



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Hornicko-geologická fakulta



ÚPRAVA A ČIŠTĚNÍ VOD NÁVODKY KE CVIČENÍ

(E-learningová podpora)

Ing. Petra Malíková, Ph.D.



Ostrava 2019

OSNOVA PŘEDMĚTU ÚPRAVA A ČIŠTĚNÍ VOD

1. Složení a vlastnosti vod, druhy vod, požadavky na jakost vody, přehled technologických procesů
2. Usazování suspenzí, teorie procesu, usazovací a zahušťovací nádrže
3. Disperzní soustavy, koagulace, teorie procesu, aplikace, čiření a čířiče
4. Filtrace vody, mechanismus filtrace, druhy filtrů
5. Úprava podzemních vod, odkyselování, odželezování a odmanganování
6. Použití iontoměničů, membránové procesy, adsorpce
7. Hygienické zabezpečení vody, metody fyzikální a chemické
8. Odpadní vody a jejich složení, splaškové vody
9. Technologické linky čistíren, mechanické čištění
10. Teorie aerobního čištění směsnou kulturou mikroorganismů
11. Aktivační proces, aktivovaný kal, technologické zařízení a modifikace
12. Odstraňování dusíku a fosforu z odpadních vod
13. Anaerobní procesy biologického čištění, teorie procesu, zařízení
14. Zpracování, zneškodňování a využití čistírenských kalů

SEZNAM ÚLOH DO CVIČENÍ:

A. ÚLOHY Z ÚPRAVY VOD

A.1 ČÍŘENÍ POVRCHOVÝCH VOD

A.2 SNIŽOVÁNÍ HOŘEČNATÝCH A VÁPENATÝCH IONTŮ VE VODĚ POMOCÍ IONTOVÉ VÝMĚNY

A.3 ODŽELEZOVÁNÍ A ODMANGANOVÁNÍ VOD

A.4 STABILIZACE VODY - ODKYSELOVÁNÍ

A.5 HYGIENICKÉ ZABEZPEČENÍ PITNÉ VODY

B. ÚLOHY Z ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

B.1 ORGANICKÉ LÁTKY VE VODÁCH

B.2 ELIMINACE DUSÍKU Z ODPADNÍCH VOD

B.3 ELIMINACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD

B.4 HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

B.5 ZAHUŠŤOVÁNÍ KALU METODOU CST (CAPILARY SUCTION TIME)

NÁVODKY KE CVIČENÍ Z PŘEDMĚTU ÚPRAVA A ČIŠTĚNÍ VOD

A. ÚLOHY Z ÚPRAVY VOD

A.1 ČÍŘENÍ POVRCHOVÝCH VOD

Číření je běžný způsob úpravy vody a čištění odpadních vod. Tímto procesem se z vody odstraňují látky jemně suspendované a koloidní, které nelze odstranit usazováním ani filtrací. Podstata spočívá v působení soli hliníku, nebo železa. Hydrolýzou těchto solí vznikají: hydroxid hlinitý, nebo hydroxid železitý. Kladně nabité částice koagulují s částicemi nečistot koloidní povahy, jež nesou záporný náboj a vytvářejí tak separovatelné vločkovité suspenze.

Menší množství organických látek a suspenzí se odstraňuje jednostupňovou úpravou filtrací (u vody s CHSK_{Mn} do 5 - 7 mg.l^{-1}). Větší množství organických látek a suspenzí se odstraňuje dvoustupňovým procesem - nejprve usazovací nádrže a pak filtrace.

Analýza surové odpadní vody

Proveďte analýzu surové vod, stanovte tyto parametry:

- pH
- CHSK_{Mn}
- $\text{KNK}_{4,5}$ (m hodnota)

Stanovení základní dávky čířícího činidla

Hledaná dávka činidla pro číření má být z ekonomických důvodů co nejnižší, ale přitom musí postačit k požadovanému vyčíření vody. Dávka musí být přibližně úměrná velikosti znečištění dané vody.

Základní dávka v mg.l^{-1} se vypočítá podle vzorce

$$D = 100 \cdot m$$

kde D je dávka čířícího činidla, síranu hlinitého vyjádřená v mg.l^{-1} a m je $\text{KNK}_{4,5}$ vyjádřená v mmol.l^{-1} .

Při čířících zkouškách se volí tyto násobky základní dávky 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 a 1,2.

Provedení čířícího testu, stanovení optimální dávky čířícího činidla

Postup:

1. Vypočtete tyto násobky základní dávky čířícího činidla: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 násobek. Použitým čířícím činidlem je síran hlinitý.
2. Do šesti kádinek k jednomu litru upravované vody nadávkujte vypočtenou dávku čířícího činidla ve formě 20%ního roztoku. Důkladné promíchání vody s činidlem zajistěte rychlým mícháním po dobu cca 1min. Vzorek dále promíchejte při otáčkách 50 $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$, po dobu 20 min.
3. Vzorky nechte 30 min sedimentovat a zfiltrujte
4. Ve filtrátu stanovte pH, CHSK_{Mn} , c (Al), a m hodnotu.
5. Stanovte optimální dávku čířícího činidla z diagramu grafické závislosti pH, CHSK_{Mn} , c (Al), m hodnota = $f [D \text{ Al}_2 (\text{SO}_4)_3]$

Jako optimální dávku volte tu, kde je zbytkové CHSK_{Mn} nejnižší, současně je nízká i koncentrace zbytkového Al. Optimální hodnotu vyznačte v grafu.

Ověření vlivu pomocného koagulačního prostředku

Postup:

1. Připravte si 0,1%ní roztok pomocného koagulačního prostředku.
2. Do pěti kádinek připravte po jednom litru vody. Do všech nadávkujte optimální dávku síranu hlinitého, která byla zjištěna v úkole č.1. Důkladné promíchání zajistěte intenzivním mícháním po dobu 1 min. Další míchání provádějte při otáčkách 5otč. $\cdot \text{min}^{-1}$ po dobu 20 min. Pomocné koagulační činidlo (flokulant) dávkujte v třetí minutě pomalého míchání. Dávky pomocného koagulačního činidla v jednotlivých vzorcích jsou: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.
3. Po 30 minutách sedimentace stanovte hodnotu CHSK_{Mn} a c (Al), pH, m hodnota v odsazené vodě. Získané hodnoty zpracujte graficky závislosti na dávce pomocného koagulačního činidla (flokulantu).

Vyhodnocení čířícího testu

Na základě provedených čířících testů se základním čířícím činidlem a s pomocným flokulantem stanovte optimální dávku činidel tak, aby byla sledovaná voda vyčířená s maximální účinností.

Stanovení hliníku absorpční spektrofotometrií po reakci s eriochromcyaninem R

Chemikálie:

1. Eriochromcyanin R, roztok
2. Redukční roztok
3. Tlumivý roztok

Postup:

Do odměrné baňky o objemu 25 ml odměříme 20 ml vzorku, nebo v případě ředění menší množství doplněné destilovanou vodou do 20 ml.

Slepý pokus provedeme stejným způsobem s 20 ml destilované vody.

- + 1 ml redukčního roztoku
 - Promícháme
 - Necháme stát 5 až 10 min.
- + 1 ml roztoku Eriochromcyaninu R
- + 1 ml tlumivého roztoku
 - Promícháme
 - Doplníme destilovanou vodou po rysku a promícháme
 - Necháme stát 30 až 60 min. od přidání tlumivého roztoku

Měříme na spektrofotometru při vlnové délce 535 nm v kyvetách 1 cm nebo 2 cm (dle uvedení na kalibrační křivce).

Stanovení kyselinové neutralizační kapacity do pH 4,5

Princip:

KNK_{8,3}(zjevná alkalita) se stanovuje titrací vzorku vody odměrným roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol l⁻¹ na indikátor fenolftalein nebo potenciometrickou titrací. KNK_{4,5}(celková alkalita) se stanovuje titrací vzorku vody odměrným roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol l⁻¹ na indikátor metylovou oranž nebo potencio-metrickou titrací.

Chemikálie:

1. Kyselina chlorovodíková,odměrný roztok,c(HCl)=0,1 mol l⁻¹. 8,5 ml koncentrované HCl p.a. se zředí destilovanou vodou na 1 l.Titr se stanoví na roztok uhličitanu sodného o koncentraci 0,05 mol l⁻¹.
2. Fenolftalein,0,5 %ní indikátorový roztok. 0,5 g fenolftaleinu se rozpustí v 50 ml 96%ního etanolu a zředí se 50 ml destilované vody.K roztoku se po kapkách přidává roztok NaOH o koncentraci 0,01 mol l⁻¹ do prvního postřehnutelného růžového zbarvení.
3. Směsný indikátor.0,2 g bromkresolové zeleně se rozpustí v 100 ml 96%ního ethanolu, 0,015 g methylové červeně se rozpustí v 50 ml 96%ního ethanolu.Oba roztoky se smísí a uchová se v tmavé láhvi.

Postup:

Vzorky se nesmí ředit, je-li spotřeba titračního činidla velká, vzít pro analýzu menší množství vzorku!

Stanovení ruší silné zbarvení či zákal. K jejich odstranění se používá filtrace. Rušivě působí chlór ve vzorku, který rozkládá indikátor. Volný chlór lze odstranit přidávkem ekvivalentního množství thiosíranu sodného.

Postup stanovení KNK_{4,5} (celková alkalita)

- do titrační baňky odpipetovat **100 ml vzorku**,
- přidat **3 kapky směsného indikátoru**,
- **titrovat** odměrným roztokem **HCl** o koncentraci 0,1 mol/l **z modré barvy do šedé za současného probublávání vzduchem**.

$$m = \text{KNK}_{4,5} = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot (V_t - V_{sl}) \cdot 10^3}{V_{vz}} \quad (\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1})$$

C _(HCl)	koncentrace odměrného roztoku HCl (0,1 mol.l ⁻¹)
V _t	spotřeba odměrného roztoku HCl na titraci vzorku v ml
V _{sl}	spotřeba odměrného roztoku HCl na titraci slepého stanovení v ml
V _{vz}	objem vzorku použitý pro stanovení v ml

Stanovení CHSK manganistanem draselným podle Kubela (CHSK_{Mn})

Princip:

Metoda je založená na 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 šťavelové kyseliny, která se manganistanem draselným zpětně titruje.

Chemikálie:

1. Ředící voda. K ředění vzorků, k přípravě roztoku kyseliny sírové, zředěné v objemovém poměru 1 : 15 (viz činidlo 3) a ke stanovení slepého pokusu je nutno používat destilovanou vodu, která nesmí

- obsahovat oxidovatelné látky. Připraví se redestilací destilované vody okyselené asi 1 ml kyseliny sírové zředěné v objemovém poměru 1 : 2 na 1 l destilované vody s přídatkem zásobního odměrného roztoku manganistanu draselného do sytě růžového zbarvení destilované vody.
2. Kyselina sírová, zředěná 1:15, určená pouze pro přípravu standardních roztoků kyseliny šťavelové. 1 objemový díl H_2SO_4 konc. se za míchání přidává k 15 objemovým dílům ředící vody. Po ochlazení na teplotu 20°C se tento roztok kyseliny sírové použije na přípravu roztoků činidla 4 a 5, tj. standardních roztoků šťavelové kyseliny.
 3. Kyselina sírová, zředěná v objemovém poměru 1 : 2, určená pro stanovení CHSK_{Mn} . 1 objemový díl H_2SO_4 (hustota = $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se za míchání přidává ke 2 objemovým dílům destilované vody. K vzniklému roztoku, teplému asi 40°C , se přidává roztok manganistanu draselného do slabě růžového zbarvení.
 4. Šťavelová kyselina, standardní zásobní roztok, $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. 6,3033 g $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, přechováván delší dobu v exikátoru nad vysušeným CaCl_2 , se rozpustí a doplní na objem 1 000 ml kyselinou sírovou zředěnou v objemovém poměru 1 : 15. Roztok se přechovává v tmavé láhvi v chladničce. Je stálý asi půl roku.
 5. Šťavelová kyselina, standardní roztok, $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 1 ml roztoku odpovídá 0,08 mg CHSK_{Mn} . 100 ml standardního zásobního roztoku šťavelové kyseliny o koncentraci $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ se doplní na objem 1 000 ml kyselinou sírovou zředěnou v objemovém poměru 1 : 15. Tento odměrný roztok lze připravit též navážením 0,6303 g $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jejím rozpuštěním a doplněním kyselinou sírovou zředěnou v objemovém poměru 1 : 15 na objem 1 000 ml. Roztok je stálý maximálně 2 týdny.
 6. Manganistan draselný, zásobní odměrný roztok, $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. 3,2 g KMnO_4 se rozpustí v 1 l destilované vody. Přechovává se v tmavé láhvi. Občas se promíchá. Roztok je možno použít po 2 až 3 týdnech. Před použitím se nechá alespoň jeden den v klidu bez míchání.
 7. Manganistan draselný, pracovní odměrný roztok, $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 1 ml roztoku odpovídá 0,08 mg CHSK_{Mn} . Do odměrné baňky o objemu 1 000 ml se odměří 100 ml zásobního odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a zředí se po rysku destilovanou vodou. Po několika dnech se upraví roztok tak, aby se jeho titr nelišil o více než $+0,0001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Při stanovení titru se postupuje následovně: do baňky na stanovení CHSK se odměří 100 ml ředící vody (lze též použít vytitrovaný roztok vzorku po stanovení CHSK), přidá se 10,0 ml standardního roztoku šťavelové kyseliny o koncentraci $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 5 ml kyseliny sírové zředěné v objemovém poměru 1 : 2 (kyselina se nepřidává, pracuje-li se s vytitrovaným vzorkem po stanovení CHSK_{Mn}). Směs se zahřeje k varu a zahorka se titruje roztokem manganistanu do slabě růžového zbarvení. Titr odměrného roztoku manganistanu je nutno kontrolovat nejméně jednou týdně.

Postup stanovení CHSK_{Mn}

- do varné baňky vložíme několik varných korálků (nutno dbát na čistotu), odměříme 100 ml vzorku, nebo v případě ředění menší množství doplněné destilovanou vodou na 100 ml,
- slepý pokus provedeme stejným způsobem se 100 ml destilované vody,
- přidáme 5 ml kyseliny sírové (zředěné v objemovém poměru 1 : 2) a 20 ml odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a vše promícháme,
- na hrdlo varné baňky položíme hodinové sklo a baňku umístíme na plotýnku,
- směs se zahřívá tak, aby se do 5 minut uvedla k varu, a vaříme 10 min,
- hodinové sklíčko spláchneme trochou destilované vody do varné baňky,
- k horkému roztoku přidáme 20,0 ml standardního odměrného roztoku šťavelové kyseliny $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
- odbarvený horký roztok ihned titrujeme odměrným roztokem manganistanu draselného $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do slabě růžového zbarvení,
- teplota vzorku při titraci nesmí klesnout pod 80°C ,

- dojde-li k odbarvení roztoku za varu nebo k jeho zhnědnutí, musí se stanovení opakovat s ředěným vzorkem,
- stanovení rovněž opakujeme, je-li spotřeba manganistanu draselného větší než 12 ml,
- u ředěných vzorků nesmí být spotřeba menší než 4 ml.

Výpočet:

CHSK_{Mn} se vypočítá jako hmotnostní koncentrace kyslíku ekvivalentní množství manganistanu draselného, který byl spotřebován při titraci vzorku po oxidaci organických látek a přidavku standardního roztoku šťavelové kyseliny. Vzorec pro výpočet:

$$\text{CHSK}_{\text{Mn}} = \frac{(V_e - V_s) \cdot f_t \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot A_0 \cdot 10^3}{V_0} \quad (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})$$

kde

CHSK_{Mn} chemická spotřeba kyslíku vzorku vody (mg.l⁻¹),

V_e objem odměrného roztoku manganistanu draselného, spotřebovaného při titraci stanovení CHSK_{Mn} vzorku (ml),

V_s objem odměrného roztoku manganistanu draselného, spotřebovaný při titraci slepého stanovení CHSK_{Mn} (ml),

V₀ objem vzorku, použitý pro stanovení CHSK_{Mn} (ml),

f_t titrační přepočítávací faktor, pro uvedené titrační stanovení f_t = 5/2

c(KMnO₄) látková koncentrace odměrného roztoku manganistanu draselného (mol.l⁻¹), c(KMnO₄) = 0,002 mol.l⁻¹,

A₀ atomární hmotnost kyslíku (g.mol⁻¹), A₀ = 16 g.mol⁻¹.

A.2 SNIŽOVÁNÍ HOŘEČNATÝCH A VÁPENATÝCH IONTŮ VE VODĚ POMOCÍ IONTOVÉ VÝMĚNY

Vápník a hořčík se dostávají do vody rozkladem hlinitokřemičitanů vápenatých a hořečnatých, a ve větších koncentracích rozpouštěním vápence CaCO_3 , dolomitu $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$, magnezitu MgCO_3 , sádrovce $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a jiných minerálů. Antropogenním zdrojem mohou být některé průmyslové odpadní vody z provozů, ve kterých se kyseliny neutralizují vápnem, vápencem, dolomitem nebo magnezitem. Vody se obohacují vápníkem a hořčíkem také při odkyselování (odstraňování agresivního CO_2) podzemních vod hydroxidem vápenatým nebo filtrací přes odkyselovací hmoty např. CaCO_3 .

Výskyt:

V málo a středně mineralizovaných vodách se vápník a hořčík vyskytují převážně jako jednoduché ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} . Ve více mineralizovaných vodách s vyšší koncentrací hydrogenuhličitanů a síranů se mohou ve větším množství tvořit různé iontové asociáty.

V pitných vodách ČR je průměrná koncentrace vápníku asi $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, průměrná koncentrace hořčíku asi $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (hmotnostní poměr $\text{Ca} : \text{Mg} = 5$). Větší koncentrace se nacházejí v některých minerálních vodách (např. pramen Vilemína – Darkov obsahuje $850 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ iontů vápníku a $350 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ iontů hořčíku a hodnota poměru $\text{Ca} : \text{Mg}$ se zmenšuje. Výjimečně jsou vody obsahující více hořčíku než vápníku (např. Magnesia obsahuje $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ iontů vápníku a $240 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ iontů hořčíku, Šaratice $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Ca-iontů a $2010 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Mg-iontů).

Vlastnosti a význam:

Ve spojitosti s vápníkem a hořčíkem se v hydrochemii a technologii vody hovoří o tzv. tvrdosti vody. Protože název „tvrdost vody“ neodpovídá svým významem správnému popisu vlastností vody, od tohoto se upouští. Pojmem „tvrdost vody“ jsou totiž vápníku a hořčíku chybně přisouzeny stejné chemické i biologické vlastnosti. Avšak pozitivní či negativní vlivy „tvrdosti vody“ nejsou ve většině případů ve vztahu k celkové koncentraci Ca a Mg, ale ve vztahu ke koncentraci jen jednoho z nich. Některé důvody lze shrnout do následujících bodů:

- Z hlediska tvorby nánosů v potrubí je podstatně závažnější vápník než hořčík, neboť většina vápenatých solí je méně rozpustná než soli hořečnaté (nánosy jsou tvořeny především uhličitanem vápenatým)
- Hořčík ovlivňuje nepříznivě chuť pitné vody, u vápníku je tomu právě naopak
- Hořčík na rozdíl od vápníku působí agresivně na beton, apod.

Z výše uvedených důvodů je správnější hodnotit vliv vápníku a hořčíku vždy samostatně. Z málo rozpustných sloučenin vápníku a hořčíku má v hydrochemii a technologii vody zvláštní význam CaCO_3 (kalcit), podvojný uhličitan $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, CaSO_4 , CaF_2 a málo rozpustné fosforečnany, pro hořčík je to uhličitan, hydroxid, fluorid, fosforečnan a hydroxid-uhličitan.

Při zahřívání vody může dojít k vyloučení CaCO_3 , který se usazuje jako kal nebo může tvořit tuhé nánosy (inkrustace) ve vodovodním potrubí. Hořčík je z tohoto hlediska méně závadný, protože MgCO_3 je podstatně rozpustnější. Zvláště závadné jsou nánosy vznikající při vyšších teplotách a tlacích při provozu tepelných energetických zařízení (parních kotlů).

Hovoří se obvykle o kotelních kamenech. Rozeznávají se obvykle tři základní typy nánosů: *uhličitanový* (převážně CaCO_3), *síranový* (převážně CaSO_4) a *křemičitanový*. Nánosy jsou tepelnými izolátory, zhoršují přístup tepla stěnou kotle a nebezpečné jsou tím, že se pod vrstvou nánosů může stěna přehřívat, a tím ztrácet pevnost a pružnost a trvale se deformovat. Proto je zapotřebí odstraňovat

z napájecích vod pro parní kotle vápník, hořčík, případně i křemík a alkalické kovy v závislosti na pracovním tlaku páry.

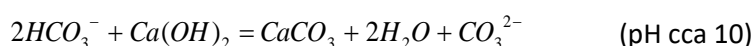
V provozních vodách způsobuje obvykle větší koncentrace vápníku a hořčíku závady v technologických procesech a v kvalitě výrobků (textilní průmysl, potravinářský průmysl). Ve vodách pro závlahy je limitován poměr mezi koncentrací Ca+Mg a Na, aby nedošlo k tzv. zasolení půd.

Z hygienického hlediska jsou vápník a hořčík méně významné. Chuťově jsou nejlepší vody obsahující převážně vápník a hydrogenuhličitan. V požadavcích na jakost pitné vody je doporučená koncentrace Ca nad 100 mg.l⁻¹ a Mg nad 30 mg.l⁻¹. Vody s mimořádně velkou koncentrací hořčíku a síranů mají laxativní účinky (Šarátice, Zaječická). Přítomnost vyšší koncentrace hořčíku v pitné vodě působí preventivně proti vzniku kardiovaskulárních onemocnění. Vápník a hořčík patří také mezi ukazatele přípustného znečištění povrchových vod. U vodárenských toků by neměly být překročeny koncentrace Ca 200 mg.l⁻¹ a Mg 100 mg.l⁻¹ a u ostatních povrchových vod koncentrace Ca 300 mg.l⁻¹ a Mg 200 mg.l⁻¹. Podle očekávání jsou mimořádně velké požadavky kladeny na koncentraci vápníku a hořčíku v napájecích vodách pro praní kotle.

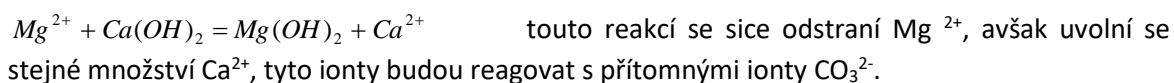
Odstraňování Ca a Mg z vod (změkčování)

Ke snižování obsahu vápenatých a hořečnatých iontů, k deionizaci a k demineralizaci popř. ke zmenšení obsahu všech solí lze použít např. chemické způsoby (srážení), kdy dochází ke tvorbě ve vodě málo rozpustných sloučenin (CaCO₃, Mg(OH)₂, Ca₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂) nebo k tvorbě komplexních sloučenin těchto prvků. Tyto sraženiny se z vody odstraní sedimentací a filtrací. Se vzrůstající teplotou se doba potřebná k vysrážení vápníku a hořčíku zkracuje. Účinnost odstranění Ca a Mg je dále ovlivněna množstvím srážecího činidla.

- srážení hydroxidem vápenatým – vhodné pro vody s vysokým obsahem hydrogenuhličitanu vápenatého a hořečnatého
- hydroxidem vápenatým (vápno) a uhličitánem sodným (soda) – metoda vhodná pro všechny druhy vod



Rozpustnost Mg(OH)₂ je za těchto podmínek velká, proto Mg²⁺ zůstanou převážně v roztoku, je nutno dalším přídatkem Ca(OH)₂ zvýšit pH na cca 11 a dojde k vysrážení Mg(OH)₂:



- hydroxidem sodným a uhličitánem sodným
- další způsoby změkčování:
 - fosforečnany
 - měníči iontů – kationů nebo kombinace měničů anionů a kationů
 - reverzní osmóza
 - ultrafiltrací
 - jiné membránové metody

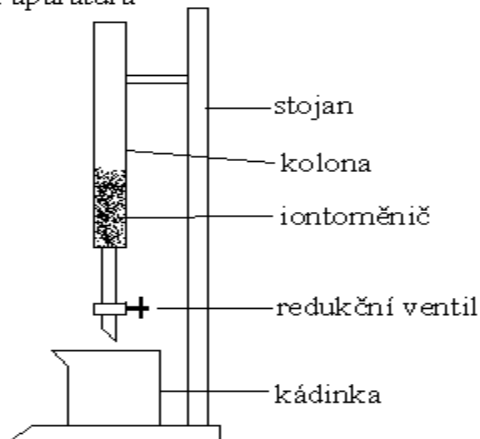
Použité chemikálie:

indikátor eriochromčern-T, roztok chelatonu 3 (EDTA) o c=0,05mol/l, tlumivý roztok pH-10, směsný indikátor pro stanovení KNK_{4,5}, roztok HCl o c=0,1mol/l, roztok NaOH o c=0,1mol/l, indikátor fenoltalein, roztok KOH 5Mol/l, indikátorová směs pro stanovení Ca, destilovaná nebo demineralizovaná voda

Doporučený iontoměnič

Amberlite IR 120 Na- gel

Použitá aparatura



Vstupní rozbor vzorku vody

Ve vzorku na vstupu stanovte **KNK_{4,5}, ZNK_{8,3}, koncentraci Ca²⁺ a Mg²⁺ společně a samostatně, pH.**

Příprava kolony iontoměniče

- Odeberte 15 ml silně kyselého katexu v Na⁺ formě (pro odběr použijte lžičku a odměrný válec vhodného rozsahu),
- umístěte jej do kádinky, přidejte asi 50 ml demineralizované vody a nechte jej bobtnat.
- Následně iontoměnič převedte do kolony. Nejprve uzavřete redukční ventil kolony a nalijte do kolony (asi 20ml) vody. Poté nalijte roztok iontoměniče po stěně kolony a nechte jeho částice sedimentovat. Následně upustte z kolony přebytečnou vodu. Hladina však musí zůstat kousek nad iontoměničem tak, aby se mezi částice iontoměniče nedostal vzduch. Nyní je kolona naplněna a připravena k použití.

Postup na samotné provedení výměny iontů

- Kolonou prolévejte vzorek a pomocí redukčního ventilu regulujte rychlost na 10 – 30 (VV₀⁻¹h⁻¹), (což odpovídá asi 2-3 kapky za sekundu). Sledujte čas a zaznamenejte dobu, kdy kolonou proteče 0,5 l vzorku.
- Změřte a poznamenejte si průměr kolony. Z těchto hodnot pak vypočtete hydraulické zatížení kolony v jednotkách [VV₀⁻¹h⁻¹] a rychlost průtoku vody kolonou v[m/h] (vzorce uvedeny níže).
- Po protečení 0,5 l vzorku kolonou pokus ukončete, a proveďte opět rozbor upravené vody.
- Stanovte tyto parametry **pH, ZNK_{8,3}, KNK_{4,5}, koncentraci Ca²⁺ + Mg²⁺ společně.**
- Vyhodnoťte účinnost procesu změkčování.

Postupy analytických stanovení

pH

Hodnoty pH při všech stanoveních změřte pomocí pH metru.

Stanovení KNK_{4,5}

Odpipetujte 100 ml vzorku a přidejte několik kapek směsného indikátoru pro stanovení KNK_{4,5}. Proveďte titraci odměrným roztokem HCl o koncentraci 0,1 mol.l⁻¹ do šedého zbarvení.

Výpočet KNK_{4,5}

$$KNK_{4,5} = \frac{V_e \cdot c_{(HCl)} \cdot 10^3}{V_0} \text{ (mmol.l}^{-1}\text{)}$$

V_e spotřeba odměrného roztoku HCl na titraci vzorku v ml

V₀ objem vzorku použitý pro analýzu v ml

c_(HCl) koncentrace odměrného roztoku HCl mol.l⁻¹

Stanovení ZNK_{8,3}

Odpipetujte 100ml vzorku. K odpipetovaným 100 ml vzorku přidejte několik kapek fenolftaleinu a následně proveďte titraci odměrným roztokem NaOH o koncentraci 0,1 mol/l do trvale fialového zbarvení roztoku.

Výpočet ZNK_{8,3}

$$ZNK_{8,3} = \frac{V_e \cdot c_{(NaOH)} \cdot 10^3}{V_0} \text{ (mmol.l}^{-1}\text{)}$$

V_e -spotřeba odměrného roztoku NaOH na titraci vzorku v (ml)

V₀ -objem vzorku použitý pro analýzu v [ml]

c_(NaOH) -koncentrace odměrného roztoku NaOH (mol.l⁻¹)

Postup stanovení Ca²⁺ Mg²⁺ společně

Odpipetujte 100ml vzorku, přidejte HCl (c=0,1mol/l) v množství odpovídajícím KNK_{4,5}, 10ml tlumivého roztoku pH=10 a indikátor ECHČT. Potom proveďte titraci odměrným roztokem chelatonu 3 (EDTA) (c=0,05 mol/l) do jasně modrého zbarvení.

Výpočet koncentrace Ca²⁺ a Mg²⁺ (stanoveny společně)

$$c_{(Ca+Mg)} = \frac{V_e \cdot c_{(EDTA)} \cdot 10^3}{V_0} \text{ [mmol.l}^{-1}\text{]}$$

V_e spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 na titraci vzorku v ml

V₀ objem vzorku použitý pro analýzu v ml

c_(EDTA) koncentrace odměrného roztoku chelatonu 3 (mol.l⁻¹)

Stanovení Ca²⁺ samostatně

Odpipetujte 100ml vzorku. Upravte pH vzorků tak, že k zásaditým vzorkům o KNK_{4,5} větším než 5mmol/l přidejte HCl v množství ekvivalentním KNK_{4,5}. Následně je 3 minuty povařte a nechte ochladit. Kyselé

vzorky upravte přidavkem NaOH ($c=0,1\text{mol/l}$) v množství ekvivalentním $\text{ZnK}_{8,3}$. Pokud je pH vzorku neutrální, neupravujeme ho. Dále ke vzorkům přidejte 2 ml KOH ($c=5\text{mol/l}$). Vzorek promíchejte a přidejte indikátorovou směs pro stanovení Ca. Následně proveďte titraci odměrným roztokem chelatonu 3 (EDTA) ($c=0,05\text{mol.l}^{-1}$) do fialově růžového zbarvení.

Výpočet koncentrace Ca^{2+}

$$c_{(\text{Ca})} = \frac{V_e \cdot c_{(\text{EDTA})} \cdot 10^3}{V_0} \text{ (mmol.l}^{-1}\text{)}$$

V_e spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 na titraci vzorku v ml
 V_0 objem vzorku použitý pro analýzu v ml
 $c_{(\text{EDTA})}$ koncentrace odměrného roztoku chelatonu III (mol.l^{-1})

Stanovení Mg^{2+}

Koncentraci Mg^{+2} stanovte diferenční metodou.

Výpočet Mg^{2+} diferenční metodou

$$c_{(\text{Mg})} = \frac{V_a \cdot c_{(\text{EDTA})} \cdot 10^3}{V_1} - \frac{V_b \cdot c_{(\text{EDTA})} \cdot 10^3}{V_2} \text{ (mmol.l}^{-1}\text{)}$$

V_a spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 na titraci vzorku v ml (stanovení Ca+Mg)
 V_b spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 na titraci vzorku v ml (stanovení Ca)
 V_1 objem vzorku použitý pro analýzu v ml (stanovení Ca+Mg)
 V_2 objem vzorku použitý pro analýzu v ml (stanovení Ca)
 $c_{(\text{EDTA})}$ koncentrace odměrného roztoku chelatonu 3 (mol.l^{-1})

Výpočet hydraulického zatížení kolony

$$h = \frac{V}{V_0 \cdot t} (\text{VV}_0^{-1}\text{h}^{-1})$$

V protečený objem vzorku kolonou (l)
 V_0 objem iontoměniče v koloně (l)
 t čas (h)

Výpočet rychlosti průtoku kapaliny kolonou

$$v = \frac{V}{P \cdot t} \text{ (m.h}^{-1}\text{)}$$

V protečený objem vzorku kolonou (m^3)
 P průtočný profil kolony (m^2)
 t čas (h)

A.3 ODŽELEZOVÁNÍ A ODMANGANOVÁNÍ VOD

Železo a mangan se ve vodách mohou vyskytovat buď v rozpuštěné redukované formě jako jednoduché hydratované ionty Fe^{2+} a Mn^{2+} nebo ve vyšších nerozpuštěných oxidovaných formách Fe^{III} a Mn^{VI} , popřípadě Mn^{III} . Tyto výševalentní formy neexistují za běžných hodnot pH vody v rozpuštěném stavu a vylučují se jako hydroxidy. Železo a mangan se mohou vyskytovat ve vodách také vázané v organických komplexech.

Fe^{2+} a Mn^{2+} se vyskytují ve vodě pouze v tom případě, že v ní není současně rozpuštěn kyslík. Tento předpoklad je splněn pouze u některých podzemních vod. Koncentrace železa a manganu v podzemních vodách se pohybuje od nuly do řádově několika jednotek mg/l, přičemž ve vyšší koncentraci se zpravidla vyskytuje železo. Existují samozřejmě podzemní vody, kde koncentrace železa i manganu může být až desítky mg/l. Jejich ekonomická upravitelnost na vodu pitnou je pak diskutabilní.

Sezónně se mohou železo a mangan vyskytovat v povrchových vodách ve vyšší koncentraci v období podzimní a jarní cirkulace v údolních nádržích, kde mohou být při vertikální stratifikaci vody přítomny v hypolimniu v redukované rozpuštěné formě.

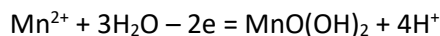
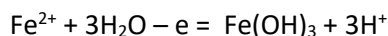
Železo a mangan nejsou pro člověka toxikologicky nijak významné složky pitné vody. Vyšší koncentrace těchto prvků v pitné vodě působí především technologické závady v rozvodu vody a senzorické závady u spotřebitele.

1. Železnaté a manganaté ionty jsou v rozvodu pitné vody chemicky oxidovány do vyšších forem, které hydrolyzují za vzniku nerozpustných hydroxidů. Vznikají suspenze těchto hydroxidů, které dávají pitné vodě nepříjemný zákal a zabarvení.
2. V rozvodu vody dochází k oxidaci. Dochází k zarůstání potrubí vlivem činnosti železitých a manganových bakterií, které využívají energii, která se uvolňuje při oxidaci manganatých a železnatých iontů.
3. Pokud dojde k průniku železnatých a manganatých iontů až ke spotřebiteli, dochází k oxidaci a vylučování železa a manganu, kde jsou pro tyto procesy příhodné podmínky – vyšší teplota a pH (v bojlerech, karmách a pračkách). Dochází k vylučování inkoustů, v pračkách ke vzniku rezavých skvrn na prádle.
4. Citlivější skupiny populace mohou vyšší koncentrace železa a manganu ve vodě postihnout i chuťově (voda má trpkou „svíravou“ chuť).

Princip většiny metod používaných pro odstranění železa a manganu z podzemních vod spočívá v tom, že původně rozpuštěné železo a mangan jsou převedeny na nerozpustné sloučeniny a tyto sraženiny jsou z vody separovány vhodnými mechanickými procesy, jako je sedimentace a filtrace, popřípadě přímá filtrace. O zařazení sedimentace rozhoduje koncentrace suspenzí v upravované vodě, tedy koncentrace železa a manganu v surové podzemní vodě. Pokud je jejich koncentrace ve vodě nižší než 3 mg/l, bude jako separační stupeň zcela jistě použita pouze filtrace.

Pro převedení železnatých a manganatých iontů na nerozpustné sloučeniny lze v zásadě uvažovat 2 procesy:

Oxidaci železnatých a manganatých iontů do vyššího stupně. Hydrolýzou vznikají nerozpustný hydroxid železitý a hydratovaný oxid manganičitý (event. hydroxid manganitý).



Oxidace Fe^{2+} a Mn^{2+} iontů probíhá různou rychlostí, obecně se železo oxiduje snadněji než mangan. Z dalších veličin, které můžeme ovlivnit, a které mají vliv na rychlost oxidace je hodnota pH: čím vyšší pH, tím je oxidace rychlejší. Teplotu, která má na rychlost oxidace samozřejmě kladný vliv, nemůžeme při úpravě pitné vody z ekonomických důvodů ovlivnit.

Pro oxidaci železnatých a manganatých iontů v podzemních vodách se v praxi používají tyto metody:

- Odželezování provzdušňováním
- Odželezování a odmanganování alkalizací (vápno, uhličitán sodný, výjimečně hydroxid sodný)
- Odželezování a odmanganování oxidačními činidly – zejména MnO_4^- (další oxidační činidla (ozon, oxid chloričitý, feráty) se z ekonomických důvodů při úpravě vody nepoužívají.
- Kontaktní odželezování a odmanganování na písku preparovaném vyššími oxidy manganu. Nejprve probíhá sorpce iontů, ty se pak dále oxidují.

Menší množství Fe a Mg se obvykle odstraňuje z vody jednostupňovou úpravou na pískových filtrech, větší množství pak dvoustupňovou separací v usazovacích nádržích nebo v čířicích a na filtrech. U vod s větším obsahem Ca, Mg a CO_2 (popř. i H_2S , Rn, CH_4) se před usazovací či filtrační stupeň zařazuje provzdušnění.

Provzdušňování, alkalizace vápnem a kontaktní odmanganování se většinou používá při úpravě podzemních vod, čiření pak při úpravě povrchových vod. Způsob s využitím oxidačních činidel je použitelný jak u povrchové, tak u podzemní vody. Čiření se používá v případech, kdy železo či mangan jsou vázány na organické látky přítomné ve vodě anebo jsou v koloidní formě či ve formě velmi jemné suspenze. Při úpravě podzemních vod s malým obsahem Fe (asi do 2 mg.l^{-1}) a větší koncentrací Mn je možno použít kontaktní odmanganování a odželezování. Při velké koncentraci Fe se však brzy zmenšuje aktivita odmanganovací vrstvy vyloučenými oxidy železa.

Podle způsobu odběru a druhu předpravy lze ve vzorku stanovit jednotlivé formy železa.

- **veškeré železo** (rozpuštěné + nerozpuštěné): nefiltrovaný vzorek, rozklad s kyselinou dusičnou a chloristou, redukce forem železa na Fe^{2+} , vybarvení po reakci s 1,10-fenantrolinem nebo thiokyanatem draselným
- **celkové rozpuštěné železo ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)**: filtrovaný vzorek, uvolnění Fe z asociátů, redukce forem železa na Fe^{2+} , vybarvení po reakci s 1,10-fenantrolinem nebo thiokyanatem draselným

- **rozpuštěné železo v oxidačním stupni II** (Fe^{2+}): filtrovaný vzorek s co nejkratší dobou kontaktu se vzduchem, vybarvení po reakci s 1,10-fenantrolinem nebo thiokyanatem draselným

Odmanganování

Princip:

Oxidací sloučenin manganu v kyselém prostředí při zvýšené teplotě a v přítomnosti katalyzátoru vzniká manganistan. K oxidaci se používá peroxodisíran amonný, reakce je katalyzována ionty Ag^+ . Intenzita zbarvení je úměrná koncentraci Mn ve vzorku.

Úkol č.1: Provedte odstranění Mn z vody manganistanem draselným

- Stanovte pH, $c(\text{Mn})$, $c(\text{CO}_2) = (\text{ZNK}_{8,3})$ ve vzorku surové vody
- Stanovte potřebnou dávku manganistanu draselného. Na odstranění 1 mg Mn^{2+} iontů je potřeba 1,92 manganistanu draselného
- Připravte 1% roztok manganistanu draselného
- Zvolte tyto násobky vypočtené základní dávky oxidačního činidla: 0,5; 1,0; 1,2; 1,5; 1,75;
- Po nadávkování vzorky míchejte 15 min
- Vzorky zfiltrujte
- Ve filtrátu opět stanovte pH, $c(\text{Mn})$
- Vyneste grafickou závislost $c(\text{Mn}) = f(D_{\text{KMnO}_4})$

Úkol č. 2: Provedte odstranění Mn z vody oxidem vápenatým CaO = alkalizace

Princip:

Jelikož oxidace iontů Fe^{2+} a Mn^{2+} značně závisí na hodnotě pH, musí se většinou pro dosažení potřebného odželezovacího efektu voda alkalizovat, což se nejčastěji děje vápnem, popř. uhličitánem sodným a jen výjimečně hydroxidem sodným.

Při alkalizaci na pH vyšší než 8,3 probíhají srážecí reakce nerozpustných uhličitánů, uhličitánu vápenatého, ale i uhličitánu manganatého, železnatého a hořečnatého a hydroxidu hořečnatého. Dávky se řídí podle obsahu CO_2 ve vodě a obsahu Fe^{2+} a Mn.

- Provedte vstupní analýzu vzorku vody:
 - stanovte pH vody,
 - obsah volného CO_2 ($=\text{ZNK}_{8,3}$)
 - koncentraci manganu $c(\text{Mn})$
- Vypočtete základní dávku vápna (CaO):

$$D_z = 2 \cdot c_m(\text{Mn}) / A + c(\text{CO}_2) / 2 \text{ v mmol.l}^{-1}$$

$$D_z = D_z \cdot M(\text{CaO}) \text{ v mg.l}^{-1}$$

D_z základní dávka vápna (CaO)

$c_m(\text{Mn})$ průměrná hodnota hmotnostní koncentrace manganu v mg.l^{-1}

$c(\text{CO}_2)$ obsah volného CO_2 mmol.l^{-1}

$M(\text{CaO})$ molární hmotnost CaO ($56,05 \text{ g.mol}^{-1}$)

A molární hmotnost manganu ($54,938 \text{ g.mol}^{-1}$)

- Vypočítanou základní dávku D_z v mg.l^{-1} vydělte 2, jelikož analýzu budete provádět v 0,5 l. 1g CaO je rozpuštěn ve 100 ml vody

V kolika ml bude rozpuštěna vypočítaná D_z v mg.l^{-1} ?

- d) Vypočítejte tyto násobky základní dávky: 0,20; 0,40; 0,60; 0,80. Tyto násobky dávkujte do 5 vzorků vody o objemu 0,5 l.
- e) Po nadávkování proveďte rychlé míchání tyčinkou,
- f) Dále míchejte po dobu 15 minut při frekvenci 20 ot.min^{-1}
- g) Po promíchání nechejte vzorky 15 min sedimentovat a pak zfiltrujte
- h) Ve filtrátu stanovte pH, $c(\text{Mn})$
- i) Graficky vyhodnoťte $c_m(\text{Mn}) = f(D_{\text{CaO}})$

Stanovení manganu po převedení na manganistan absorpční spektrofotometrií

Chemikálie :

1. Peroxodisíran amonný, pevný
2. Směsné činidlo, roztok

Postup :

Do titrační baňky nebo kádinky o objemu 250 ml odměříme 50 ml vzorku, nebo v případě ředění menší množství doplněné destilovanou vodou do 50 ml.

Slepý pokus provedeme stejným způsobem s 50 ml destilované vody.

- + 2,5 ml směsného činidla
- + 0,5 g peroxodisíranu amonného
 - Pomalu ohřejeme k varu a mírně vaříme 10 min.
 - Ochladíme ve vodní lázni
- + 0,1 g peroxodisíranu amonného
 - Převedeme kvantitativně do odměrné baňky o objemu 50 ml a doplníme po rysku destilovanou vodou, promícháme
 - Necháme stát 10 min.

Měříme na spektrofotometru při vlnové délce 525 nm v kyvetě 5 cm (dle uvedení na kalibrační křivce).

Stanovení kyselinových neutralizačních kapacit (zjevná a celková acidita) jsou uvedeny výš

A.4 STABILIZACE VODY – ODKYSELOVÁNÍ

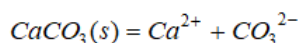
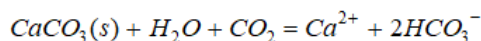
Odkyselování vod je technologický proces, při kterém se z přírodních vod odstraňuje agresivní oxid uhličitý. Setkáváme se s ním zejména při úpravě podzemních vod na vodu pitnou či provozní, mnohdy bývá provozně řešen s odželezováním a odmanganováním. Nadřazeným pojmem odkyselení vody je stabilita vody, která je základním předpokladem nejen snížení korozivních projevů vody při dopravě potrubím, ale současně zamezuje výraznému zhoršení její kvality produkty koroze. Spolu s kyslíkem patří agresivní oxid uhličitý mezi rozpuštěné plyny, které se bezprostředně podílí na korozi trubních materiálů.

Odstraňování agresivního oxidu uhličitého se provádí nejen z důvodů jeho korozivních účinků, ale i z důvodů hygienických. Agresivní vody mohou rozpouštět nejen železo, měď, zinek a olovo z vodovodního potrubí, které jsou pak příčinou různých zdravotních potíží. Této chemické korozi podléhá především beton a materiály obsahující CaCO_3 . Kovové materiály trubních řádů podléhají především elektrochemické korozi, jejíž rychlost závisí na koncentraci rozpuštěného kyslíku, hodnotě pH a iontovém složení vody.

Vznik a účinnost ochranné vrstvy trubních materiálů byla donedávna přisuzována pouze CaCO_3 . V roce 1980 byla zpracována studie, která poukazuje na příznivý pasivační účinek sraženiny FeCO_3 (sideritu) vedle CaCO_3 , a to především u vod s hodnotou $\text{pH} < 8,5$. Mezi druhotné anodické reakce patří hydrolýza Fe^{2+} iontů a málo disociovaného FeCO_3 (s). Je-li ve vodě přítomen kyslík, dochází k oxidačním reakcím až na $\text{Fe}(\text{OH})_3$, event. stabilní modifikace $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 , případně až k přeměně na Fe_3O_4 (magnetit). Magnetit se bude tvořit především na stěnách potrubí dopravující vodu s vysokou **tlumivou kapacitou F**.

$$F = 2,3 \cdot c_T (\alpha_0 + \alpha_2) \cdot \alpha_1$$

Tlumivá kapacita vody obecně vyjadřuje schopnost tlumit změny pH po přidavku kyselin a zásad. V přírodních vodách má největší význam **uhličitanový tlumivý systém**, který se skládá ze dvou dílčích tlumivých systémů $\text{H}_2\text{CO}_3\text{--HCO}_3^-$ a $\text{HCO}_3\text{--CO}_3^{2-}$, kde H_2CO_3 vyjadřuje veškerý rozpuštěný CO_2 (volně hydratovaný i v nedisociované formě).



Rychlost a intenzita zmíněných korozivních procesů na stěnách potrubí závisejí na složení vody, především však na koncentraci hydrogenuhličitanových, uhličitanových a vápenatých iontů. Zvýšené koncentrace uvedených iontů rychlost koroze zpomalují. Působí tak inhibičně. Odstranění CO_2 za současného zvýšení hodnoty pH, koncentrace HCO_3^- , Ca^{2+} a Mg^{2+} má na snížení korozivních pochodů pozitivní účinek.

Odkyselování vod se provádí způsobem mechanickým nebo chemickým a o volbě toho kterého způsobu rozhoduje chemické složení vody. Mezní a optimální hodnoty složení vody dopravované potrubím (betonovým, ocelovým, litinovým) jsou z hlediska agresivity vody a podmínek pro vytvoření ochranné vrstvy v potrubí dány TNV 75 7121:

Tabulka 1: Požadavky na jakost vody dopravované potrubím

materiál potrubí ukazatel	ocel, litina	beton, azbestocement
*agresivní CO_2 na vápenec (mmol.l^{-1})	-0,1 až +0,11	-0,1 až +0,11
$\text{KNK}_{4,5}$ (mmol.l^{-1})	$\geq 0,8$	-
$\text{C}(\text{Ca}^{2+})$ (mg.l^{-1})	≥ 20	≥ 20
F (mmol.l^{-1})	$\geq 0,1$	-
I_s	$\geq I_{sG}^{**}$	$\geq I_{sG}^{**}$
SO_4^{2-} (mg.l^{-1})	-	<250
pH	-	$\geq 6,7$

*Pro výpočet agresivního oxidu uhličitýho na vápenec $\Delta c(\text{CO}_2)$ platí rovnice:

$$\Delta c(\text{CO}_2) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)_0 - c(\text{H}_2\text{CO}_3)_r$$

kde: $c(\text{H}_2\text{CO}_3)_0$ koncentrace CO_2 v upravované vodě
 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)_r$ koncentrace CO_2 v rovnovážném stavu

Základní práce zabývající se vápenato-uhličitanovou rovnováhou ve spojení s posuzováním agresivity vody popisují studie řady autorů, především Tillmanse, Langeliera, Alekina, Schmidta a Macha.

Principem hodnocení agresivity je sestavení rovnice rovnovážného stavu mezi libovolnými dvěma nebo více proměnnými, případně mezi jejich kombinacemi. Rovnici pak nazýváme rovnicí rovnovážné čáry Langelier (vztah mezi hodnotou pH, koncentrací iontů HCO_3^- a Ca^{2+}). Langelierův saturační index I_s je charakterizován rozdílem hodnot pH a pH_s a určí se ze vztahu:

$$I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$$

pH_s -hodnoty pH vody, která je v rovnováze s CaCO_3 (je stabilizovaná), použitelnost výpočtu pH_s je omezena max. hodnotou pH 8,3.

Saturační index je ukazatelem tendence vlastností vody, nikoliv mírou agresivity.

$I_s = \pm 0,25$ rovnovážný stav
 $I_s < 0$ voda je agresivní, má tendenci rozpouštět CaCO_3
 $I_s > 0$ voda má inkrustující účinky

$$\text{pH}_s = \log \frac{K_s}{K_2} + 2,5 \sqrt{\mu} + 6,0 - \log c(\text{Ca}^{2+}) - \log c(\text{HCO}_3^-)$$

Vztah mezi iontovou silou μ a koncentrací RL (mineralizace vody v mg/l) se určí ze vztahu

$$\mu = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot c_{RL}$$

Tabulka 2: závislost hodnoty $\log K_s/K_2$ na teplotě a koncentraci RL

RL (mg/l)	teplota (°C)					
	0	10	20	25	50	60
0	2,20	2,09	1,99	1,94	1,73	1,65
40	2,33	2,22	2,21	2,07	1,86	1,76
80	2,37	2,26	2,16	2,11	1,90	1,82
120	2,41	2,30	2,20	2,15	1,94	1,86
160	2,43	2,32	2,22	2,17	1,96	1,88
200	2,46	2,35	2,25	2,20	1,99	1,91
240	2,49	2,38	2,28	2,23	2,03	1,94
280	2,51	2,40	2,30	2,25	2,05	1,96
320	2,53	2,42	2,32	2,27	2,07	1,98
360	2,54	2,43	2,33	2,28	2,08	1,99
400	2,56	2,45	2,35	2,30	2,10	2,01
480	2,59	2,49	2,39	2,33	2,13	2,04
560	2,62	2,51	2,41	2,36	2,16	2,07
640	2,65	2,54	2,44	2,39	2,19	2,10

720	2,67	2,56	2,46	2,41	2,21	2,12
800	2,68	2,58	2,48	2,42	2,22	2,13

Tabulka 3: Výpočet koncentrací agresivního CO₂ na vápenec podle Lehmana a Reusse

S	G	S	G	S	G	S	G
10	10	60	55,7	110	90,2	160	118,1
12	12,0	62	57,2	112	92,2	162	119,1
14	13,9	64	58,8	114	93,4	164	120,1
16	15,9	66	60,4	116	94,6	166	121,0
18	17,8	68	62,0	118	95,8	168	122,0
20	19,8	70	63,5	120	97,0	170	123,0
22	21,7	72	65,0	122	98,1	172	123,9
24	23,7	74	66,5	124	99,2	174	124,7
26	25,6	76	68,0	126	100,4	176	125,7
28	27,5	78	69,5	128	101,5	178	126,6
30	29,4	80	71,0	130	102,6	180	127,5
32	31,2	82	72,4	132	103,7	182	128,4
34	33,1	84	73,8	134	104,8	184	129,2
36	34,9	86	75,2	136	105,9	186	130,2
38	36,8	88	76,6	138	106,9	188	131,0
40	38,6	90	78,0	140	108,1	190	131,9
42	40,3	92	79,3	142	109,1	192	132,7
44	42,1	94	80,8	144	110,2	194	133,7
46	43,9	96	82,1	146	111,2	196	134,4
48	45,6	98	83,3	148	112,2	198	135,2
50	47,3	100	84,6	150	113,2	200	136,0
52	49,0	102	85,9	152	114,2	210	141,6
54	50,7	104	87,2	154	115,3	220	145,6
56	52,4	106	88,4	156	116,3	230	149,8
58	54,0	108	89,7	158	117,3	240	153,8

$$S = V + U \quad G = A + U \quad A = G - U$$

kde: A koncentrace agresivního CO₂ v mg/l

V koncentrace volného CO₂ v mg/l

$$V = \text{ZNK}_{8,3} \cdot 44 \text{ (mmol/l)} = \text{CO}_2 \text{ volný (mg/l)}$$

U koncentrace uhličitánového CO₂ v mg/l

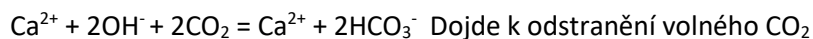
$$U = 22 \cdot c(\text{HCO}_3^-) \quad c(\text{HCO}_3^-) \quad \text{koncentrace HCO}_3^- \text{ v mmol/l}$$

Metody odkyselování:

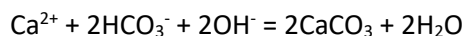
- Mechanické odkyselování vod provzdušňováním a rozstřikováním
- Chemické odkyselování vod pomocí hydroxidu vápenatého

Úkol: Odkyselování hydroxidem vápenatým

Po přidavku hydroxidu vápenatého do vody obsahující volný oxid uhličitý mohou probíhat reakce:



Přebytkem hydroxidu vápenatého dochází k částečnému odstranění iontů Ca^{2+} a HCO_3^- :



1. Provedte rozbor surové vody. Stanovte:
pH, $c(\text{CO}_2)_{\text{volný}} = (\text{ZNK}_{8,3})$, $c(\text{HCO}_3^-) = (\text{KNK}_{4,5})$, koncentraci agresivního CO_2 (podle tab.3), $c(\text{Ca}^{2+})$, obsah RL
2. Vypočtete teoretickou dávku hydroxidu vápenatého
k odstranění 1 mg agresivního CO_2 je zapotřebí 0,84 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resp. 0,636 mg CaO
3. Stanovte přesnou koncentraci vápenného mléka (cca 10g CaO nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1000ml H_2O)
Postup: Do titrační baňky odpipetujete 10 ml suspenze, titrujte HCl 0,1 mol/l na fenolftalein. 1ml HCl o koncentraci 0,1 mol/l odpovídá 3,705mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tj. 2,804mg CaO.
4. Návrh optimální dávky hydroxidu vápenatého pro odkyselení vody:
Základní teoretická dávka hydroxidu vápenatého ($D_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$) se orientačně vypočítá z množství agr. CO_2

K pěti vzorkům o objemu 1000 ml za míchání (60 ot/min) přidejte 0,5; 1,0; 1,5; 1,75 a 3,0 násobky ($D_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$). Po 5ti minutovém míchání vzorky zfiltrujte přes papírový filtr a ve filtrátu stanovte Ca^{2+} , $\text{KNK}_{4,5}$, $\text{ZNK}_{8,3}$, RL, agresivní CO_2 a pH. Postupy stanovených ukazatelů jsou uvedeny v předchozích úlohách.
5. Na základě provedených analýz vypočtete pH_s a Langelierův index syčení I_s . Vyhodnocení zapište do tabulky. Podle I_s určete, zda je voda agresivní či inkrustující nebo je ve vápenato uhličitánové rovnováze

Tabulka 4: záznam vypočtených dávek hydroxidu vápenatého a vybraných ukazatelů

číslo vzorku	$D_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ mg.l^{-1}	$c(\text{HCO}_3^-)$ mmol.l^{-1}	$c(\text{CO}_2)_{\text{volný}}$ mg.l^{-1}	$c(\text{CO}_2)_{\text{agr}}$ mg.l^{-1}	pH -	pH_s -	I_s -

A.5 HYGIENICKÉ ZABEZPEČENÍ PITNÉ VODY

Cílem hygienického zabezpečení je splnění biologických a mikrobiologických ukazatelů pitné vody. Metody hygienického zabezpečení lze rozdělit na metody fyzikálně-chemické (teplo, ultrafialové záření, oligodynamické působení iontů těžkých kovů) a metody chemické (chlor a jeho sloučeniny, ozon, další oxidační činidla). Ze všech chemických metod hygienického zabezpečení naprosto převládají různé metody chlorace pitné vody.

Cl_2 se ve vodě rozpouští na tzv. chlorovou vodu. Při teplotě 20°C se rozpustí asi 7,3 g Cl_2 v 1 litru vody. Chlor se ve vodě distribuuje jako $\text{Cl}_2(\text{aq})$, Cl^- , ClO^- , HOCl . V technologii vody se pod pojmem aktivní chlor rozumí všechny formy chloru, které oxidují jodidy v kyselém prostředí na elementární jod (molekulární chlor, HOCl , ClO^- , ClO_2 , chloraminy).

Výhodou chloru a jeho dalších sloučenin je především jeho nízká cena, dostupnost a jednoduchost dávkovacích zařízení. Současně má použití chloru i řadu nevýhod. Hlavní nevýhoda je ta, že chlor působí na řadu organických látek a bakterií nejenom oxidačně, ale i chloračně. Při chloračním působení vznikají některé chlorované látky víceméně specificky (THM – trihalogenmetany), ale i směs dalších nespecifických chlorderivátů, které není možné stanovit jako chemická individua, a které se stanovují skupinově jako adsorbovatelný nebo extrahovatelný organický chlor. Tyto chlorderiváty mohou i v relativně nízkých koncentracích mít karcinogenní účinky. Vedle toho chlor působí chloračně na látky fenolického nebo polyfenolického charakteru. Tyto látky jsou častým metabolickým produktem řas nebo bakterií. Chlorfenoly jsou jedny z nejsilněji páchnoucích látek. V období bujení vodního květu ve vodárenských nádržích se tak zvyšuje nebezpečí, že po chloraci vody se zvýrazní zápach pitné vody.

Literatura:

Zábranská J, a kol. (1997): Laboratorní metody v technologii vody, VŠCHT v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie. ISBN 80-7080-272-3.

Žáček L. (1999): Chemické a technologické procesy úpravy vody. NOEL 2000 s.r.o. ISBN 80-86020-22-2.

Strnadová N., Janda V. (2004): Technologie vody I. VŠCHT v Praze. ISBN 80-7080-226-X (1. vyd.), 80-780-348-7.

Malý J. (1993): Chemie a technologie vody. VUT Brno. ISBN 80-214-0507-4.

Tuček F., Chudoba J., Koníček Z. (1998): Základní procesy a výpočty v technologii vody. SNTL Alfa, druhé vydání.

Úkoly:

1. Vysvětlíte pojem trihalogenmetany a uveďte jako příklady některé látky do této skupiny patřící.
2. Vysvětlíte pojem chlorační křivka (co vyjadřuje) a vysvětlíte pojem bod zlomu (bod zvratu).
3. V chlorační křivce vyznačte oblasti 1 až 3 a vysvětlíte, k jakým procesům v těchto oblastech dochází (využijte schématu v literatuře 3 str. 258 resp. 223).

Desinfekce vody chlorací

Princip:

Cl_2 se ve vodě rozpouští na tzv. chlorovou vodu. Při teplotě 20°C se rozpustí asi 7,3 g Cl_2 v 1l vody. Chlor se ve vodě distribuuje jako $\text{Cl}_2(\text{aq})$, Cl^- , ClO^- , HOCl . V technologii vody se pod pojmem aktivní chlor rozumí všechny formy chloru, které oxidují jodidy v kyselém prostředí na elementární jod (molekulární chlor, HOCl , ClO^- , ClO_2 , chloraminy).

Postup:

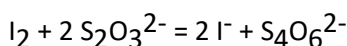
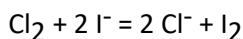
1. Proveďte vstupní analýzu vzorku vody: stanovte pH, a koncentraci Cl_2 v chlorové vodě

2. Stanovte koncentraci chloru v desinfekčním prostředku jodometrickou metodou. (50 ml desinfekčního roztoku doplňte v odměrné baňce destilovanou vodou do 250 ml a celý tento objem použijte ke stanovení).
3. Podle zjištěné koncentrace chloru desinfekčního prostředku připravte chlorovou vodu z tohoto roztoku tak, aby 1 ml obsahoval 0,1 mg aktivního chloru.
4. Do 8 Erlenmeyerových baněk odměřte 500 ml vzorku vody.
5. Přidejte naředěnou chlorovou vodu tak, aby koncentrace byly odstupňovány po 0,5 ml na 500 ml vzorku.
6. Baňky uzavřete, promíchejte a na 60 min. uložte do tmy. Poté vzorky opět promíchejte a stanovte pH a zbytkové množství chloru metodou s o-tolidinem
7. Stanovte průběh chlorační křivky, tj. závislost zbytkové koncentrace aktivního chloru na dávce chloru.

Jodometrické stanovení aktivního chloru

Princip:

Chlor uvolňuje v kyselém prostředí z roztoku jodidů ekvivalentní množství jodu, který se stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného na škrobový indikátor:



Chemikálie:

1. Kyselina octová p.a. ledová
2. Jodid draselný p.a. tuhý. Zkouška čistoty: 5 g KI p.a. nesmí po rozpuštění ve 200 ml destilované vody vyvolat žluté zbarvení a po přidání 5 ml octové kyseliny nesmí spotřeba thiosíranu sodného přesáhnout 0,2 ml.
3. Thiosíran sodný, zásobní roztok, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,05 \text{ mol.l}^{-1}$. 24.8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ p.a. se rozpustí v 900 ml destilované vody, přidá se 0.2 g Na_2CO_3 p.a. a po rozpuštění se objem roztoku doplní destilovanou vodou na 1l.
4. Thiosíran sodný, odměrný roztok, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,005 \text{ mol.l}^{-1}$. Připraví se zředěním zásobního roztoku destilovanou vodou. Titr se stanoví na roztok dichromanu draselného.
5. Škrob, indikátorový roztok. Příprava viz. návodka č.5.

Postup:

Ke stanovení se použije takové množství vzorku, aby spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného nepřesáhla 20 ml. Při předpokládané koncentraci aktivního chloru do 1 mg.l^{-1} se odměřuje 1000 ml vzorku a do 10 mg.l^{-1} 500 ml vzorku.

Ke vzorku se přidá 5 ml ledové kyseliny octové a asi 1 g KI. Titruje se odměrným roztokem thiosíranu sodného do světle žlutého zbarvení. Přidá se asi 1 ml škrobového indikátoru a pokračuje se v titraci až do odstranění modrého zbarvení. Titrace nesmí být prováděna na přímém slunečním světle. Obdobně postupujeme při slepém stanovení s destilovanou vodou.

Výpočet:

Látková koncentrace aktivního chloru se vypočítá podle vzorce:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{f_t (V_e - V_s) c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 10^3}{V_o}$$

kde:

$c(\text{Cl}_2)$ látková koncentrace aktivního chloru (mmol.l^{-1})

f_t	titrační přepočítávací faktor = 1/2
V_e	spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného při titraci vzorku (ml)
V_s	spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného na slepé tanovení (ml)
$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	koncentrace odměrného roztoku thiosíranu sodného (mol.l^{-1})
V_o	původní objem titrovaného roztoku (ml)

Pro přepočet na hmotnostní koncentraci platí:

$$c_m(\text{Cl}_2) = c(\text{Cl}_2) \cdot 2 M_{\text{Cl}}$$

kde:

$c_m(\text{Cl}_2)$	hmotnostní koncentrace aktivního chloru (mg.l^{-1})
$c(\text{Cl}_2)$	látková koncentrace aktivního chloru (mmol.l^{-1})
M_{Cl}	molární hmotnost chloru (g.mol^{-1}) = 35,45

Stanovení aktivního chloru absorpční spektrofotometrií po reakci s o-tolidin

Princip:

Bezbarvý o-tolidin (3,3'-dimethylbenzidin) je ve vodě oxidován aktivním chlorem za vzniku žlutého zbarvení. Reakce není pro chlor specifická, protože podobně působí na o-tolidin i na jiné látky s větším oxidačně-redukčním potenciálem (mangan, železo, dusitany aj.). Podmínkou správného průběhu reakce o-tolidinu s chlorem je pH 1,3 nebo větší a hmotnostní poměr o-tolidinu k chloru alespoň 3:1. Obě podmínky jsou splněny při práci podle dále uvedeného postupu.

Chemikálie:

1. o-Tolidin, 0,135%ní roztok. 1,35 g o-tolidinhydrochloridu se rozpustí v 500 ml destilované vody a smísí se s 500 ml kyseliny chlorovodíkové ($\rho = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$), zředěné v objemovém poměru 15:35. Roztok se uchovává v temnu při obvyklé teplotě. Je stálý asi 6 měsíců.

Postup:

Stanovení za nepřítomnosti rušivých vlivů.

Do odměrné baňky o objemu 100 ml se odpipetuje 5 ml roztoku o-tolidinu, doplní se vzorkem po rysku a směs se dokonale promíchá. Po 5 minutách stání v temnu při teplotě 20°C se změří absorbance vybarveného vzorku proti destilované vodě, způsobem odpovídajícím typu použitého spektrofotometru. Stejným způsobem provedeme slepé stanovení s destilovanou vodou.

B. ÚLOHY Z ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

B.1 ORGANICKÉ LÁTKY VE VODÁCH

Teorie

Organické látky ve vodách mohou být buď přírodního, nebo antropogenního původu. Mezi přírodní organické znečištění lze zařadit výluhy z půdy a sedimentů a produkty životné činnosti rostlinných a živočišných organismů a bakterií. Především jde o huminové látky.

Organické látky antropogenního původu pocházejí ze splaškových a průmyslových odpadních vod, z odpadů ze zemědělství, ze skládek a mohou vznikat i při úpravě vody chlorací.

Z hygienického i vodohospodářského hlediska je nutné rozlišovat látky podléhající biologickému rozkladu ve vodách a při čištění odpadních vod a látky biochemicky rezistentní (biologicky těžko rozložitelné).

S rozvojem chemických výrob a vývojem nových pomocných prostředků přechází do prostředí široké spektrum nejrozličnějších organických látek, o jejichž biochemických vlastnostech je v mnoha případech známo jen velmi málo. Ty sloučeniny, které nepodléhají biologickému rozkladu za anaerobních či aerobních podmínek, narušují přirozený koloběh látek v přírodě a přecházejí v nezměněné formě nebo někdy po částečné chemické a biologické transformaci, do potravy a pitné vody.

Pro stanovení veškerých organických látek ve vodě se používá:

- hodnocení ze ztráty žíháním odparku při 550°C. Org. látky jsou spáleny a unikají ve formě plynů (CO_2 a H_2O). Anorganické sloučeniny zůstanou nezměněny jako zbytek po žíhání.
- stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) dichromanem nebo manganistanem draselným,
- stanovení celkového organického uhlíku (TOC) resp. rozpuštěného organického uhlíku (DOC),
- stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK).

Úkol:

Proveďte vstupní analýzu vzorku vody na přítoku i odtoku:

- stanovte CHSK_{Mn} , CHSK_{Cr} a BSK_5 .

Výsledky vyhodnoťte a proveďte účinnost čistírny pro organické látky.

V protokolu dále uveďte, co udává poměr CHSK a TOC, a poměr CHSK a BSK? V literatuře lze dohledat přepočet BSK_x na BSK_5 . Uveďte tyto přepočty do protokolu. Jaké limity povoluje platná legislativa? Dále vyhodnoťte účinnost čistírny odpadních vod (porovnejte hodnoty vstupu a výstupu u všech stanovovaných ukazatelů, nejlépe v tabulce).

Použitá literatura:

Zábranská J. a kol. (1997): Laboratorní metody v technologii vody. VŠCHT v Praze, fakulta potravinářské a biochemické technologie. ISBN 80-7080-272-3.

Malý J. (1993): Chemie a technologie vody. VUT v Brně. ISBN 80-234-0507-4.

Pytl V. a kol. (2004): Příručka provozovatele čistírny odpadních vod. SOVAK ČR. ISBN 80-239-2528-8.

Strnadová N., Janda V. (2004): Technologie vody I. Druhé přepracované vydání, VŠCHT v Praze. ISBN 80-7080-348-7.

Pitter P. (1999): Hydrochemie. VŠCHT v Praze. ISBN 80-7080-340-1.

Horáková M. a kol. (2000): Analytika vody. VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-391-6

Stanovení CHSK manganistanem draselným podle Kubela ($CHSK_{Mn}$)

Princip:

Metoda je založená na 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 šťavelové kyseliny, která se manganistanem draselným zpětně titruje.

Chemikálie:

8. Ředící voda. K ředění vzorků, k přípravě roztoku kyseliny sírové, zředěné v objemovém poměru 1 : 15 (viz činidlo 3) a ke stanovení slepého pokusu je nutno používat destilovanou vodu, která nesmí obsahovat oxidovatelné látky. Připraví se redestilací destilované vody okyselené asi 1 ml kyseliny sírové zředěné v objemovém poměru 1 : 2 na 1 l destilované vody s přidavkem zásobního odměrného roztoku manganistanu draselného do sytě růžového zbarvení destilované vody.
9. Kyselina sírová, zředěná 1:15, určená pouze pro přípravu standardních roztoků kyseliny šťavelové. 1 objemový díl H_2SO_4 konc. se za míchání přidává k 15 objemovým dílům ředící vody. Po ochlazení na teplotu $20^\circ C$ se tento roztok kyseliny sírové použije na přípravu roztoků činidla 4 a 5, tj. standardních roztoků šťavelové kyseliny.
10. Kyselina sírová, zředěná v objemovém poměru 1 : 2, určená pro stanovení $CHSK_{Mn}$. 1 objemový díl H_2SO_4 (hustota = $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$) se za míchání přidává ke 2 objemovým dílům destilované vody. K vzniklému roztoku, teplému asi $40^\circ C$, se přidává roztok manganistanu draselného do slabě růžového zbarvení.
11. Šťavelová kyselina, standardní zásobní roztok, $c(C_2O_4H_2) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$. 6,3033 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, přechovávané delší dobu v exikátoru nad vysušeným $CaCl_2$, se rozpustí a doplní na objem 1 000 ml kyselinou sírovou zředěnou v objemovém poměru 1 : 15. Roztok se přechovává v tmavé láhvi v chladničce. Je stálý asi půl roku.
12. Šťavelová kyselina, standardní roztok, $c(C_2O_4H_2) = 0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, 1 ml roztoku odpovídá 0,08 mg $CHSK_{Mn}$. 100 ml standardního zásobního roztoku šťavelové kyseliny o koncentraci $c(C_2O_4H_2) = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ se doplní na objem 1 000 ml kyselinou sírovou zředěnou v objemovém poměru 1 : 15. Tento odměrný roztok lze připravit též navážením 0,6303 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, jejím rozpuštěním a doplněním kyselinou sírovou zředěnou v objemovém poměru 1 : 15 na objem 1 000 ml. Roztok je stálý maximálně 2 týdny.
13. Manganistan draselný, zásobní odměrný roztok, $c(KMnO_4) = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$. 3,2 g $KMnO_4$ se rozpustí v 1 l destilované vody. Přechovává se v tmavé láhvi. Občas se promíchá. Roztok je možno použít po 2 až 3 týdnech. Před použitím se nechá alespoň jeden den v klidu bez míchání.
14. Manganistan draselný, pracovní odměrný roztok, $c(KMnO_4) = 0,002 \text{ mol.l}^{-1}$, 1 ml roztoku odpovídá 0,08 mg $CHSK_{Mn}$. Do odměrné baňky o objemu 1 000 ml se odměří 100 ml zásobního odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci $c(KMnO_4) = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ a zředí se po rysku destilovanou vodou. Po několika dnech se upraví roztok tak, aby se jeho titr nelišil o více než $+0,0001 \text{ mol.l}^{-1}$. Při stanovení titru se postupuje následovně: do baňky na stanovení CHSK se odměří 100 ml ředící vody (lze též použít vytitrovaný roztok vzorku po stanovení CHSK), přidá se 10,0 ml standardního roztoku šťavelové kyseliny o koncentraci $c(C_2O_4H_2) = 0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ a 5 ml kyseliny sírové zředěné v objemovém poměru 1 : 2 (kyselina se nepřidává, pracuje-li se s vytitrovaným vzorkem po stanovení $CHSK_{Mn}$). Směs se zahřeje k varu a zahorka se titruje roztokem manganistanu do slabě růžového zbarvení. Titr odměrného roztoku manganistanu je nutno kontrolovat nejméně jednou týdně.

Postup stanovení $CHSK_{Mn}$

- do varné baňky vložíme několik varných korálků (nutno dbát na čistotu), odměříme **100 ml** vzorku, nebo v případě ředění menší množství doplněné destilovanou vodou na **100 ml**,
- slepý pokus provedeme stejným způsobem se **100 ml destilované vody**,
- přidáme **5 ml kyseliny sírové** (zředěné v objemovém poměru 1 : 2) a **20 ml** odměrného roztoku **manganistanu draselného** o koncentraci $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol.l}^{-1}$ a vše promícháme,
- na hrdlo varné baňky položíme **hodinové sklo a baňku umístíme na plotýnku**,
- směs se zahřívá tak, aby se do 5 minut uvedla k varu, a **vaříme 10 min**,
- hodinové sklíčko spláchneme trochou destilované vody do varné baňky,
- k **horkému roztoku přidáme 20,0 ml** standardního odměrného roztoku **šťavelové kyseliny** $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_5) = 0,005 \text{ mol.l}^{-1}$,
- odbarvený horký roztok ihned **titrujeme** odměrným roztokem **manganistanu draselného** $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol.l}^{-1}$ do slabě růžového zbarvení,
- teplota vzorku při titraci nesmí klesnout pod 80°C ,
- dojde-li k odbarvení roztoku za varu nebo k jeho zhnědnutí, musí se stanovení opakovat s ředěným vzorkem,
- stanovení rovněž opakujeme, je-li spotřeba manganistanu draselného větší než 12 ml,
- u ředěných vzorků nesmí být spotřeba menší než 4 ml.

Výpočet:

CHSK_{Mn} se vypočítá jako hmotnostní koncentrace kyslíku ekvivalentní množství manganistanu draselného, který byl spotřebován při titraci vzorku po oxidaci organických látek a přidavku standardního roztoku šťavelové kyseliny. Vzorec pro výpočet:

$$\text{CHSK}_{\text{Mn}} = \frac{(V_e - V_s) \cdot f_t \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot A_0 \cdot 10^3}{V_0}$$

kde
 CHSK_{Mn} chemická spotřeba kyslíku vzorku vody (mg.l^{-1}),
 V_e objem odměrného roztoku manganistanu draselného, spotřebovaného při titraci stanovení CHSK_{Mn} vzorku (ml),
 V_s objem odměrného roztoku manganistanu draselného, spotřebovaný při titraci slepého stanovení CHSK_{Mn} (ml),
 V₀ objem vzorku, použitý pro stanovení CHSK_{Mn} (ml),
 f_t titrační přepočítávací faktor, pro uvedené titrační stanovení f_t = 5/2
 c(KMnO₄) látková koncentrace odměrného roztoku manganistanu draselného (mol.l^{-1}), $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol.l}^{-1}$,
 A₀ atomární hmotnost kyslíku (g.mol^{-1}), A₀ = 16 g.mol^{-1} .

Tabulka pro záznam spotřeby odměrného roztoku, množství vzorku a výpočet CHSK

označení vzorku	V _e ml	V _s ml	V ₀ ml	CHSK _{Mn} mg.l ⁻¹
přítok				
odtok				

Stanovení CHSK dichromanem draselným (CHSK_{Cr}) modifikovaná semimikrometoda

Princip:

Oxidační činidlo i reakční podmínky pro oxidaci organických látek ve vzorku jsou stejné jako u standardní metody stanovení CHSK_{Cr}. Koncentrace chromitého iontu, vzniklého redukcí z dichromanu draselného, která je úměrná obsahu organických látek ve vzorku vody, se stanoví metodou absorpční spektrofotometrie při vlnové délce 600 nm.

Přístroje a pomůcky

- thermoreaktor TR 300 MERCK
- spektrofotometr Aquamate
- kruhové kyvety

- stojánek na kyvety

Chemikálie:

- roztok A na st. CHSK, rozsah 100-1500 mg.l⁻¹, MERCK , 0,3 ml
- roztok B na st. CHSK, rozsah 100-1500mg.l⁻¹ MERCK, 2,3 ml

Postup stanovení CHSK_{Cr}

- **zapneme thermoreaktor** a 20 minut ho necháme předehřívát při teplotě **148°C**.
- **do kyvet** s obsahem roztoků A i B dle požadovaného rozsahu **přidáme 3.0 ml vzorku** nebo naředěného vzorku.
- současně se vzorky stanovíme i **slepý pokus s destilovanou vodou**.
- kyvety vložíme do termoreaktoru a **zahříváme 2 hodiny při teplotě 148°C**, pak je vyjmeme a necháme zchladit ve stojanu.
- po dokonalém vychladnutí obsah kyvet promícháme, případně necháme usadit a změříme na **spektrofotometru Aquamate**, za použití nástavce pro kruhové kyvety.

Metodu zvolíme podle použité koncentrace roztoků:

4-40 mg/l 14560P16.FXD 340 nm
 10-150 mg/l 14540P16.FXD 445 nm
 100-1500 mg/l 14541P16.FXD 605 nm

Výsledky odečteme na spektrofotometru přímo v mg/l.

Stanovení biochemické spotřeby kyslíku (BSK₅) standardní zředovací metod

Princip:

BSK₅ se stanoví jako rozdíl koncentrací rozpuštěného kyslíku ve vzorku (či v ředěném vzorku) před proběhnutím a po proběhnutí biochemické oxidace organických látek při uzančně standardizovaných podmínkách inkubace vzorku. Stanovený úbytek rozpuštěného kyslíku (tj. hodnota BSK₅) je úměrný obsahu biochemicky rozložitelných organických látek ve vzorku vody. Koncentrace rozpuštěného kyslíku se stanoví odměrnou jodometrickou Winklerovou metodou v Alsterbergově modifikaci (viz technologická návodka č. 5). Za standardní podmínky inkubace vzorku byly zvoleny:

- doba 5*24 h (odtud BSK₅, "pětidenní BSK")
- teplota 20°C,
- vyloučení přístupu atmosférického kyslíku a světla,
- aerobní podmínky během celé inkubace.

Dostatečné množství rozpuštěného kyslíku ve vzorku během celé inkubace je nezbytné pro průběh aerobních biochemických pochodů. Protože rozpustnost kyslíku ve vodě je poměrně malá, musí být vzorky vody při jejím větším znečištění dostatečně zředěny (odtud zředovací metoda). Jinak by mohlo dojít k úplnému vyčerpání rozpuštěného kyslíku, a to i mnohem dříve než za 5 dní. K ředění vzorku se používá zředovací voda, připravená standardizovaným postupem. Pro zajištění správných aerobních podmínek při stanovení BSK₅ je nutno zajistit:

- aby vzorek (nebo naředěný vzorek) byl na počátku inkubace nasycen rozpuštěným kyslíkem, tj. aby obsahoval O₂ v koncentraci asi 9 mg.l⁻¹,
- aby koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vzorku nebo zředěném vzorku po pětidenní inkubaci byla nejméně asi 3 mg.l⁻¹,
- aby se koncentrace rozpuštěného kyslíku během pětidenní inkubace snížila nejméně o 2 mg.l⁻¹. U neředěných vzorků samozřejmě neplatí podmínka minimální spotřeby kyslíku 2 mg.l⁻¹, ostatní dvě podmínky musí být splněny.

- Samozřejmou podmínkou pro správné stanovení BSK₅ je dostatek aerobních mikroorganismů, které způsobují rozklad organických látek. Zároveň je nutno zajistit podmínky pro činnost těchto mikroorganismů, (vhodné pH, dostatek biogenních prvků a nepřítomnost toxických nebo inhibičních látek).

Chemikálie:

1. Demineralizovaná voda:
 - a) Demineralizovaná voda k přípravě roztoků a zředovací vody. Nesmí obsahovat měď (více než 0,01 mg.l⁻¹), volný chlor, chloramin a organické látky.
 - b) Demineralizovaná voda nasycená kyslíkem. Pro přípravu této vody se ne dlouho skladovaná demineralizovaná voda (viz 1a) provzdušňuje (přibližně 24 hodin), uchovává se nasycena vzdušným kyslíkem a chrání se před znečištěním. Zásobní skleněné, nejlépe tmavé láhve na destilovanou vodu se nesmějí používat k jiným účelům (ani k přípravě zředovací vody). Z pracovních důvodů je vhodné, aby teplota zředovací vody byla 20°C.
2. Fosforečnanový tlumivý roztok o pH 7,2. 8,5 g KH₂PO₄, 21,75 g K₂HPO₄, 33,4 g Na₂HPO₄·7H₂O a 1,7 g NH₄Cl se rozpustí v asi 500 ml destilované vody a touto vodou se doplní na 1l.
3. Síran hořečnatý, roztok. 22,5 g MgSO₄·7H₂O se rozpustí v destilované vodě a touto vodou se doplní na 1 l.
4. Chlorid vápenatý, roztok. 27,5 g CaCl₂ se rozpustí v destilované vodě a touto vodou se doplní na 1 l.
5. Chlorid železitý, roztok. 25 g FeCl₃·6H₂O se rozpustí v destilované vodě a touto vodou se doplní na 1 l.
6. **Zředovací voda.** K destilované vodě o objemu 1 l nasycené vzdušným kyslíkem (čínidlo 1b) se při teplotě 20°C přidá 1 ml fosforečnanového tlumivého roztoku, 1 ml roztoku síranu hořečnatého, 1 ml chloridu vápenatého a 1 ml chloridu železitého. Zředovací voda se připravuje v den použití a kontroluje se slepým pokusem.
Slepý pokus: zředovací vodou se naplní 2 inkubační kyslíkové láhve. V jedné lahvi se stanoví obsah rozpuštěného kyslíku v den nasazení (nulový den). Druhá lahev se uchovává v termostatu spolu se vzorky a rozpuštěný kyslík se stanoví pátý den. Obsah rozpuštěného kyslíku se stanoví podle metody uvedené v návodce č. 5. Rozdíl průměrů stanovené koncentrace kyslíku nulový a pátý den nesmí převyšovat 0,5 mg.l⁻¹. Větší hodnota ukazuje na nedodržení předepsaných podmínek při přípravě zředovací vody nebo při stanovení.
7. Očkovaná (inokulovaná) zředovací voda. Připravuje se těsně před použitím. Připraví se přidáním 1 až 2 ml čerstvě usazené surové splaškové vody nebo 10 až 20 ml říční vody k asi 0,5 l zředovací vody, připravené dříve popsaným způsobem (viz č. 6). Po promíchání se připravovaná voda doplní vodou zředovací na objem 1 l. Druh inokula se zvolí s ohledem na druh vzorku nebo účel stanovení BSK₅ přibližně tímto způsobem:
 - a) K očkování zředovací vody pro vzorky odpadních vod typu městských splašků a odpadních vod s dobře rozložitelnými látkami je třeba použít jako inokulum čerstvou surovou splaškovou vodu, která je zbavena hlavního podílu nerozpuštěných látek jejich sedimentací za dobu 1 h. Splašková voda užitá k inokulaci nesmí být starší než 24 h. V odsazené splaškové vodě (inokulu) se stanoví BSK₅ podle postupu uvedeného pro vlastní stanovení BSK₅ s ředěním odpovídajícím podmínce aerobního prostředí během celé inkubace. Doporučuje se dvojí ředění a ke korekci výpočtu BSK₅ vzorku použít výsledek stanovení BSK₅ inokula, které více vyhovuje podmínce 50%ní spotřeby rozpuštěného kyslíku během inkubace.
 - b) K očkování zředovací vody pro vzorky odpadních vod vypouštěných do recipientu se jako inokulum použije říční voda, kterou je nutno odebrat několik set metrů pod vtokem odpad. vod do recipientu. V odebrané říční vodě (inokulu) se stanoví BSK₅ postupem uvedeným pro stanovení BSK₅, s ředěním odpovídajícím podmínce aerobního prostředí během celé inokulace.
8. Čínidla 1 až 5-viz návodka č. 5 pro stanovení rozpuštěného kyslíku.
9. Odměrný roztok kyseliny sírové o koncentraci c(H₂SO₄)= 0,05 mol.l⁻¹. 2,8 ml koncentrované H₂SO₄(hustota=1,84 g.cm⁻³) se odměří do 0,5 l destilované vody a touto vodou se doplní na 1l. Roztok má koncentraci okolo 0,05 mol.l⁻¹. Titr kyseliny sírové se stanoví na standardní roztok uhličitanu sodného o koncentraci 0.05 mol.l⁻¹: 5,299 g Na₂CO₃ p.a.(vysušeného při teplotě 270 až 300°C) se rozpustí při 20°C v čerstvě převařeném a ochlazeném destilované vodě a doplní se na 1 l. Odměří se 20 ml standardního roztoku, přidá se 25 ml 2% roztoku kyseliny borité a titr se stanoví na methylenovou červeně.
10. Odměrný roztok hydroxidu sodného o koncentraci c(NaOH)=0,1 mol.l⁻¹. Příprava viz návodka č. 1.
11. Kyselina sírová zředěná v objemovém poměru 1:50.
12. Jodid draselný 10% roztok. 100 g KI se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1 l.
13. Roztok siřičitanu sodného o koncentraci c(Na₂SO₃)=0,0125 mol.l⁻¹. 0,16 g Na₂SO₃ se bezprostředně před použitím rozpustí ve 100 ml destilované vody, roztok není stálý.

14. Glukosa a glutamová kyselina, základní standardní roztok na stanovení BSK₅. 150 mg glukosy (vysušené při teplotě 103°C) a 150 mg glutamové kyseliny (vysušené při teplotě 103°C) se rozpustí v destilované vodě a touto vodou doplní na 1 l.

Postup stanovení BSK₅

Příprava zředovací vody.

K demineralizované vodě o objemu 1 l nasycené vzdušným kyslíkem se přidá

- + 1 ml fosforečnanového tlumivého roztoku
- + 1 ml roztoku síranu hořečnatého
- + 1 ml chloridu vápenatého
- + 1 ml chloridu železitého
- promícháme

Slepý pokus:

- Zředovací vodou se naplníme 2 inkubační kyslíkové láhve (pomocí zátky se poklepem vypudí případný vzduch), zapíšeme jejich čísla a objemy lahví
- Jednu láhev umístíme vzhůru dnem do kádinky s vodou, tak aby její hrdlo bylo ponořeno do vody, a umístíme do termostatu na 20°C
- V druhé lahvi stanovíme koncentraci rozpuštěného kyslíku (nultý den)

Ředění vzorků

- Připravíme si 2 lahve pro vzorek, zapíšeme jejich čísla a objemy lahví
- Do odměrného válce o objemu 1 l dáme množství vzorku určenému k ředění
- Doplníme zředovací vodou do 1 l
- Promícháme
- Přes nálevku naplníme lahve až po okraj
- Vyklepeme volné vzduchové bubliny a zazátkujeme
- Jednu láhev umístíme vzhůru dnem do kádinky s vodou, tak aby její hrdlo bylo ponořeno do vody, a umístíme do termostatu na 20°C
- V druhé lahvi stanovíme koncentraci rozpuštěného kyslíku (nultý den)
- Stejným způsobem připravíme všechny vzorky

Po inkubaci pětkrát 24 hodin v termostatu při teplotě 20±1°C se ve zbylých inkubačních láhvích stanoví koncentrace rozpuštěného kyslíku, a to stejnou metodou, jakou byla stanovena nultý den inkubace.

Tabulka pro označení čísel lahví a objemů lahví

označení vzorku	0. den		5. den	
	číslo lahve	objem lahve	číslo lahve	objem lahve
slepé stanovení				
přítok				
odtok				

Výpočet BSK₅

BSK₅ v mg.l⁻¹ se vypočítá podle vzorců:

a) pro neředěný vzorek:

$$BSK_5 = c_{m0}(O_2) - c_{m5}(O_2)$$

b) pro vzorek ředěný zředovací vodou bez inokula:

$$BSK_5 = \frac{c_{m0}(O_2) - c_{m5}(O_2) - [BSK'_5(10^3 - V_V) \cdot 10^{-3}]}{V_V \cdot 10^{-3}}$$

c) pro vzorek ředěný inokulovanou zředovací vodou:

$$BSK_5 = \frac{c_{m0}(O_2) - c_{m5}(O_2) - BSK'_5(10^3 - V_V) \cdot 10^{-3} - BSK''_5 V_i \cdot 10^{-3}}{V_V \cdot 10^{-3}}$$

kde:

BSK_5	pětidenní biochemická spotřeba kyslíku vzorku vody ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
BSK'_5	pětidenní biochemická spotřeba kyslíku zředovací vody ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Vypočítá se podle vzorce a) pro koncentrace rozpuštěného kyslíku ve zředovací vodě nultý a pátý den.
BSK''_5	pětidenní biochemická spotřeba kyslíku inokula ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), vypočítá se podle vzorce b) pro koncentrace rozpuštěného kyslíku zjištěné pro vzorek inokula ředěného zředovací vodou,
$c_{m0}(O_2)$	hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vzorku nebo v ředěném vzorku nultý den ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$),
$c_{m5}(O_2)$	hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vzorku vody nebo ředěném vzorku po pěti dnech inkubace (průměr dvou stanovení) ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$),
V_V	objem původního vzorku vody v 1l zředěného vzorku (ml),
V_i	objem inokula (očkovací vody) v 1l zředěného vzorku (ml).

Jodometrické stanovení rozpuštěného kyslíku s přidavkem azidu

Princip:

Kyslík rozpuštěný ve vzorku vody reaguje s hydroxidem manganatým v alkalickém prostředí za vzniku ekvivalentního množství hydroxidu manganitého a manganičitého. Mangan s vyšším oxidačním stupněm přechází po okyselení vzorku a po přidavku jodidu opět na ion manganatý, přitom jodid oxiduje na ekvivalentní množství jodu. Jod se stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu na škrob jako indikátor. Dusitany, které by při stanovení rušily, jsou azidem v kyselém prostředí převedeny na dusík, který stanovení neruší.

Při stanovení probíhají tyto reakce:

- po přidavku síranu manganatého a hydroxidu draselného

$$\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$$

$$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}(\text{OH})_2$$
- po přidavku kyseliny sírové, za přítomnosti jodidu draselného, který byl ke vzorku přidán s roztokem hydroxidu draselného

$$\text{Mn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Mn}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{Mn}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{I}_2$$
- při titraci thiosíranem

$$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$
- po přidavku kyseliny sírové (za přítomnosti azidu sodného)

$$3\text{HN}_3 + \text{HNO}_2 = 5\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Chemikálie:

- síran manganatý, srážecí roztok.
- hydroxid draselný s jodidem draselným a azidem sodným, srážecí roztok.
- kyselina sírová zředěná v objemovém poměru 1:4
- thiosíran sodný, odměrný roztok, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,05\text{mol/l}$.
- škrob, 0,5%ní indikátorový roztok

Postup stanovení rozpuštěného kyslíku

- lahve se vzorky otevřeme a zátku umístíme k příslušné lahvi (pracujeme na tácku)
- **fixace vzorku:** do lahví **přidáme** seříznutou pipetou **pod hladinu** postupně
 - + **2 ml srážecího roztoku síranu manganatého**
 - + **2 ml srážecího roztoku hydroxidu draselného s jodidem a azidem**
- lahve zazátkujeme
- tácek s lahvemi přeneseme ke dřezu a všechny lahve řádně opláchneme pod tekoucí vodou
- každou lahev důkladně promícháme obrácením dnem vzhůru, až vznikne vločkovitá sraženina
- umístíme lahve opět na tácek a necháme sraženinu dobře usadit
- **zpracování fixovaného vzorku:** do lahví **přidáme** seříznutou pipetou **pod hladinu**
 - + **10 ml kyseliny sírové 1:4**
- lahve zazátkujeme, opláchneme a promícháme
- umístíme lahve i s táckem do tmy na **5 min.**
- obsah láhve **přelijeme** do konické baňky o objemu 500 ml a **lahev i zátku stříčkou s destilovanou vodou vypláchneme a vše přidáme ke vzorku**
- **titrujeme** odměrným roztokem **thiosíranu sodného** $0,05\text{ mol.l}^{-1}$ do **žlutého zabarvení**
 - + **přidáme 3-5 ml škrobového indikátoru (byretu nenulujeme!)**
- pokračujeme v titraci, až se modře obarvený vzorek **odbarví**.

Tabulka pro záznam spotřeby odměrného činidla při stanovení rozpuštěného kyslíku

označení vzorku	0. den			5. den		
	číslo lahve	objem lahve	V_e ml	číslo lahve	objem lahve	V_e ml
slepé stanovení						
přítok						
odtok						

Výpočet rozpuštěného kyslíku

Hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vzorku se vypočítá podle vzorce:

$$c_m(\text{O}_2) = \frac{V_e \cdot f_t \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{O}_2} \cdot 10^3}{V_k - V_{\bar{e}}} \quad (\text{mg.l}^{-1})$$

kde

$c_m(\text{O}_2)$ hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vzorku (mg.l^{-1})

V_e spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného při titraci vzorku (ml)

f_t	titrační přepočítávací faktor pro jodometrické stan. rozp. O_2 $f_t=1/4$
$c(Na_2S_2O_3)$	látková koncentrace odměr. roztoku thiosíranu sodného ($mg.l^{-1}$)
M_{O_2}	molární hmotnost $O_2 = 32$ ($mg.l^{-1}$)
V_k	objem kyslíkové láhve (ml)
V_{Σ}	celkový objem přidávaných činidel do kyslíkové láhve při fixaci, popř. při předběžné úpravě vzorku (eliminace rušivých vlivů) (ml)

B.2 ELIMINACE DUSÍKU Z ODPADNÍCH VOD

Teorie

Sloučeniny dusíku spolu se sloučeninami fosforu patří mezi nejdůležitější makrobiogenní prvky (nutriety) ovlivňující eutrofizaci vod. Uplatňují se při všech biologických procesech probíhajících při čištění odpadních vod.

Na základě směrnice rady 91/271/EHS byla Česká republika zařazena mezi tzv. citlivá území, kde musí být sledována koncentrace celkového dusíku a fosforu v odtocích z čistíren odpadních vod. Význam analytických metod stanovení $N_{\text{celk.}}$ významně vzrůstá jednak v souvislosti se zavedením tohoto parametru do legislativních požadavků na kvalitu vypouštěných vod pro čistírny odpadních vod (Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech), ale také při monitorování jakosti povrchových vod z hlediska eutrofizace. Celkový dusík se stanovuje podle ČSN ISO 10048 (katalytický rozklad pro redukci Dewardovou slitinou) a ČSN EN ISO 11905-1 (metoda oxidační mineralizace peroxodosíranem draselným). ČSN ISO 10048 vychází z redukce oxidovaných forem dusíkatých sloučenin, druhým krokem je mineralizace vzorku podle Kjeldahla.

Dusík se ve vodách vyskytuje v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě (-III, 0, +I, +III, +V). Celkový dusík $N_{\text{celk.}}$ se dělí na anorganicky vázaný dusík a organicky vázaný dusík. Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří amoniakální ($N-NH_3^+$), dusitanový ($N-NO_2^-$) a dusičnanový ($N-NO_3^-$) dusík, další možnou anorganickou formou výskytu jsou volné kyanidy, kyanatany, kyanokomplexy a aminkomplexy.

Amoniakální dusík je přítomen ve vodách ve dvou formách. Jednak jako kation amonný NH_4^+ a jednak jako nedisociovaná molekula - amoniakový dusík NH_3 . Mezi těmito formami se ustavuje chemická rovnováha, která je závislá na hodnotě pH. Čím je voda kyselejší, tím obsahuje méně nedisociované formy. Na ryby působí toxicky NH_3 .

Specifickou analytickou metodou lze stanovit samostatně koncentraci amoniakálního, dusitanového a dusičnanového dusíku. Organický dusík je definován jako organicky vázaný dusík ve formě $-\text{III}$. Ve vodách se vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidů, peptonů, aminokyselin), proteinů, močoviny, alifatických a aromatických aminů, heterocyklických dusíkatých sloučenin apod., včetně dusíkatých látek vznikajících rozkladem biomasy mikroorganismů. Rozpuštěný organický dusík může významně negativně ovlivňovat vodný ekosystém – eutrofizace, masivní nárůst řas, vysoká produkce bakterií apod. V povrchových vodách může být organický dusík zastoupen až 20 – 40 % z $N_{\text{celk.}}$. Nejvýznamnějším krokem pro stanovení organického dusíku je rozklad vzorku (mineralizace) za účelem převedení organické formy dusíku na anorganickou (dusičnany, dusitany nebo amoniak, případně také NO_x a N_2), který je obvykle největším zdroje chyb v analytickém stanovení.

Metody pro stanovení $N_{\text{celk.}}$ mohou být podle procesu mineralizace rozděleny:

- katalyzovaný kyselý rozklad (Kjeldahlova metoda) – formy organického uhlíku jsou převedeny na amoniak,
- fotochemická oxidace,
- vysokoteplotní spalování (HTC, High-Temperature Combustion),
- alkalická persulfátová oxidace – transformace na dusičnany.

Vývoj metod pro stanovení organického dusíku je zaměřen hlavně na automatizaci rozkladného procesu (mikrovlnný rozklad) a následného stanovení s možností aplikace FIA (flow injection analysis) se spektrofotometrickou detekcí.

Kjeldahlova metoda: Pro stanovení organického dusíku se nejčastěji používá Kjeldhalova metoda, je standardním postupem AWWA-APHA, kterou se stanoví současně N_{org} i amoniakální dusík. Σ organického dusíku a amoniakálního dusíku je označována jako celkový Kjeldahlův dusík (TKN). Organický dusík je stanoven odečtením amoniakálního dusíku. Tato metoda je optimální pro primární aminy, a aminokyseliny v proteinech. Kjeldhalovou metodou nemusí však být stanoveny všechny organické dusíkaté látky. Některé látky např. tercierní aminy, nitrosloučeniny, nitrosloučeniny, azosloučeniny neuvolňují dusík jako amoniak.

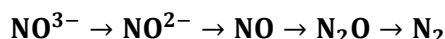
Foto-oxidace: Reprezentuje metodu rozkladu organických látek UV zářením za přítomnosti malého množství oxidačního činidla (H_2O_2 , persulfáty). UV záření konvertuje organicky vázaný dusík a amoniak na dusičnany a dusitany, které mohou být stanoveny molekulovou spektrofotometrií. Metoda má velmi dobrou výtěžnost pouze do koncentrace 10 mg/l N pro močovinu, aminokyseliny, nitrofenol, karboxylové kyseliny apod.

Vysokoteplotní spalování: Stanovení organického dusíku probíhá oxidační pyrolýzou buď za vysoké teploty (900 – 1000°C) nebo za teploty nižší (650 – 900°C) s použitím Pt jako katalyzátoru. Během pyrolýzy jsou všechny formy dusíku (kromě molekulárního) převedeny na NO, které je detekováno chemiluminiscencí. Účinnost pyrolýzy závisí na experimentálních podmínkách, matici vzorku a na množství kyslíku v nosném plynu. HTC je doporučována pro odpadní vody až do koncentrace 40 mg/l $N_{\text{celk.}}$.

Alkalická persulfátová oxidace: Principem metody je oxidace dusíkatých sloučenin peroxodisíranem draselným v silně alkalickém prostředí (NaOH, pH 12 – 13,2) za vyšší teploty a tlaku (120°C) na dusičnany. Metoda se vyznačuje vysokou výtěžností u proteinů, EDTA, aminokyselin, na druhé straně neumožňuje oxidaci sloučenin obsahujících skupinu $\text{HN}=\text{C}$ (guanin, kreatin apod.). Metoda umožňuje stanovení $N_{\text{celk.}}$ v rozsahu 2–50 mg/l s detekčním limitem 0,05 mg/l.

Sloučeniny dusíku jsou ve vodách málo stabilní a podléhají v závislosti na mikrobiálním osídlení, oxidačně redukčním potenciálu a hodnotě pH biochemickým přeměnám. Pod pojmem **nitrifikace** se rozumí oxidace amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany. Nitrifikace vyžaduje aerobní podmínky. Při nitrifikaci se spotřebuje asi 4,3 mg kyslíku na 1 mg amoniakálního dusíku a uvolňují se vodíkové ionty, voda se okyseluje.

Pod pojmem **denitrifikace** se rozumí redukce dusičnanů na elementární dusík, příp. N_2O , která probíhá za anodických podmínek a poťaduje organické nebo anorganické donory elektronů (odpadní voda, methanol ap.). Uvolňují se hydroxidové ionty, voda se alkalizuje.



Průměrné hodnoty TKN v odpadních vodách se pohybují kolem $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

- organický $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
- dusík amoniakální $25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Zjištění hodnoty obsahu celkového dusíku je důležité při stanovení látkové dusíkové bilance povrchových vod a biologických čistírenských zařízení odpadních vod. V pitných vodách se hodnota veškerého dusíku nestanovuje. Obsah celkového dusíku se udává jako hmotnostní koncentrace v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Princip stanovení $N_{\text{celk.}}$ výpočtem (tzv. dusíkové bilance) spočívá na separátním stanovení obsahu všech jednotlivých dusíkatých složek vody, tj. amoniakálního dusíku, dusitanů, dusičnanů a organického dusíku. Hmotnostní koncentrace dusitanů a dusičnanů v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ se přepočtou na příslušné hmotnostní koncentrace dusíku ve vzorku v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a přičtou se ke hmotnostním koncentracím amoniakálního i organického dusíku.

$$N_{\text{celk.}} = N_{\text{anorgan.}} + N_{\text{org.}}$$

$$N_{\text{celk.}} = (N - NO_2^-) + (N - NO_3^-) + (N - NH_3^+) + N_{\text{org.}}$$

Pro přepočet hmotnostních koncentrací iontů NO_2^- , NO_3^- , popř. i NH_3 či NH_4^+ , na hmotnostní koncentrace $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$ atd. používáme následující tabulku 1.

Tabulka 1: Koeficienty pro přepočet hmotností m a látkového množství n dusíkatých sloučenin

	m(N) mg	m(NH ₃) mg	m(NH ₄) mg	m(NO ₂ ⁻) mg	m(NO ₃ ⁻) mg	m(N) μmol
1 mg N	1	1,2159	1,2878	3,2845	4,4268	71,394
1 mg NH ₃	0,8224	1	1,0592	2,7014	3,6408	58,718
1 mg NH ₄	0,7765	0,9441	1	2,5504	3,4374	55,437
1 mg NO ₂ ⁻	0,3045	0,3702	0,3921	1	1,3478	21,737
1 mg NO ₃ ⁻	0,2259	0,2747	0,2909	0,7420	1	16,128
1 mmol N	14,0067	17,0306	18,0385	46,0055	62,0049	1*1000

Principy odstraňování nutrietů - dusík

- biologické odstraňování,
- stripování vzduchem,
- zachycování na měničích iontů,
- chlorace na bodu zlomu,
- oddestilování z alkalického prostředí,
- vysrážení ve formě fosforečnanu amonno-hořečnatého,
- membránové technologie.

Běžné splaškové vody obsahují nadbytek obou dusíku a fosforu než by bylo nutné pro potřebnou nutriční vyváženost odpadních vod (zajištění růstu biomasy). Ta vyžaduje poměry BSK₅ : N : P = 100 : 5 : 1.

Následky přítomnosti N ve vypouštěných vodách:

- toxicita amoniaku na vodní organismy, zejména ryby a ostatní vyšší populaci,
- zvýšené náklady na úpravu vody při vodárenském využívání a nebezpečí tvorby karcinogenních sloučenin, např. chloraminy při zdravotním zabezpečování vody chlorem,
- dusičnany v pitné vodě jsou zdravotně závadné zvláště pro kojence, mohou způsobit methemoglobinemii (tzv. Blue babies),

- eutrofizace povrchových vod se všemi průvodními negativními jevy jako jsou stimulační růst řas a ostatních fotosyntetizujících organismů, nadměrné ztráty kyslíku a nežádoucí změny ve vodní populaci.

Legislativní požadavky na odstraňování dusíku jsou v tabulce 2.

Tabulka 2: Požadavky na vypouštění z čistíren městských odpadních vod v citlivých oblastech vymezených podle přílohy Směrnice rady 91/271/EHS, které podléhají eutrofizaci. Použijí se hodnoty koncentrací nebo procenta.

Ukazatel	Koncentrace	Minimální procento úbytku ¹	Referenční metoda stanovení
Celkový dusík ³	15 mg·l ⁻¹ (10 000 – 100 000 PE) ³	70 – 80	Molekulární absorpční spektrofotometrie
	10 mg·l ⁻¹ (nad 100 000 PE) ³	70 – 80	

¹Úbytek ve vztahu k zatížení na vtoku.

²Celkový dusík se rozumí součet dusíku stanoveného Kjeldahlovou metodou (organický a amoniakální dusík), dusičnanového dusíku a dusitanového dusíku.

³Alternativně platí, že denní průměr nesmí překročit 20 mg N/l. Tento požadavek se vztahuje k teplotě vody vyšší nebo rovné 12°C při provozu biologického reaktoru čistírny odpadních vod. Náhradou za tuto podmínku týkající se teploty lze použít kratší provozní dobu, která se stanoví podle místních klimatických podmínek. Tuto alternativu lze použít, pokud lze prokázat, že je splněn odstavec 1 přílohy I D.

Úkol:

Dusíková bilance

Proveďte vstupní analýzu vzorku vody na přítoku i odtoku:

- stanovte pH
- NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-

Výsledky vyhodnoťte a proveďte dusíkovou bilanci a účinnost čistírny odpadních vod pro odstranění dusíku.

V protokolu dále uveďte jaký je optimální poměr C:N:P při čištění odpadních vod?

Použitá literatura:

Zábranská J. a kol. (1997): Laboratorní metody v technologii vody. VŠCHT v Praze, fakulta potravinářské a biochemické technologie. ISBN 80-7080-272-3.

Malý J. (1993): Chemie a technologie vody. VUT v Brně. ISBN 80-234-0507-4.

Pytl V. a kol. (2004): Příručka provozovatele čistírny odpadních vod. SOVAK ČR. ISBN 80-239-2528-8.

Strnadová N., Janda V. (2004): Technologie vody I. Druhé přepracované vydání, VŠCHT v Praze. ISBN 80-7080-348-7.

Pitter P. (1999): Hydrochemie. VŠCHT v Praze. ISBN 80-7080-340-1.

Horáková M. a kol. (2000): Analytika vody. VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-391-6

Stanovení dusitanů se sulfanilovou kyselinou a N-/1-naftyl/-ethylendiaminhydrochloridem absorpční spektrofotometrií

Princip:

Podstatou stanovení je diazotace kyseliny sulfanilové přítomnými dusitany a kopulace diazoniové soli s N-/1-naftyl/-ethylendiaminhydrochloridem za vzniku červeného azobarviva. Intenzita zbarvení je přímo úměrná koncentraci dusitanů.

Chemikálie:

- Sulfanilová kyselina, roztok. 3,46 g kyseliny sulfanilové a 27,2 g hydrogen síranu draselného se rozpustí v demineralizované vodě a doplní do 1000 ml.

- N-/1-naftyl/-ethylendiaminhydrochlorid, kopulační roztok 0.040 g činidla se rozpustí ve 100 ml demineralizované vody. Roztok se uchovává ve tmě.
- Dusitan sodný, standardní zásobní roztok o koncentraci $c_m(\text{NO}_2^-)=100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. 0,14996 g NaNO_2 předem vysušeného při teplotě 105°C se rozpustí v demineralizované vodě a touto vodou se doplní na 1 l. Standardní zásobní roztok dusitanu je nestálý, proto se doporučuje konzervace, a to přidavkem chloroformu (1 ml na 1 litr roztoku).

Postup stanovení NO_2^-

- **do odměrné baňky** o objemu 50 ml odměříme **25 ml filtrovaného vzorku, nebo v případě ředění menší množství doplněné demineralizovanou vodou do 25 ml,**
- slepý pokus provedeme stejným způsobem s **25 ml demineralizované vody,**
- přidáme **2,5 ml** roztoku **kyseliny sulfanilové,**
- promícháme a necháme stát **10 min,**
- přidáme **2,5 ml kopulačního roztoku,**
- promícháme a necháme stát **20 min,**
- **doplníme demineralizovanou vodou** po rysku a promícháme,
- zabarvení je stále 24 hod,
- měříme na spektrofotometru **HACH LANGE DR 2800,** č. metody **964,** při vlnové délce **550 nm** v **1 cm kyvetě,** mez detekce je **0,5 mg/l NO_2^- ,**
- výslednou hodnotu odečtenou ze spektrofotometru násobíme dle ředění.
- výsledek se udává **v mg/l NO_2^-**
- **přepočet 1 mg $\text{NO}_2^- = 0,3045 \text{ mg N-NO}_2$.**

Stanovení dusičnanů salicylanem sodným absorpční spektrofotometrií

Princip:

Při stanovení dusičnanů ze vzorku vody nitrují dusičnany salicylovou kyselinu v prostředí koncentrované kyseliny sírové nebo trichloroctové.

Chemikálie:

- Salicylan sodný, 1%ní vodný roztok. Je stálý asi týden, uchovává se raději v chladnu.
- Kyselina sírová, koncentrovaná ($\rho = 1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), bez iontů NO_3^- .
- Hydroxid sodný, 30%ní roztok. Do asi 500 ml demineralizované vody se po částech a za stálého míchání vnese 300 NaOH, po rozpuštění a ochlazení se doplní demineralizovanou vodou na 1 l.
- Kyselina chlorovodíková, zředěná v objemovém poměru 1:6. 1 díl koncentrované HCl ($\rho = 1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se smíchá s šesti díly demineralizované vody a ochladí se.
- Dusičnan draselný, standardní zásobní roztok o koncentraci $c_m(\text{NO}_3^-)=100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. 0,1631 g KNO_3 sušeného předem při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti se rozpustí v demineralizované vodě a touto vodou se doplní na 1 l.

Postup stanovení NO_3^-

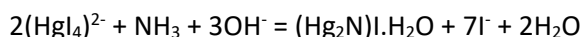
- **do malé porcelánové misky** odpipetujeme **10 ml filtrovaného vzorku,** nebo v případě ředění menší množství doplněné destilovanou vodou na 10 ml,
- slepý pokus provedeme stejným způsobem s **10 ml demineralizované vody,**
- přidáme **0,2 ml** roztoku **hydroxidu sodného,**
- přidáme **1,0 ml** roztoku **salicylanu sodného,**
- misku dáme na vodní lázeň a odpaříme dosucha (v digestoři),
- sundáme z vodní lázně a necháme zchladit volně v digestoři,

- přidáme **1,0 ml kyseliny sírové** (celý odparek musí být kyselinou ovlhčen) **!!!Použijte ochranné brýle!!!**,
- necháme působit 10 minut v digestoři,
- přidáme **20 ml demineralizované vody**,
- necháme zchladit na teplotu laboratoře,
- přidáme **7,0 ml roztoku hydroxidu sodného**,
- krouživým pohybem opatrně promícháme,
- převedeme kvantitativně do odměrné baňky o objemu **50 ml a doplníme po rysku demineralizovanou vodou**, promícháme,
- zabarvení je stálé až 24 hod,
- měříme na spektrofotometru **HACH LANGE DR 2800**, č. metody **950**, při vlnové délce **415 nm** v **1 cm** kyvetě, mez detekce je **25 mg/l NO₃⁻**,
- výslednou hodnotu odečtenou ze spektrofotometru násobíme dle ředění.
- výsledek se udává v **mg/l NO₃⁻**.
- **přepočet 1 mg NO₃⁻ = 0,2259 mg N-NO₃⁻**.

Stanovení amoniaku s Nesslerovým činidlem absorpční spektrofotometrií

Princip:

Stanovení je založeno na reakci amoniaku a hydroxidu alkalických kovů s tetrajodortuňtanem sodným nebo draselným za vzniku jodidu tzv. Millonovy báze (oxidimerkuriaminiodidu).



Rtuť tu vystupuje jako substituent vodíku v molekule jodidu amonného. Uvedený jodid je málo rozpustná žlutohnědá sloučenina, která při podmínkách stanovení a při malých koncentracích amoniaku vytváří žlutohnědé koloidní roztoky, jejichž barevnou intenzitu lze stanovovat spektrofotometricky.

Chemikálie:

- Demineralizovaná voda bez amoniaku. Destilovaná nebo demineralizovaná voda snadno absorbuje amoniak z ovzduší laboratoře. Proto je lépe pro přípravu všech činidel a k ředění vzorků používat buď čerstvě destilovanou vodu, nebo alespoň po destilaci uchovávanou v uzavřené láhvi, a to pokud možno v místnosti, kde se nepracuje s amoniakem. Před použitím destilované vody při přípravě činidel, kalibračních roztoků i při ředění vzorku se vždy musíme přesvědčit (kvalitativní zkouškou s Nesslerovým činidlem), zda používaná destilovaná voda vyhovuje požadavku negativní reakce s Nesslerovým činidlem. Není-li tomu tak, pak je nutné z destilované vody i stopy amoniakálního dusíku odstranit. K destilované vodě v zásobní láhvi se přidá měnič kationtů v cyklu H⁺ a směs se několikanásobně důkladně promíchá. Pak se měnič nechá usadit na dně láhve a destilovaná voda je ihned použitelná.
- Nesslerovo činidlo. 100 g HgI₂ a 70 g KI se rozpustí v malém objemu demineralizované vody a smísí se s předem připraveným roztokem hydroxidu sodného (160 g NaOH se rozpustí asi v 500 ml demineralizované vody a ochladí se). Směs se doplní na objem 1 l demineralizovanou vodou. Používá se čirý roztok alespoň po pětihodinovém usazování. Uchovává se v tmavé láhvi.
- Vinan draselno-sodný (Seignetova sůl), 50%ní roztok. V demineralizované vodě se rozpustí 50 g KNaC₄H₄O₆ · 4 H₂O, přidá se 0,2 až 0,5 ml Nesslerova činidla a doplní se demineralizovanou vodou na 100 ml. Roztok důkladně protřepeme a necháme usadit eventuální sraženinu. Roztok lze použít, jakmile je čirý.
- Hydroxid sodný, 15%ní roztok. 15 g NaOH se rozpustí ve 100 ml demineralizované vody.
- Chlorid amonný, standardní zásobní roztok, c_m(N) = 0,1 g · l⁻¹. 0,2965 g NH₄Cl vysušeného při teplotě 100°C se rozpustí v demineralizované vodě a touto vodou se doplní na 1l. Roztok uchovávaný v chladu a temnu je stálý asi 4 týdny.

Postup stanovení NH₄⁺

- **do odměrné baňky** o objemu 50 ml odměříme **50 ml filtrovaného vzorku**, nebo v případě ředění menší množství doplněné demineralizovanou vodou do 50 ml,
- slepý pokus provedeme stejným způsobem s **50 ml demineralizované vody**,
- přidáme **2 kapky** roztoku **vinanu draselno-sodného** (k vodám s vysokou koncentrací Ca a Mg se přidá 0,5 až 1,0 ml roztoku),
- promícháme,
- přidáme **1 ml Nesslerova činidla**,
- promícháme a necháme stát **10 min.**
- měříme na spektrofotometru **HACH LANGE DR 2800**, č. metody **952**, při vlnové délce **425 nm** v **5 cm kyvetě**, mez detekce je od **0,5 do 2,0 mg/l NH_4^+** ,
- výslednou hodnotu odečtenou ze spektrofotometru násobíme dle ředění.
- výsledek se udává **v mg/l NH_4^+** .
- **přepočet 1 mg NH_4^+ = 0,7765 mg N- NH_4^+ .**

B.3 ELIMINACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD

Teorie

Celkový fosfor P_{celk} je součtem rozpuštěného a nerozpuštěného fosforu. Rozpuštěný a nerozpuštěný fosfor se dále dělí na anorganicky (P_{anorg}) a organicky (P_{org}) vázaný.

Rozpuštěný P_{anorg} se dále dělí na ortofosforečnanový (P_{orto}) a polyfosforečnanový (P_{poly}).

Při stanovování veškerého (celkového) fosforu se všechny formy fosforu převádějí hydrolýzou v kyselém prostředí na rozpuštěné ortofosforečnany., pro organicky vázaný fosfor se používá např. směs kyseliny sírové a dusičné, peroxodisíran, kyselina chloristá.

Běžně se analyticky odlišuje celkový fosfor, ortofosforečnanový fosfor a fosfor vázaný v hydrolyzovatelných fosforečnanech. Fytoplankton je schopen využívat rozpuštěný ortofosforečnanový fosfor, ale rovněž ortofosforečnany absorbované na povrchu nerozpuštěných látek. Byl zaveden ještě jeden termín - biologicky dostupný (využitelný) fosfor.

Nerozpuštěný anorganicky vázaný fosfor je tvořen různými fosforečnany Ca, Mg, Fe, Al aj. buď volně dispergovanými, nebo chemicky či sorpčně vázanými na jiných anorganických nebo organických nerozpuštěných látkách nebo sedimentech.

Organicky vázaný fosfor je produktem biologických procesů (rozklad vodní fauny a flory, živočišné odpady, procesy biologického čištění odpadních vod. Jedná se zejména o fosfolipidy, fosfoproteidy, nukleové kyseliny, koenzymy atd..

Z ortofosforečnanů přicházejí v úvahu jednoduché nebo komplexní formy. Ionty PO_4^{3-} se počínají významněji uplatňovat při hodnotách pH vyšších než 12. Některé fosfokomplexy jsou značně stabilní.

Hmotnostní koncentraci fosforu ve vodách je vhodné udávat nikoliv v iontové formě (jako PO_4^{3-} , resp. HPO_4^{2-}), ale ve formě prvku (P).

$$P_{\text{celk}} = P_{\text{orto}} + P_{\text{poly}} + P_{\text{org}}$$

Pro přepočet platí:

$$1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P} = 3,067 \text{ mg.l}^{-1} \text{ PO}_4^{3-} = 0,03229 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ P}$$

$$1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ PO}_4^{3-} = 0,326 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P} = 0,01053 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ P}$$

$$1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P} = 4,58 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$$

Fosforečnany se vyskytují v neznečištěných vodách jen ve velmi malých koncentracích ($0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ i méně). Při uvolnění fosforu z dnových sedimentů zpět do kapalné fáze se může zvýšit koncentrace i nad 1 mg.l^{-1} . Podstatně větší koncentrace fosforu se nacházejí ve splaškových odpadních vodách. Koncentrace celkového fosforu se pohybují v jednotkách, výjimečně mohou překročit hodnotu 10 mg.l^{-1} .

Principy odstraňování nutrietů - fosforu

- biologické odstraňování (přichází v úvahu u velkých čistíren
- magnetická separace - vysrážení fosforu na železo obsahující sloučeniny
- chemické srážení solemi kovů nebo vápnem (nejčastěji používané, spolehlivé)
- elektrokoagulace (novinka, vzniká struvit (fosforečnan hořečnato-amonný))

Chemické srážení fosforu

Rozpuštěný anorganický fosfor lze z odpadní vody spolehlivě vysrážet přidávkou železitých, železnatých nebo hlinitých solí, případně vápnem, vznikají málo rozpustné fosforečnany a současně probíhá tvorba hydroxidů kovů. Technologii lze specifikovat podle místa dávkování koagulantu:

- předsrážení (do přítoku na ČOV),
- simultánní srážení (do přítoku na biologický stupeň, přímo do aktivační nádrže),
- následné srážení (terciární stupeň čištění odpadních vod).

Samotný srážecí proces se skládá ze 4 částí:

1. dávkování srážecího činidla spojené s potřebou intenzivního rozmíchání,
2. srážení fosfátů a vznik malých vloček,
3. koagulace a flokulace vloček do větších agregátů,
4. separace vloček pomocí sedimentace, filtrace popř. flotace.

Používané chemikálie

Ke koagulaci a flokulaci se používají soli Al, Fe a vápno.

Z hlinitých solí se používají:

- síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (i bezvodý)
- chlorid hlinitý AlCl_3
- hlinitan sodný $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$
- síran hlinito-amonný $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Ze solí železa:

- chlorid železitý FeCl_3
- síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- chlorid železnatý FeCl_2
- síran železnatý FeSO_4

Běžné splaškové vody obsahují nadbytek obou dusíku a fosforu než by bylo nutné pro potřebnou nutriční vyváženost odpadních vod (zajištění růstu biomasy). Ta vyžaduje poměry $\text{BSK}_5 : \text{N} : \text{P} = 100 : 5 : 1$.

Následky přítomnosti P ve vypouštěných vodách:

- eutrofizace povrchových vod se všemi průvodními negativními jevy jako jsou stimulační růst řas a ostatních fotosyntetizujících organismů, nadměrné ztráty kyslíku a nežádoucí změny ve vodní populaci.

Legislativní požadavky na odstraňování fosforu jsou v tabulce 1.

Tabulka 1: Požadavky na vypouštění z čistíren městských odpadních vod v citlivých oblastech vymezených podle přílohy Směrnice rady 91/271/EHS, které podléhají eutrofizaci. Použijí se hodnoty koncentrací nebo procenta.

Ukazatel	Koncentrace	Minimální procento úbytku ¹	Referenční metoda stanovení
Celkový fosfor	2 mg l^{-1} (10 000 – 100 000 PE) ³	80	Molekulární absorpční spektrofotometrie
	1 mg l^{-1} (nad 100 000 PE) ³	80	

¹Úbytek ve vztahu k zatížení na vtoku.

Úkol:

Proveďte vstupní analýzu vzorku vody na přítoku i odtoku:

- stanovte pH
- $\text{P}_{\text{celk.}}$, PO_4^{3-}

Vyhodnoťte účinnost čistírny pro odstranění fosforu. V protokolu dále uveďte jaká je limitní hodnota pro rozvoj sinic?

Použitá literatura:

Zábranská J. a kol. (1997): Laboratorní metody v technologii vody. VŠCHT v Praze, fakulta potravinářské a biochemické technologie. ISBN 80-7080-272-3.

Malý J. (1993): Chemie a technologie vody. VUT v Brně. ISBN 80-234-0507-4.

Pytl V. a kol. (2004): Příručka provozovatele čistírny odpadních vod. SOVAK ČR. ISBN 80-239-2528-8.

Strnadová N., Janda V. (2004): Technologie vody I. Druhé přepracované vydání, VŠCHT v Praze. ISBN 80-7080-348-7.

Pitter P. (1999): Hydrochemie. VŠCHT v Praze. ISBN 80-7080-340-1.

Horáková M. a kol. (2000): Analytika vody. VŠCHT Praha. ISBN 80-7080-391-6

Stanovení veškerého fosforu oxidačním rozkladem na rozpuštěné anorganické orthofosforečnany a jejich stanovení absorpční spektrometrií po reakci s molybdenanem amonným a po redukci askorbovou kyselinou

Princip:

Oxidačí peroxodisíranem v prostředí kyseliny sírové se rozloží organické sloučeniny fosforu. Zároveň se kvantitativně hydrolyzují všechny polyfosforečnany. Oxidačním rozkladem vzniknou rozpuštěné anorganické orthofosforečnany. Ty se pak stanoví absorpční spektrometrií po reakci s molybdenanem a po redukci vzniklé kyseliny molybdatofosforečné askorbovou kyselinou jako fosfomolybdenová modř.

Chemikálie:

- Kyselina sírová, činidlo I, zředěná. 300 ml H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$) se smísí s demineralizovanou vodou a touto vodou se doplní na 1 l.
- Peroxodisíran amonný nebo draselný p.a., tuhý.
- Fenolftalein, 0,5% ní roztok.
- Hydroxid sodný, roztok 1 mol.l⁻¹.
- Kyselina sírová, činidlo II, zředěná. 25 ml H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$) se smísí s demineralizovanou vodou a touto vodou se doplní na 1 l.

Činidla pro stanovení rozpuštěných anorganických orthofosforečnanů absorpční spektrofotometrií (návodka č. 20)

- Kyselina sírová, zředěná. 140 ml H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$) se smísí s demineralizovanou vodou a touto vodou se doplní na 1 l.
- Molybdenan amonný, 3%ní roztok. 15,0 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v 500 ml demineralizované vody. Uchovává se v polyetylenové láhvi při teplotě 4°C.
- Askorbová kyselina, roztok. 2,16 g askorbové kyseliny p.a. se rozpustí ve 100 ml demineralizované vody. Roztok uložený v chladničce je stálý 3 týdny.
- Vinan antimonylo-draselný, roztok. 0,68 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ p.a. se rozpustí v 500 ml demineralizované vody. Uchovává se při teplotě 4°C.
- Směsné činidlo. Těsně před použitím se smísí roztoky v tomto poměru: 1 (50 ml), roztok 2 (20 ml), roztok 3 (20 ml) a roztok 4 (10 ml).

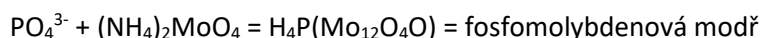
Postup stanovení P_{celk}

- do kádinky odměříme 50 ml dobře promíchaného nefiltrovaného vzorku nebo zředěného vzorku doplněného na 50 ml demineralizovanou vodou,
- přidá se 1 ml zředěné kyseliny sírové – činidlo I a 0,4 g peroxodisíranu amonného,
- směs se zahřeje k varu a udržuje se ve varu, než se objem sníží asi na 10 ml (nesmí se vypařit celý objem!!),
- přidá se 30 ml destilované vody a znovu se vaří (opět než se objem sníží asi na 10 ml),
- po ochlazení přidáme několik kapek fenolftaleinu a přidáme NaOH do světle růžového zbarvení,
- pak vzorek odbarvíme potřebným množstvím kyseliny sírové – činidlo II,
- vzorek kvantitativně převedeme do odměrné baňky o objemu 50 ml a doplníme po rysku demineralizovanou vodou,
- vzorek přelijeme do Erlenmeyerovy baňky,
- slepý pokus je z 50 ml demineralizované vody,
- přidáme 5 ml směsného činidla,
- necháme stát 15 min,
- měříme na spektrofotometru HACH LANGE DR 2800, č. metody 951, při vlnové délce 690 nm v 5 cm kyvetě, mez detekce je od 0,05 do 1,0 mg/l PO_4^{3-} ,
- výslednou hodnotu odečtenou ze spektrofotometru násobíme dle ředění.
- výsledek ze spektrofotometru je v mg/l PO_4^{3-} - musíme provést přepočet na P.
- přepočet 1 mg $\text{PO}_4^{3-} = 0,326 \text{ mg P}$.

Stanovení rozpuštěných anorganických orthofosforečnanů absorpční spektrofotometrií

Princip:

Orthofosforečnany reagují v prostředí H_2SO_4 za katalytického účinku antimonitých iontů s molybdenanem amonným při vzniku heteropolykyseliny-kyseliny molybdatofosforečné. Redukcí askorbovou kyselinou přechází žlutý komplex kyseliny molybdatofosforečné na roztok fosfomolybdenové modři, který je vhodný pro stanovení absorpční spektrofotometrií:



Pro malé koncentrace lze použít extrakce fosfomolybdenové modři do butanolu.

Chemikálie:

- Kyselina sírová, zředěná. 140 ml H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se smísí s demineralizovanou vodou a touto vodou se doplní na 1 l.
- Molybdenan amonný, 3%ní roztok. 15,0 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v 500 ml demineralizované vody. Uchovává se v polyetylenové láhvi při teplotě 4°C .
- Askorbová kyselina, roztok. 2,16 g askorbové kyseliny p.a. se rozpustí ve 100 ml demineralizované vody. Roztok uložený v chladničce je stálý 3 týdny.
- Vinan antimonylo-draselný, roztok. 0,68 g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ p.a. se rozpustí v 500 ml demineralizované vody. Uchovává se při teplotě 4°C .
- Směsné činidlo. Těsně před použitím se smísí roztoky v tomto poměru: 1 (50 ml), roztok 2 (20 ml), roztok 3 (20 ml) a roztok 4 (10 ml).
- Butanol p.a.
- Ethanol, 96%ní roztok.
- Standardní roztok dihydrogenfosforečnanu draselného. Zásobní roztok: 1 ml roztoku odpovídá 0,50 mg PO_4^{3-} , tj. 0,163 mg P.
- 0,7165 g KH_2PO_4 předem vysušeného dvě hodiny při teplotě 105°C se rozpustí v demineralizované vodě a přidají se 2 ml chloroformu p.a. Objem se doplní demineralizovanou vodou na 1 l. Roztok lze uchovávat v chladničce při 4°C asi 4 týdny.
- Pracovní roztok: 1 ml roztoku odpovídá 0,005 mg PO_4^{3-} . Připravuje se zředěním 10 ml zásobního roztoku demineralizovanou vodou na 1 l. Před každým použitím je nutno připravit čerstvý pracovní roztok.
- Amidosírová kyselina p.a.

Postup stanovení PO_4^{3-}

- do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100 ml odměříme **50 ml filtrovaného vzorku**, nebo **v případě ředění menší množství doplněné demineralizovanou vodou na 50ml**,
- slepý pokus provedeme stejným způsobem s **50 ml demineralizované vody**,
- přidáme **5 ml směsného činidla**,
- necháme stát **15 min**,
- měříme na spektrofotometru **HACH LANGE DR 2800**, č. metody **951**, při vlnové délce **690 nm** v **5 cm kyvetě**, mez detekce je od **0,05 do 1,0 mg/l PO_4^{3-}** ,
- výslednou hodnotu odečtenou ze spektrofotometru násobíme dle ředění.
- výsledek se udává **v mg/l PO_4^{3-}** .
- přepočet **1 mg PO_4^{3-} = 0,326 mg P**.

B.4 HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Úkol:

1. Objemové stanovení usaditelnosti suspendovaných látek
2. Gravimetrické stanovení usaditelnosti suspendovaných látek
3. Stanovení obsahu veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek
4. Gravimetrické stanovení sušiny a vody v kalu
5. Stanovení kalového indexu
6. Stanovení hustoty kalu
7. Stanovení hodnoty pH kalu
8. Zhodnocení provedených stanovení, posouzení jejich využitelnosti

1. Objemové stanovení usaditelnosti suspendovaných látek

Významnou vlastností aktivovaného kalu je jeho sedimentační schopnost, kvantifikovaná hodnotou kalového indexu KI. Vztah mezi kalovým indexem a rychlostí sedimentace kalu = rychlost poklesu fázového rozhraní mezi kalovou suspenzí a čistou vodou.

Stanovení se provádí ve skleněných Imhoffových kuželích nebo odměrných válcích, které mají většinou objem 1000 ml.

Postup

zkoušený kal se promíchá a nalije po značku do kuželu nebo válce. Pak se odečítá objem kalu v intervalech 10, 20, 30, 40, 60 resp. 120 minutách.

Vyjádření objemu usaditelných a vzplývavých látek je v objemových % nebo v objemových jednotkách.

Usazovací rychlost suspendovaných látek je při výšce h za dobu t :

$$v=h/t \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$$

Grafické zpracování:

sedimentační křivka – tj. závislost objemu usazeného kalu v ml na čase v min(s).

2. Gravimetrické stanovení usaditelnosti suspendovaných látek

Hmotnost usaditelných a vzplývavých látek se stanoví nepřímo a to jako **rozdílnosti** nerozpuštěných látek v původním vzorku a nerozpuštěných látek, které zbyly ve vodní fázi po 30 min sedimentaci.

Gravimetricky se stanoví **počáteční koncentrace nerozpuštěných látek** c_0 viz bod 3. b).

Po uplynutí času t_1 (30 minut) se z odměrného válce pipetou (stříkačkou) oddělí přesný objem kapaliny nad usazeným podílem suspendovaných látek a v této fázi se opět gravimetricky stanoví **koncentrace nerozpuštěných látek** c_x viz bod 3. b)

Množství suspendovaných látek p_x se vypočítá ze vztahu:

$$p_x= [(c_0-c_x)*100]/c_0 \quad (\%)$$

Rychlost usazování vybraných suspendovaných látek ve vodách:

rozměr částic v mm	usazovací rychlost v mm/s	druh
1,02	100	hrubý písek
0,5	53	střední písek

0,1	6,9	jemný písek
0,05-0,027	1,7-0,5	jíl
0,01-0,005	0,07-0,017	jemný jíl
0,0027	0,005	hlína
0,01-0,0005	0,0007-0,00017	jemná hlína
0,0001	0,000007	koloidní částice

Typ aktivovaného kalu dle KI a usazovací rychlosti

KI ml.g ⁻¹	usazovací rychlost v m/s	aktivovaný kal
100	>4	normální – dobře sedimentující
100-200	2-4	lehký
200	<2	zbytnělý

3. Stanovení obsahu veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek

a) Postup stanovení veškerých látek (VL₁₀₅)

- nachystat si misku (čistá, vysušena při 105°C do konstantní hmotnosti),
- zvážit si misku (m₁) v g,
- odpipetujeme 25 ml = V_{vz} homogenizovaného vzorku do misky a dáme odpařit při 105°C do konstantní hmotnosti,
- zvážit vychladnou misku s vysušeným vzorkem (m₂) v g.

$$VL_{105} = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{vz}} \quad (mg \cdot l^{-1})$$

b) Postup stanovení rozpuštěných látek (RL₁₀₅)

- nachystat si misku (čistá, vysušena při 105°C do konstantní hmotnosti),
- zvážit si misku (m₁) v g,
- použijeme cca 25 ml filtrátu z NL₁₀₅ pro vypláchnutí pipety a poté odpipetujem **25 ml = V_{vz}** homogenizovaného vzorku do misky a dáme odpařit při 105°C do konstantní hmotnosti,
- zvážit vychladnou misku s vysušeným vzorkem (m₂) v g.

$$RL_{105} = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{vz}} \quad (mg \cdot l^{-1})$$

c) Postup stanovení nerozpuštěných látek (NL₁₀₅)

- nachystat si petriho misku (čistá, vysušena při 105°C do konstantní hmotnosti),
- zvážit si misku s filtrem (m₁) v g,
- filtr upneme do filtračního zařízení a za sníženého tlaku přefiltrujeme 100 ml = V_{vz} vzorku,
- filtr dáme do petriho misky a dáme odpařit při 105°C do konstantní hmotnosti,
- zvážit vychladnou petriho misku s vysušeným filtrem (m₂) v g.

$$NL_{105} = \frac{(m_2 - m_1)}{V_{vz}} \quad (mg \cdot l^{-1}) \quad \text{nebo} \quad NL_{105} = VL_{105} - RL_{105} \quad (mg \cdot l^{-1})$$

4. Gravimetrické stanovení sušiny a vody v kalu

Základní charakteristika kalu. Používá se pro přepočet výsledků řady stanovení na bezvodý vzorek. Stanoví se odpařením vzorku při 105°C.

Postup

zvažte suchou odpařovací misku. Do misky odeberte 25 – 50 ml dobře promíchaného vzorku a zvažte. Vysušte při 105°C. Po vychladnutí opět zvažte.

Stanovte **obsah sušiny** podle vztahu:

$$s = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] * 100 \quad (\%)$$

Obsah vody v kalu je dopočet do 100 %.

$$v = [(m_2 - m_3) / (m_2 - m_1)] * 100 \quad (\%)$$

kde: m_1 je hmotnost prázdné [g] misky

m_2 je hmotnost misky se vzorkem (g)

m_3 je hmotnost misky s vysušeným vzorkem (g)

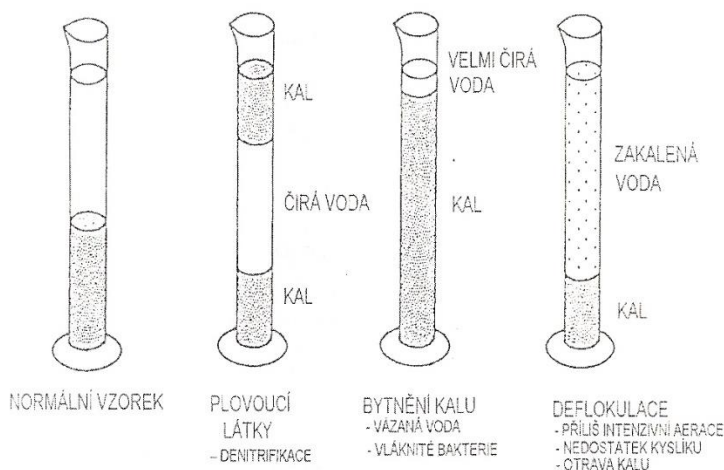
5. Stanovení kalového indexu

Kalový index vyjadřuje objem usazeného kalu po 30 minutách sedimentace vztažený na obsah sušiny kalu. Obecně lze říci, že hodnoty KI do 100 ml/g indikují dobře sedimentující kal, při hodnotách vyšších než 200 ml/g bude pravděpodobně docházet k bytnění kalu a tvorbě vláknitých organismů.

$$KI = V / c_s \quad (\text{ml/g})$$

kde V je objem kalu usazeného z 1 litru vzorku po 30 min [ml]

c_s je hmotnost veškerých látek (sušiny) [g] vztažená na 1 litr vzorku – viz. bod 3. a)



6. Stanovení hustoty kalu

Stanovení hustoty kalu se provádí pomocí pyknometru. (Z praktických důvodů je možno při stanovení vodní hodnoty i hustoty kalu používat odměrnou baňku, která se plní po okraj.)

Postup

pyknometr (nebo odměrná baňka) se po vysušení a zvážení naplní destilovanou vodou a vytemperuje na 20°C. Opět se zváží. Rozdíl mezi hmotností prázdného pyknometru a hmotností naplněného pyknometru udává tzv. **vodní hodnotu pyknometru**. Pro přesné měření se tato hodnota převádí na litry vynásobená hodnotou 1,00177, což je objem 1 g destilované vody při teplotě 20°C.

$$V_1 = (m_3 - m_1) \cdot 1,00177 \text{ (l)}$$

kde m_1 je hmotnost prázdného pyknometru (baňky) (g)

m_3 je hmotnost pyknometru (baňky) s destilovanou vodou (g)

Hustota je dána vztahem:

$$\rho = (m_2 - m_1) / V_1 \text{ (mg} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}$$

kde m_1 je hmotnost prázdného pyknometru (baňky) (g)

m_2 je hmotnost pyknometru (baňky) se vzorkem (g)

V_1 je vodní hodnota pyknometru (baňky) (l)

7. Stanovení hodnoty pH kalu

Hodnota pH kalu je důležitá z hlediska posuzování a hodnocení zkoumaného kalu. Některé používané biologické procesy ČOV vyžadují určitou optimální hodnotu pH.

Hodnota pH může sloužit:

- při posuzování agresivity kalu
- hodnocení vodných výluhů
- při toxikologických hodnoceních

pH se nejčastěji stanovuje potenciometricky (elektrodou) nebo indikátorovými papírky.

B.5 ZAHUŠŤOVÁNÍ KALU METODOU CST (CAPILARY SUCTION TIME)

Princip a teorie

Metoda CST se používá ke zjištění zahušťovacích vlastností kalů. Slouží k určení optimální dávky pomocných činidel. Je založena na měření rychlosti kapilárního sání kapalné fáze vzorku do filtračního papíru.

Rychlost sorpce závisí hlavně na vlastnostech filtračního papíru (jeho sací síle) a na filtrovatelnosti kalu.

Přístroj pro měření CST se skládá z měřicí cely, spínacího zařízení a elektronických stopek.

Měřicí cela je zhotovena z plastu. Má dva díly, mezi něž se vkládá filtrační papír. V horním díle je kruhová zásobní nádobka na vzorek kalu a stabilně upevněné měřicí kontakty. Spodní díl slouží jako základna a nosič filtračního papíru.

Čas ($t=CST$) potřebný k tomu, aby čelo kapaliny postoupilo na filtračním papíru o vzdálenost l , je nepřímo úměrný síle kapilárního sání filtračního papíru. Ta je pro daný filtrační papír konstantní, a proto je CST úměrný odporu, kterým je kapalina zadržována filtračním koláčem.

Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících stanovení CST je kvalita použitého papíru. Aby se dosáhlo dobré reprodukovatelnosti měření, musí mít použitý filtrační papír dostatečnou sací sílu a musí být homogenní. Tzn., že jeho struktura a tloušťka musí být rovnoměrná, aby filtrační čelo bylo ostré a kruhového tvaru.

Dalším faktorem je množství a druh dávkovaného vzorku. Dostatečné množství vzorku je důležité se zřetelem k celkovému objemu pórů filtračního papíru. Přitom tlak způsobený výškou sloupce suspenze v zásobní nádobce je zanedbatelný vůči tlaku kapilárního sání.

Postup měření CST

Do zásobní nádobky se odpipetuje 2 – 5 ml zkoumané suspenze. Vlivem kapilárního sání je filtrát za vzorku odsáván, což se projeví postupujícím kruhovým filtračním čelem. Ve vzdálenosti nutné k dosažení rovnovážné filtrační rychlosti postupu se čelo kapaliny dotkne spínacích kontaktů 1A a 1B a vodivě je spojí. Tato změna elektrického stavu se přenesse do elektrického zařízení, které sepne stopky. Čelo kapaliny postupuje dál po filtračním papíru, a jakmile dosáhne třetího kontaktu 2 (který je umístěn v radiální vzdálenosti od kontaktů 1A a 1B, $l = 10$ mm) a vodivě je spojí s kontakty 1A a 1B, stopky se zastaví. Vynulování přístroje a výměnou filtračního papíru je přístroj připraven k dalšímu měření.

Výsledky měření se vyjadřují jako čas kapilárního sání (CST) v sekundách, popřípadě v minutách. To je vhodné pro srovnání suspenzí se stejnou koncentrací sušiny.

Při sledování suspenzí o různých koncentracích sušiny je lepší vyjadřovat specifickou hodnotu CST_s , což je hodnota CST vztažená na hmotnostní jednotku koncentrace sušiny a vyjadřuje se v jednotkách $s.m^3.kg^{-1}$.

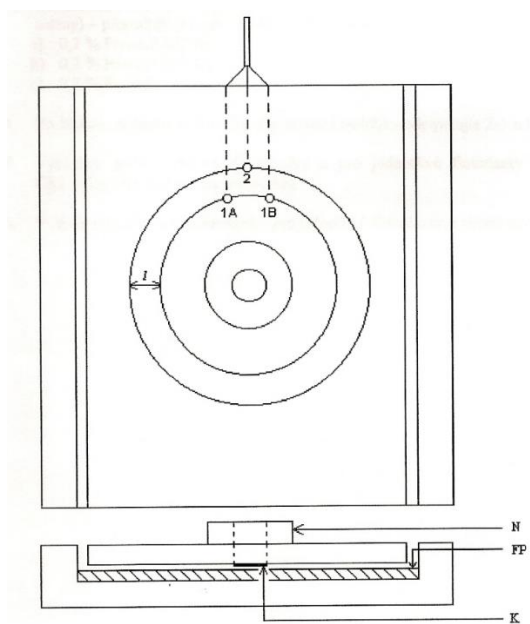


Schéma měřící cely

1A, 1B, 2	měřící kontakty
l	radiální vzdálenost mezi kontakty 1 a 2
N	nádobka
FP	filtrační papír
K	kalový koláč

Úkol: zlepšete zahušťovací vlastnosti aktivovaného kalu z ČOV přidavkem polymerního flokulantu a stanovte optimální dávku daného flokulantu.

Pracovní postup

1. Stanovte obsah sušiny v kalu ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Tuto hodnotu přepočítejte pro 100 ml vzorku kalu, se kterými budete pracovat.
2. Do šesti kádinek opatřených míchadly nadávkuje po 100 ml homogenizovaného kalu.
3. Ke vzorkům kalu přidejte odstupňovanou dávku polymerního flokulantu (0, 2, 4, 6, 8, 10 násobku mg/g sušiny) – přepočtete na váš skutečný obsah sušiny a přepočtete dávky dle koncentrace flokulantů (v ml flokulantu na použitých 100 ml vzorku kalu).

Typy flokulantů:

- a) Praestol 852 BC
 - b) Praestol 853 BC
 - c) Praestol 2515
 - d) Sokoflok 28 BH
4. Po 10 minutách míchání měřte CST. Do zásobní nádoby nadávkuje 5 ml kalu injekční stříkačkou.
 5. Výsledky měření запиšte do tabulky a pro jednotlivé flokulanty sestrojte grafy závislosti **$\text{CST}=f(D)$** , kde D je dávka flokulantu.
 6. V závěru uveďte optimální dávky pro jednotlivé flokulanty a vyberte nejvhodnější flokulant.

flokulant	dávka flokulantu		čas
	násobek $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ sušiny	ml	s
	0		
	2		
	4		
	6		
	8		
	10		