

Parametry a zpracování analýz vod

cvičení #5

pH – parametr kyselosti vody

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

Existují v přírodě vody se záporným pH?

Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 254–258

Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California

DARRELL KIRK NORDSTROM,^{1,*}
CHARLES N. ALPERS,¹
CAROL J. PTACEK,^{2,3} AND
DAVID W. BLOWES⁴
¹U.S. Geological Survey, Water Resources Division,
3215 Marine Street, Boulder, Colorado 80303,
²U.S. Geological Survey, Water Resources Division,
6000 J Street, Placer Hall, Sacramento, California 95819-6129,
³National Water Research Institute, 867 Lakeshore Road,
Burlington, Ontario, Canada L7R 4A6, and
⁴Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo,
Ontario, Canada N2L 3G1

pH – parametr kyselosti vody

TABLE 2. Acidic Mine Waters Found in the Richmond Mine, Iron Mountain, CA during September 1990^a

sample code	pH	T (°C)	SO ₄	Fe(total)	Fe(II)	Zn	Cu	Cd
90WA101	1.51	40.6	14	2.67	2.47	0.058	0.293	0.0004
90WA102	0.52	29.9	NA	20.3	16.9	NA	NA	NA
90WA103	0.48	34.8	118	20.3	18.1	2.01	0.290	0.016
90WA104	0.42	30.2	110	15.2	12.4	0.731	0.362	0.0048
90WA105	0.42	33.4	130	22.3	20.4	2.26	0.218	0.018
90WA106	0.52	37.8	118	21.2	19.4	2.04	0.301	0.016
90WA107	0.46	47.1	130	20.6	18.8	2.28	0.209	0.018
90WA108	-0.35	43.5	420	55.6	50.8	6.15	0.578	0.043
90WA109	-0.7	38	360	86.2	79.7	7.65	2.34	0.048
90WA110A	-2.5	42	760	124	34.5	23.5	4.76	0.211
90WA110B	-2.4	42	650	141	34.9	20.0	3.18	0.172
90WA110C	-3.6	46	NA	16.3	9.8	NA	NA	NA

^a Concentrations are in grams per liter. NA = not analyzed.

Eh – oxidačně-redukční potenciál

- značné množství prvků se v přírodě vyskytuje ve více než jednom oxidačním stavu (H, O, N, S, C, Fe)
- při „redoxních procesech“ prvky mění svůj oxidační stav a dochází k výměně elektronů

Oxidace = uvolnění elektronu
Redukce = přijetí elektronu

Redox formy prvků mohou mít různou toxicitu i mobilitu (např. As³⁺ je toxicitější než As⁵⁺ a Cr⁶⁺ je toxicitější než Cr³⁺)

Eh – oxidačně-redukční potenciál

Obecný zápis redukční půlreakce:



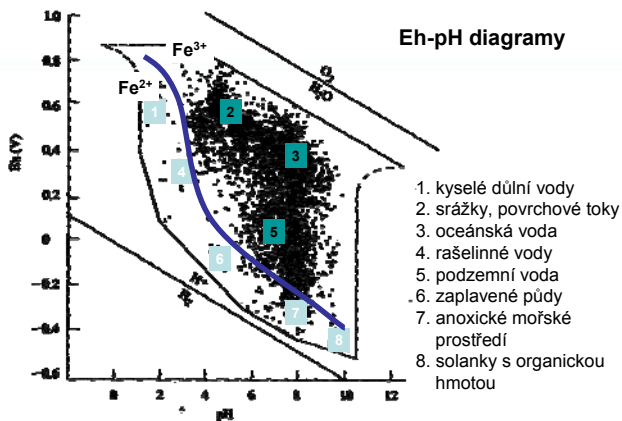
Hodnota potenciálu, který při této reakci vzniká se vyjadřuje **Nernstovou rovnicí**:

$$Eh(V) = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)^a (B)^b}{(C)^c (D)^d}$$

R...univ. plyn. konstanta (1,987165 cal/mol K)
T ... teplota (K)
n = 1... při reakci dochází k výměně 1 elektronu
F...Faradayova konstanta (23,061 kcal/V g eq)
Eh...redoxní potenciál (V)

koncentrace komponent A, B, C, D

Eh-pH diagramy



1. kyselé důlní vody
2. srážky, povrchové toky
3. oceánská voda
4. rašelinné vody
5. podzemní voda
6. zaplavené půdy
7. anoxické mořské prostředí
8. solanky s organickou hmotou

Součástky vody (rozpuštěné, suspenze)

Hlavní kationty a anionty

Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺
 Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻
 SiO₂(aq) [H₄SiO₄⁰] kyselina křemičitá

Vedlejší kationty a anionty

Li⁺, NH₄⁺, Fe²⁺, Mn²⁺
 F⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, I⁻, Br⁻
 B [H₃BO₃⁰], CO₂ rozpuštěný [H₂CO₃⁰]

Stopové prvky

Zn, Pb, Cu, W, Cd, V, Sr, B, Ni, Co, Be, Al
 radionuklidy: U, Ra, rozpuštěný Rn

Jednotky koncentrace

Hmotnostní koncentrace (c_j)

10 ⁻³	%	g/kg	g/l	USA: g/kgw	g/L
10 ⁻⁶	ppm	mg/kg	mg/l		
10 ⁻⁹	ppb	μg/kg	μg/l		
10 ⁻¹²	ppt	ng/kg	ng/l		

Molární koncentrace (m_j)

10 ⁻³	mol/kg	mol/l	M
10 ⁻⁶	mmol/kg	mmol/l	
10 ⁻⁹	μmol/kg	μmol/l	
10 ⁻¹²	nmol/kg	nmol/l	

Ekvivalentní koncentrace (r_j)

$r_i = m_i \cdot |z_i|$ mekv/l \approx meq/l

Současná mezinárodní dohoda pro psaní jednotek koncentrací je následující: mg L⁻¹ nebo mg.L⁻¹

Příklad

Př. Jaká je molární a ekvivalentní koncentrace síranového iontu v roztoku, když je jeho hmotnostní koncentrace 130 mg/l?

Řešení:

$$m_{\text{SO}_4} = C_{\text{SO}_4} / M_{r(\text{SO}_4)} = 130/96 = 1,35 \text{ mmol/l}$$

$$r_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4} \cdot |z_{\text{SO}_4}| = 1,35 \cdot 2 = 2,7 \text{ mekv/l}$$

Bilance vody

Výpočet správnosti chemické analýzy

- rovnost chemických ekvivalentů kationtů a aniontů

$$\sum r(\text{kationtů}) = \sum r(\text{aniontů})$$

$$\% \text{ bilance} = \frac{\sum r(\text{kationtů}) - \sum r(\text{aniontů})}{\sum r(\text{kationtů}) + \sum r(\text{aniontů})} \times 100$$

Pokud je bilance $\leq 5\%$, je chemická analýza vody správná

Ověření správnosti chemické analýzy vody

Vzorek: Sluneční pramen, Františkovy Lázně
 Zpracování: laboratoř ÚÚG, Praha (odběr: 28.8.1974)
 Parametry: teplota 10,4°C, pH 5,5; Celk. miner.: 8551,09 mg/l

Kationty (mg/l)

Li	4,21
Na	2510
K	42,2
Mg	43,16
Ca	113,2
Mn	0,53
Fe	9,6

Anionty (mg/l)

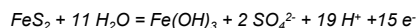
Cl	1014
F	0,56
NO ₃	6
SO ₄	2908,9
HPO ₄	2,83
HCO ₃	1895,8

Vyčíslování chemických rovnic

Základní body pro sestavení stechiometrické rovnice

- Napišeme pevné reagenty a produkty na každou stranu rovnice
- Provedeme hmotovou bilanci hlavních kovů (reagující látka nejlépe 1 mol)
- Bilance hlavního iontu v ligandu
- Hmotová bilance kyslíků pomocí vody
- Doplňme rovnici správnou bilancí H⁺
- Bilance nábojů pomocí elektronů

Příklad: Vyčíslete oxidaci pyritu FeS₂, při které vzniká amorfni hydroxid železitý Fe(OH)₃ a sírany.



- pokud jsou elektrony na pravé straně - OXIDACE
- elektrony na levé straně - REDUKCE

Příklady

Vyčístele chemické rovnice následujících procesů

1. Rozpouštění sideritu na Fe^{2+} a CO_2
2. Magnetit se v H^+ s CO_2 přeměňuje na siderit
3. Uhlík se v kyselém prostředí s dusičnanem oxiduje na CO_2 a N_2
4. Rodochrozit (MnCO_3) se ve vodě přeměňuje na MnO_2 a bikarbonátový iont
5. Kongruentní rozpouštění cinabaritu (HgS) ve vodě
6. Oxidace ryzího vanadu na komplex $\text{V}(\text{OH})^-$
7. Anortit se rozpouští v kyselém prostředí za vzniku kaolinitu a Ca^{2+}
8. Kaolinit se rozpouští a vzniká hydroxid hlinitý a kys. křemičitá
9. Albit se rozpouští na kaolinit a Na^+ a kys. křemičitou
10. Hydroxid železitý se v kyselém prostředí a na styku s CO_2 mění na siderit
11. Malachit se v kyselém prostředí za přítomnosti Cl^- iontů rozpadá na komplex CuCl^+ a bikarbonátový iont

Příklady

12. CaCO_3 se rozpouští v atmosféře na styku s CO_2 za vzniku Ca^{2+} a bikarbonátového iontu
13. Mastek zvětrává na Mg^{2+} a kyselinu křemičitou
14. Magnetit se ve vodě rozpouští na Fe^{2+} v nadbytku H^+
15. Methan se oxiduje s H_2O na CO_2
16. WS_2 na styku s atmosférickým O_2 ve vodním prostředí se mění na WO_4^{2-} a HSO_4^-
17. Wollastonit zvětrává ve vodě na styku s CO_2 za vzniku Ca^{2+} , bikarbonátového iontu a kyseliny křemičité
18. Argentit se v prostředí se zvýšenou kyselostí rozpadá a vzniká ryzí stříbro a sirovodík
19. Burel se rozpadá a vzniká hydroxid manganatý
20. Vyjádřete reakci 19 pomocí OH^- iontů