

## **T7TVO7 STANOVENÍ KONDUKTIVITY, pH A OXIDAČNĚ- REDOXNÍHO POTENCIÁLU**

### **Stanovení konduktivity (měrné vodivosti)**

Stanovení konduktivity je běžnou součástí chemického rozboru vod. Umožňuje odhad koncentrace iontově rozpuštěných látek a celkové mineralizace ve vodách. Konduktivita je ve zředěných roztocích lineární funkcí koncentrace iontů. U průmyslových odpadních vod, obsahujících ionizovatelné organické látky, musí být vztah konduktivity k anorganickým rozpuštěným látkám posuzován obezřetně.

Konduktivita je převrácenou hodnotou odporu v roztoku v  $\Omega$ , obsaženého mezi dvěma elektrodami o ploše  $1 \text{ m}^2$ , které jsou od sebe vzdáleny 1 m. Označuje se obvykle symbolem  $\kappa$ .

Jednotkou vodivosti (konduktance) je Siemens (S) a jednotkou konduktivity (měrné vodivosti) je  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ . (v analytice vody obvykle  $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Dříve užívaná jednotka  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  může být převedena podle vztahu:

$$1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 1\,000 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} = 10\,000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

*Konduktivita závisí na koncentraci iontů, jejich náboji, pohyblivosti a na teplotě roztoku. Protože závislost na teplotě je poměrně výrazná (cca 2% vzrůst při vzrůstu teploty o 1°C) má temperování vzorku při měření velký význam.. Měření vodivosti - konduktance,  $[G] = \text{S}$  (siemens) - roztoků elektrolytů je principiálně totožné s měřením odporu  $R$  v elektrotechnice ( $G = 1/R$ ). Problém připojení roztoku do elektrického měřicího obvodu zabezpečuje tzv. *vodivostní měřicí sonda*, která obsahuje elektrody z inertního materiálu (platina, grafit apod.). Protože měřená hodnota vodivosti elektrolytu je závislá na vzdálenosti a ploše elektrod, je třeba provést kalibraci vodivostní měřicí sondy, jejímž výsledkem je tzv. *odporová konstanta sondy*  $K$*

$$K = \kappa_S / G_S$$

Kalibrace se provádí měřením s vhodně koncentrovanými roztoky KCl, který v konduktometrii slouží jako standard viz Tabulka č.1.

Tabulka č.1:

Elektrická konduktivita roztoku KCl o koncentraci  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-3}$  při různých teplotách

teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )	20	21	22	25
$\kappa$ ( $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ )	127,8	130,5	133,2	141,3

Při analýze čistoty vody je proto v praxi používána právě hodnota její konduktivity, která jistým způsobem vypovídá o množství iontově rozpuštěných látek. U destilované či demineralizované vody skutečně hodnota konduktivity vypovídá o její kvalitě (vysoce čistá demineralizovaná voda má  $\kappa < 5\cdot 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , ale pozor na rozpuštěný  $\text{CO}_2$ , který zvyšuje vodivost).

Obvykle se měří při teplotě  $25^{\circ}\text{C}$ , starší údaje jsou vztahovány na teplotu  $20^{\circ}\text{C}$ . Pro přibližný přepočtení platí přibližně  $\kappa_{25} = 1,116 \kappa_{20}$ .

Destilovaná voda má konduktivitu  $0,05 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$  až  $0,3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ . Povrchové a prosté podzemní vody  $5$  až  $50 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ , některé průmyslové vody mohou mít hodnotu vyšší než  $10^3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ . Průměrná konduktivita pitných vod v ČR je asi  $40 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ . Pro kojeneckou a stolní vodu platí mezní hodnota konduktivity  $100 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Předností stanovení je, že hodnotu konduktivity lze získat poměrně snadno, a že umožňuje bezprostřední odhad koncentrace iontově rozpuštěných látek a celkové mineralizace ve vodách, rychlý odhad jakosti destilované nebo deionizované vody, koncentrace anorganických látek v přírodních, užitkových a odpadních vodách.

V případě přírodních vod, je souvislost mezi znečištěním a konduktivitou již problematictější, protože přírodní vody obvykle obsahují velká množství iontově rozpuštěných látek, které naopak jejich kvalitu z hlediska určitého typu použití zvyšují (pitná voda má předepsaný minimální nutný obsah iontů vápníku a hořčíku).

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Přístroje a pomůcky:

1. *Konduktometr typ OK 102/1 s vodivostní měřicí sondou s elektrodami z platiny nebo nerezové oceli*
2. *Termostat*
3. *Temperovací nádobka*
4. *Teploměr s dělením  $0,1^{\circ}\text{C}$*

**Chemikálie:**

1. Standardní roztok KCl  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ . 0,7456 g KCl p.a. vysušeného při  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hod se rozpouští v redestilované nebo demineralizované vodě (její konduktivita musí být nižší než  $0,1 \text{ mS.m}^{-1}$ ) při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a doplní se touto vodou na objem 1 000 ml. Roztok se ihned přelije do láhve z plastu
2. Zřed'ovací voda pro ředění aktivovaného kalu.

Do odměrné baňky 500 ml, která obsahuje cca 400 ml destilované vody se přidá 10 ml fosforečnanového tlumivého roztoku, 0,5 ml roztoku síranu hořečnatého, 0,5 ml roztoku chloridu vápenatého a 0,5 ml roztoku chloridu železitého. Baňka se doplní po rysku a důkladně promíchá.

fosforečnanový tlumivý roztok (8,5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  , 21,75 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 33,4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  a 1,7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se rozpustí v destilované vodě a doplní do 1000 ml)

roztok síranu hořečnatého 22,5 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1000 ml

roztok chloridu železitého o 0,25 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1000 ml,

roztok chloridu vápenatého 27,5 g  $\text{CaCl}_2$  se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1000 ml

3. Aktivovaný kal z čistírny odpadních vod v Malenovicích

**Zadání:**

Stanovte hodnotu konduktivity pro destilovanou vodu, pitnou vodu a aktivovaný kal neředěný a aktivovaný kal ředěný zřed'ovací vodou na koncentraci sušiny  $1 \text{ g.l}^{-1}$

**Postup:**

***Stanovení odporové konstanty vodivostní měřící sondy***

Roztok KCl o koncentraci 0,01 M vytemperujeme na teplotu  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vodivostní měřící sonda se propláchne destilovanou nebo demineralizovanou vodou při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a několikrát se propláchne roztokem KCl o koncentraci  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ . Pak se změří vodivost  $G_S$  pro standardní roztok KCl a to nejméně 10 krát. Průměr z naměřených hodnot se použije pro výpočet odporové konstanty vodivostní měřící sondy  $K \text{ (m}^{-1}\text{)}$  podle vztahu:

$$K = \kappa_{25} / G_S$$

kde

K je odporová konstanta vodivostní měřící sondy ( $m^{-1}$ )

$\kappa_{25}$  měrná vodivost standardní roztoku KCl 0,01 mol.l<sup>-1</sup> při 25 °C je 141 (mS.m<sup>-1</sup>)

G<sub>S</sub> vodivost standardního roztoku (mS)

### ***Stanovení konduktivity ( měrné vodivosti) vzorku***

Vzorky se vytemperují na 25 °C v temperovací nádobce. Vodivostní měřící sonda se několikrát propláchne ponořením do kádinky se vzorkem a teprve potom provedeme vlastní měření. Objem vzorku se volí tak, aby vodivostní měřící sonda byla ponořena asi 2 cm nad tři platinové kroužky elektrody. Měříme vodivost vzorku G pomocí přístroje Konduktometr typ OK 102/1

Přepínač rozsahu měření se přepne do polohy 150 μS, pak se stiskne tlačítko „CAL“. Pomocí potenciometru „CALIBRATION“ se nastaví ručička přístroje na dílek označený červenou ryskou. Totéž se opakuje při poloze 500 μS přepínače rozsahu měření. Roztok připravený k měření se umístí do temperované nádoby a na elektromagnetickou míchačku a správně připojená vodivostní měřící sonda se ponoří do roztoku. Musí se dbát na to, aby roztok dokonale přikryl tři platinové kroužky elektrody. Přepínač rozsahu měření „RANGE“ se přepne do polohy 500 μS, pak postupně na vyšší rozsahy, až získáme na stupnici přístroje snadno zjistitelnou hodnotu (nejlépe uprostřed stupnice). Stiskne se „CALIBRATION“ , ručička přístroje se má ustálit na červené rysce. V případě odchylky upravte pomocí potenciometru „CALIBRATION“. Po povolení tlačítka se odečte hodnota na stupnici.

### ***Výpočet:***

Naměřenou hodnotu vodivosti G násobíme odporovou konstantou vodivostní měřící sondy a tím teprve získáme výslednou hodnotu konduktivity.

$$\kappa_{25} = K \cdot G$$

kde:

$\kappa_{25}$  je konduktivita (měrná vodivost) vzorku při 25 °C (mS.m<sup>-1</sup>)

K je odporová konstanta vodivostní měřící sondy ( $m^{-1}$ )

G vodivost vzorku (mS)

Výsledek měření se uvádí jako elektrická konduktivita při 25 °C v jednotkách mS.m<sup>-1</sup>

## Potenciometrické stanovení hodnoty pH

Pod pojmem pH rozumíme zápornou hodnotu dekadického logaritmu číselné hodnoty aktivity vodíkových iontů, vyjádřené v molech na liter.

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

kde  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  značí koncentraci hydroxoniových iontů.

Měření hodnoty pH se provádí prakticky u všech druhů vod a má často zásadní význam pro další posuzování vlastností analyzované vody. Nejčastěji se hodnota pH stanovuje potenciometricky. Používá se buď skleněná a srovnávací elektroda (kalomelová či argentochloridová) nebo kombinovaná elektroda, která tvoří článek sama svým vnitřním uspořádáním. Elektromotorická síla takového článku je v poměrně širokých mezích lineární funkcí pH vzorku. Tuto metodu lze používat u vzorků všech druhů vod, i odpadních, v rozsahu pH mezi 3 až 10. Hodnota pH vzorku vody se rychle mění v důsledku chemických, fyzikálních nebo biologických pochodů. Proto by měly být vzorky zpracovávány co nejdříve, nejlépe ihned na místě odběru.

Výsledek stanovení hodnoty pH je výrazně ovlivněn teplotou. Proto se u naměřených hodnot pH udává teplota, při které byly změřeny. U standardních roztoků je teplotní závislost hodnoty pH rovněž povinně uváděna. Mezi rušivé vlivy patří také obsah některých plynů, suspensí a organických látek (tuky, oleje apod.).

### ***Přístroje a chemikálie :***

1. Laboratorní pH metr *inoLab pH fy WTW* (manuál k zacházení s přístrojem je v příloze) s kombinovanou elektrodou
2. Elektromagnetická míchačka s držákem a míchadlo
3. Kádinka 150 ml 3 ks
4. Standardní tlumivé roztoky – komerčně dodávané (pH 4, pH 7, pH 9)
5. Elektrolyt na uchovávání elektrody KCl ( $3\text{mol.l}^{-1}$ ). Elektroda se mezi měřeními uchovává v roztoku KCl. Nenechte elektrody uschnout, ani je neuchovávejte v roztocích o nízké iontové síle (destilované vodě)
6. Aktivovaný kal ředěný zřed'ovací vodou

### **Zadání:**

Stanovte hodnotu pH pro destilovanou vodu, pitnou vodu z vodovodu a aktivovaný kal neředěný a aktivovaný kal o koncentraci sušiny  $1\text{ g.l}^{-1}$  ředěný biomediem

**Postup:**

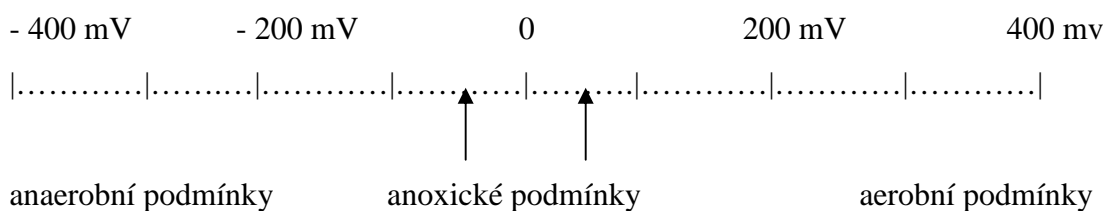
Před měřením se elektroda a přístroj kalibruje s užitím tlumivých roztoků s použitím tlumivého roztoku pH 7 a pH 4. Postupujte dle návodu dodaného k pH metru. Vzorek nebo tlumivý kalibrační roztok se připraví do kádinky o objemu, který zaručí dostatečné ponoření elektrody a současně volný prostor pro míchadlo.

Elektroda se opláchne destilovanou vodou, dále vzorkem a ponoří do měřeného vzorku (popřípadě kalibračního roztoku). Roztok opatrně promíchá. Po homogenizování vzorku se vypne míchání a odečte hodnota pH. Výsledky p H se vyjadřují na dvě desetinná místa.

**Stanovení oxido-redukčního potenciálu (ORP)**

Oxidačně redukční potenciál se v současnosti stále více uplatňuje při řešení problémů technologie vody, zvláště pak při kontrole a řízení biologického čištění odpadních vod aktivovaným kalem. Při jakémkoliv samovolně probíhajícím oxidačně-redukčním ději přecházejí elektrony z redukčního činidla na oxidační. Ponoříme-li elektrodu z platiny do vodného roztoku směsi oxidačního činidla a jeho redukčního produktu, zprostředkuje tato elektroda reverzibilní výměnu elektronů mezi oxidační a redukční složkou a nabije se na určitý potenciál. Tento potenciál závisí na poměru oxidované a redukované formy činidla.

Obvyklý rozsah hodnot ORP v přírodních a užitkových vodách je asi od – 500 mV do 500 mV. U splaškových odpadních vod se pohybuje od – 200 mV do 500 mV a při anaerobní stabilizaci kalů asi od – 200 mV do – 300 mV.



**Přístroje, pomůcky a chemikálie:§**

1. Laboratorní pH metr *inoLab pH fy WTW*
2. Kombinovaná platino-argentschloridová elektroda
3. Širokohrdlá láhev s pryžovým uzávěrem
4. Elektromagnetická míchačka s držákem a míchadlem

### **Zadání:**

Stanovte hodnotu ORP aktivovaného kalu o koncentraci sušiny  $1 \text{ g.l}^{-1}$

### **Postup:**

Měření se provádí v širokohrdlé láhvi, uzavřené pryžovou zátkou, kterou prochází kombinovaná platino-argentschloridová elektroda. Obsah láhve se po celou dobu míchá magnetickým míchadlem. K měření se využije pH metr *inoLab pH fy WTW*.

1. 500 ml směsi odpadní vody s aktivovaným kalem se nalije do dělicí nálevky, kde se až do započetí měření provzdušňuje.
2. Měrná láhev se naplní až po okraj odpadní vodou s aktivovaným kalem, láhev se uzavře pryžovou zátkou s elektrodou tak, aby uvnitř nádoby nezůstala vzduchová bublina a od tohoto okamžiku se měří čas
3. Ve zvolených intervalech (měří se cca 1 hod. v 5 minutových intervalech) se měří potenciál  $E$  (mV), který se zaznamenává do tabulky
4. Hodnoty  $ORP_H$  se vynesou graficky v závislosti na čase

### **Výpočet**

Absolutní potenciál samotného článku nelze měřit. Používají se proto pouze relativní hodnoty potenciálu elektrod vzhledem k dohodnutému standardu. Za standard pro srovnávání potenciálů byla obecně přijata tzv. standardní vodíková elektroda, jejíž potenciál se klade při všech teplotách roven nule. Proto se ke změřené hodnotě oxidačně redukčního potenciálu (ORP) proti srovnávací elektrodě musí přičíst potenciál referentní elektrody proti standardní vodíkové elektrodě. Výpočet ORP se provádí podle vzorce:

$$ORP_H = ORP_M + E_{ref}$$

kde

$ORP_H$  je oxidačně-redukční potenciál vzorku proti standardní vodíkové elektrodě v milivoltech (mV)

$ORP_M$  je oxidačně-redukční potenciál vzorku změřený proti referentní elektrodě v milivoltech (mV)

$E_{ref}$  potenciál referentní elektrody proti standardní vodíkové elektrodě v milivoltech (mV) při stejné teplotě. Pro kombinovanou platinovou elektrodu SHOTT (konc.  $KCl$   $3,0 \text{ mol.l}^{-1}$ , při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) je **207 mV**

### **Literatura**

1. Pitter P.: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT , Praha 1999
2. Horáková J.: Analytika vody, VŠCHT Praha 2000, ISBN 80-7080-391-6