména s mírou organického znečištění vody. Manganistanová (Kubelova) metoda určení CHSK_{Mn} je používána hlavně pro pitné a přírodní vody. Podle NV č. 82/1999 Sb. je nejvyšší přípustná hodnota CHSK_{Mn} pro vodárenské toky 7 mg/l a pro ostatní povrchové vody 20 mg/l. Pro pitnou vodu určuje vyhláška MZ č. 376/2000 Sb. meznou hodnotu tohoto ukazatele na 3,0 mg/l. Hlavní nevýhodou této metody je, že nedochází ke kvantitativní oxidaci všech organických látek přítomných ve vodě, takže jeho hodnota má spíše informativní charakter o znečištění vody. Dichromanová metoda CHSK_{Cr} má sice vyšší vypovídací hodnotu o organickém znečištění zejména odpadních vod (kvantitativní oxidace většiny organických látek ve vodě na rozdíl od manganistanové metody) je však velice pracná, časově náročná a využívá se při ní velké množství toxických chemikálií. Při obou stanovení ruší vyšší koncentrace Cl⁻ iontů (přibližně nad 300 mg/l Cl⁻) a proto je vhodné je před stanovením odstranit nebo vzorek vody přiměřeně naředit.

Princip stanovení :

Princip manganistanové metody spočívá v oxidaci organických látek (obsažených ve vzorku vody) manganistanem draselným v kyselém prostředí kyseliny sírové při desetiminutovém varu. Oxidace musí probíhat za přebytku manganistanu (minimálně 40%). Úbytek manganistanu, tj. množství spotřebované na oxidaci organických látek, se zjistí odměrným manganometrickým stanovením tak, že po ukončené oxidaci se do reakčního roztoku přidá známé množství standardního odměrného roztoku kyseliny šťavelové, která se zpětně titruje odměrným roztokem manganistanu draselného (standardizace za pomoci kyseliny šťavelové):



Hodnota ukazatele se počítá dle vztahu:

$$\text{CHSK}_{\text{Mn}} = f_t \cdot c_t \cdot (V_t - V_s) \cdot M(\text{O}) \cdot 10^3 / V_a$$

kde V_t a c_t jsou spotřeba a koncentrace odměrného roztoku manganistanu draselného pro oxidaci vzorku vody, V_s je spotřeba téhož při slepém stanovení a V_v použitý objem vzorku vody. Titrační faktor f_t má hodnotu 5/2; $M(\text{O})$ je molární hmotnost kyslíku, na nějž je celkový výsledek analýzy přepočítáván. Všechny objemy jsou v ml, výsledek stanovení má jednotku mg/l. 1 ml odměrného roztoku kyseliny šťavelové odpovídá 0,08 mg/l CHSK_{Mn}.

Pomůcky :

Byreta 25 ml, 2 ks pipeta 20 ml, pipeta 5 ml, odměrný válec 100 ml, odměrný válec 10 ml, titrační baňka 250 ml, hodinové sklo, 3 ks kádinka 100-150 ml, varné kamínky, vaříč.

Chemikálie :

Odměrný roztok KMnO₄ o koncentraci 0,002 mol/l, odměrný roztok kyseliny šťavelové o přesné koncentraci 0,005 mol/l, roztok H₂SO₄ (zř. 1:2), dest. voda.

Postup stanovení :

Do varné baňky se vloží několik varných kamínků a odměří se 100 ml vzorku vody. Přidá se 5 ml roztoku kyseliny sírové a 20 ml odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol/l}$ a vše se promíchá. Na hrdlo baňky se položí hodinové

sklo a baňka se umístí na vaříč. Směs se zahřívá tak, aby se do pěti minut uvedla k varu a var se udržuje přesně deset minut. K horkému roztoku se ihned přidá 20 ml roztoku kyseliny šťavelové o $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0,005 \text{ mol/l}$. Odbarvený horký roztok se ihned titruje odměrným roztokem manganistanu draselného $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol/l}$ do stabilního slabě růžového zbarvení (proti bílému pozadí). Teplota vzorku při titraci nesmí klesnout pod 80°C .

Odměrný roztok KMnO_4 je standardizován titrací s odměrným roztokem kyseliny šťavelové. Ke vzorku, v němž byla určena spotřeba na slepý pokus se přidá znovu 20 ml odměrného roztoku $(\text{COOH})_2$ a po zahřátí k varu se provede titrace odměrným roztokem KMnO_4 .

Hodnotu CHSK_{Mn} počítáme dle rovnice uvedené v teoretickém úvodu, která má pro použité koncentrace odměrných roztoků tvar (pro konc. roztoku KMnO_4 rovnu přesně 2 mmol/l):

$$\text{CHSK}_{\text{Mn}} = (V_t - V_s) \cdot 80 / V_v$$

Výsledek je opět v jednotkách mg/l O .

Poznámka:

Spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 nesmí při oxidaci za varu překročit 60%. Pokud k tomu dojde, je třeba stanovení opakovat s menším množstvím vzorku stanovované vody.

Spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 na slepý pokus by neměla převyšovat 0,1 ml. Pokud tomu tak není, nelze ke stanovení použít příslušnou destilovanou vodu, protože obsahuje příliš velké množství oxidovatelných látek (platí pro std. hodnoty koncentrací odměrných roztoků).

Stanovení obsahu Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů ve vodě (tvrdost vody)

Vzhledem k hojnému rozšíření vápníku a hořčíku v přírodě jsou i přírodní vody na tyto prvky obvykle velmi bohaté. V běžných podzemních i povrchových vodách se pohybuje koncentrace vápníku od desítek po několik set mg/l, hořčík bývá zastoupen obvykle méně (asi o řád nižší koncentrace). Přítomnost těchto dvou prvků zejména v pitných vodách je žádoucí, protože ovlivňují příznivě chuť vody (zejména vápník) a mohou mít i nezanedbatelný vliv na zdraví obyvatelstva (v tomto případě je důležitý naopak hořčík). Vyhláška MZ č. 376/2000 Sb. stanovuje minimální mezní hodnoty 30 mg/l pro Ca^{2+} a 10 mg/l pro Mg^{2+} , přičemž doporučené hodnoty jsou na ještě vyšší úrovni – 100 mg/l pro Ca^{2+} a 30 mg/l pro Mg^{2+} .

U povrchových vod tyto dva prvky patří naopak mezi ukazatele přípustného znečištění a u vodárenských toků by neměly být překročeny hodnoty 200 mg/l pro Ca^{2+} respektive 100 mg/l pro Mg^{2+} . U ostatních povrchových vod by neměla koncentrace iontů Ca^{2+} překračovat 300 mg/l a iontů Mg^{2+} hodnotu 200 mg/l.

I když není zcela korektní uvažovat společný vliv obou těchto prvků na vlastnosti vod, z historického hlediska je silně zažitý pojem tvrdost vody, který souvisí právě s obsahem vápníku a hořčíku ve vodách. Zejména z technologického hlediska hraje tato charakteristika vody důležitou roli ať již z hlediska čisticích procesů (praní) či z hlediska ohřevu vody. Tuto vlastnost vody zohledňoval již první způsob určování tvrdosti vody patentovaný Clarkem v roce 1847, založený na srážení roztoků mýdla. Vzhledem k dlouhé historii této vlastnosti existuje v oblasti tvrdosti vody směs různorodých jednotek, v současnosti nahrazovaný univerzálním látkovým množstvím $\text{Ca}+\text{Mg}$ v mmol/l. V evropských zemích zůstává zatím ještě hojně rozšířený německý stupeň tvrdosti - °d (°dH, °DH), pro nějž platí přepočtový vztah 1 mmol/l = 5,6°d. Jak již bylo řečeno, je obsah vápníku a hořčíku v provozních vodách spíše nepříznivý, takže např. pro napájecí vody pro parní kotle se v závislosti na pracovním tlaku páry a tepelným poměrům v kotli pohybují doporučené obsahy těchto prvků v rozmezí 1 až 100 µmol/l. Podle tvrdosti rozlišujeme několik typů vod:

pod 2,8 °d	velmi měkká
3,9 - 7 °d	měkká
7,01 - 14 °d	středně tvrdá
14,01 - 21 °d	tvrdá
nad 21,01 °d	velmi tvrdá

Pro stanovení obsahu vápníku a hořčíku (resp. celkové tvrdosti) ve vodách je nejčastěji používána chelatometrická titrace, což je jedna ze základních komplexometrických odměrných metod.

Princip stanovení :

Při chelatometrickém stanovení obsahu vápníku a hořčíku se nejčastěji jako titrační činidlo používá tzv. Chelaton III (též komplexon), což je dvojsodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Výhodou této látky je, že s každým kovovým iontem vytváří komplexy 1:1, takže odpadá potíže s určením titračního faktoru. Stabilita vznikajících komplexů je obvykle závislá na hodnotě pH roztoku, takže je nutné pracovat v pufrovaném prostředí s hodnotou pH odpovídající optimu pro stanovovaný iont. Bod ekvivalence se při těchto titracích určuje nejčastěji vizuálně za pomoci tzv. metalochromních indikátorů – sloučenin, které tvoří se stanovovaným kationtem rovněž komplex, který je méně stabilní, než komplex tohoto kationtu s chelatonem. V bodě ekvivalence se tento komplex rozruší a protože měl jinou barvu, než je barva volného indikátoru, dojde v této chvíli k barevné změně titrovaného roztoku. Nejpoužívanějšími metalochromními indikátory jsou eriochromčern T (sodná sůl kyseliny (1- hydroxy - naftylazo) - 6 - nitro - 4 – sulfonové) a murexid (amonná sůl kyseliny

pupurové). Eriochromčerní T tvoří s ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} při $\text{pH}=6-11$ vínově červené komplexy, volný indikátor je v dané oblasti pH modrý. Murexid tvoří ve stejné oblasti pH červeně zabarvený komplex pouze s Ca^{2+} , volný indikátor je zabarven modrofialově. Titrací s murexidem jako indikátorem tedy stanovíme pouze obsah Ca^{2+} , s eriochromčerní T oba ionty a z rozdílu spotřeb při obou titracích obsah iontů Mg^{2+} ve vzorku vody.

Podle ČSN jsou pro tato stanovení doporučeny jiné typy indikátorů – pro stanovení vápníku směs indikátorů fluorexon, thymolftalexon a murexid nebo indikátor HSN, které dávají ostřejší barevnou změnu. Protože komplexy s chelatonem tvoří i další kationty kovů, přítomné ve zkoumané vodě, je třeba při jejich vysokém obsahu provést jejich odstranění či stínění.

Pomůcky :

Byreta 25 ml, titrační baňka 250 ml, 3 ks kádinek 100-150 ml, odměrný válec 100 ml, odměrný válec 5 ml, špachtle.

Chemikálie :

Odměrný roztok Chelatonu III o přesné koncentraci 0,01 mol/l, roztok NaOH o koncentraci 1 mol/l, amoniakální pufr (0,5 M- NH_4Cl a 2 M- NH_3 , 1:1), eriochromčerní T, murexid.

Postup stanovení :

Do titrační baňky se odměří 100 ml vzorku vody, poté se přidá 5 ml amoniakálního pufru a na špičku špachtle indikátor eriochromčerní T a ihned se titruje odměrným roztokem chelatonu III z vínově červeného zabarvení roztoku do stabilního modrého zabarvení. Z této titrace se určí c_a (společná koncentrace $\text{Ca}+\text{Mg}$ v jednotkách mmol/l) ve vzorku vody dle vztahu:

$$c_a = c_t \cdot V_t \cdot 10^3 / V_a$$

kde c_t a V_t jsou koncentrace a spotřebovaný objem odměrného roztoku a V_a je stanovovaný objem vzorku vody.

Pro určení obsahu Ca^{2+} se do titrační baňky odměří opět 100 ml analyzované vody, přidá se 5 ml roztoku NaOH a po přidání indikátoru murexid se titruje odměrným roztokem chelatonu III. V bodě ekvivalence přejde roztok z červené barvy do modrofialové. Koncentrace iontů Ca^{2+} v mmol/l (c_a) ve vzorku vody se pak spočte dle vztahu:

$$c_a = c_t \cdot V_t \cdot 10^3 / V_a$$

kde význam použitých veličin je stejný jako v předchozím vztahu.

Poznámka :

Protože vápenatý komplex s eriochromčerní T je jen velmi slabě zabarven, je v případě nízkého obsahu hořčnatých iontů zabarvení roztoku nedostačující pro přesné určení bodu ekvivalence. Z toho důvodu je třeba přidat ke vzorku stanovované vody známé množství iontů Mg^{2+} a toto množství pak z celkového výsledku analýzy odečíst.

Výsledky stanovení porovnejte s hodnotami získanými jednoduchou titrací provedenou s vybavením v sestavě Visocolor.

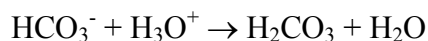
Stanovení neutralizační kapacity přírodních vod

Neutralizační kapacita (NK) popisuje schopnost vody vázat oxoniové či hydroxidové ionty a udržovat tak do jisté míry konstantní hodnotu svého pH (v čistých přírodních vodách se hodnota pH pohybuje v široké oblasti hodnot mezi 4,5 až 9,5). NK je důležitá zejména z hlediska průběhu biologických procesů v přírodních vodách, na nichž např. závisí mimo jiné samočisticí schopnost vody. U přírodních vod je hodnota NK určena převážně uhličitánovým systémem, ovšem u silně znečištěných vod a u vod odpadních mohou hrát stejně významnou či dokonce dominující roli i jiné přítomné látky kyselé či zásadité povahy. Neutralizační kapacita je definována jako látkové množství silné jednosytné kyseliny nebo silné jednosytné zásady nutné pro dosažení určité hodnoty pH u vzorku vody o objemu 1 l (jednotkou NK je mmol/l). Z uvedené definice vyplývá, že rozeznáváme kyselinovou kapacitu označovanou $KNK_{4,5}$ a zásadovou kapacitu $ZNK_{8,3}$ s indexy označujícími hodnotu pH, do které je prováděna vlastní titrace. $pH=4,5$ odpovídá volnému CO_2 ve vodě (kyselina uhličitá), $pH=8,3$ pak aniontu HCO_3^- jako rozhodující formě uhličitánového systému. Výjimečně (hlavně v případě provozních nebo odpadních vod) se určují KNK a ZNK i pro jiné hodnoty pH. Hodnota $KNK_{4,5}$ bývá rovněž nazývána alkalita či celková alkalita (u čistých vod odpovídá celkovému obsahu HCO_3^-) a hodnota $ZNK_{8,3}$ jako celková acidita (u čistých vod odpovídá obsahu rozpuštěného CO_2). I přes svůj význam pro kvalitu vod nejsou hodnoty NK kapacit obecně nijak limitovány a slouží spíše jako obecné ukazatele kvality vody, výjimku tvoří pouze některé specifické požadavky např. na vodu pro kotle v rozmezí 0,1 mmol/l až 20 mmol/l podle pracovního tlaku páry v kotli.

Stanovení NK se provádí výhradně neutralizační titrací s vizuelní nebo instrumentální indikací bodu ekvivalence.

Princip stanovení :

Stanovení kyselé neutralizační kapacity $KNK_{4,5}$ se provádí neutralizační titrací odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové. V případě přírodních vod s převládajícím uhličitánovým systémem probíhá při tomto stanovení jako hlavní reakce:



Důležitou podmínkou je, aby stanovovaný vzorek vody měl pH vyšší než 4,5. Jako vizuelní indikátor lze využít methylooranž nebo lépe (dle ČSN) směsný indikátor (bromkresolová zeleň a methylčerven). Hodnota $KNK_{4,5}$ se ze zjištěné spotřeby počítá podle vztahu:

$$KNK_{4,5} = c_t \cdot V_t \cdot 10^3 / V_a$$

kde c_t a V_t jsou koncentrace a spotřebovaný objem odměrného roztoku a V_a je stanovovaný objem vzorku vody.

Zásaditá neutralizační kapacita $ZNK_{8,3}$ se určuje rovněž neutralizační titrací ale s odměrným roztokem hydroxidu sodného. Opět v případě přírodních vod s převládajícím uhličitánovým systémem probíhá při tomto stanovení jako hlavní reakce:



Důležitou podmínkou je, aby stanovovaný vzorek vody měl pH nižší než 8,3. Jako indikátor se v tomto případě používá fenolftalein. Hodnota $ZNK_{8,3}$ se ze zjištěné spotřeby počítá podle vztahu:

$$ZNK_{8,3} = c_t \cdot V_t \cdot 10^3 / V_a$$

kde c_t a V_t jsou koncentrace a spotřebovaný objem odměrného roztoku a V_a je stanovovaný objem vzorku vody.

Pomůcky :

Byreta 5 ml, pipeta 5 ml, titrační baňka 250 ml, odměrný válec 100 ml, kapátko, 3 kádinky 100-150 ml.

Chemikálie :

Odměrný roztok HCl o koncentraci 0,1 mol/l, odměrný roztok NaOH o koncentraci 0,1 mol/l, indikátor methylovanž resp. směsný indikátor, indikátor fenolftalein, standardní roztok Na_2CO_3 o přesné koncentraci 0,1 mol/l, standardní roztok hydrogenftalanu draselného o přesné koncentraci 0,1 mol/l.

Postup stanovení :

Při stanovení $\text{KNK}_{4,5}$ odměříme 100 ml vzorku vody a titrujeme odměrným roztokem HCl po přidavku cca 3 kapek buď methylovanže ze žlutého do cibulového (oranžová s nádechem fialové) zabarvení nebo směsného indikátoru z modrého zabarvení do šedého. Z hodnoty spotřeby odměrného roztoku do bodu ekvivalence spočteme dle výše uvedeného vztahu hodnotu $\text{KNK}_{4,5}$. Přesnou koncentraci odměrného roztoku HCl zjistíme titrací s 5 ml standardního roztoku Na_2CO_3 zředěného 100 ml dest. vody.

Při stanovení $\text{ZNK}_{8,3}$ odměříme 100 ml vzorku vody a titrujeme odměrným roztokem NaOH po přidavku cca 3 kapek fenolftaleinu do stabilního slabě růžového zabarvení. Z hodnoty spotřeby odměrného roztoku do bodu ekvivalence spočteme dle výše uvedeného vztahu hodnotu $\text{ZNK}_{8,3}$. Přesnou koncentraci odměrného roztoku NaOH zjistíme titrací s 5 ml standardního roztoku hydrogenftalanu draselného zředěného 100 ml dest. vody prosté CO_2 .

Poznámka :

Při stanovení $\text{ZNK}_{8,3}$ musíme velmi opatrně nakládat se stanovovaným vzorkem vody, abychom zejména u vod bohatých na CO_2 minimalizovali jeho únik. Týká se to zejména přelévání vzorku do titrační baňky a jen mírného míchání během titrace. Titrace by měla být provedena nejlépe okamžitě po odběru vzorku a v co nejkratším čase.