

1. STANOVENÍ CHSK DVOJCHROMANOVOU A KUBELOVVOU METODOU

Stanovení chemické spotřeby kyslíku je jedním z důležitých faktorů při charakterizaci kvality vody a při sledování biochemických pochodů probíhajících ve vodách v recipientu či na biologických čistírnách.

Hodnota CHSK je tak nedílnou součástí každého rozboru všech druhů vod. Patří mezi nejdůležitější stanovované hodnoty.

1. při rozboru pitné vody (jako indikátor ukazatele jakosti pitné vody)
2. při kontrole jakosti a kvalifikaci jakosti povrchových vod (významný základní ukazatel znečištění těchto vod)
3. při kontrole odpadních a zvláštních vod (charakteristický ukazatel kyslíkového režimu)
4. při vypouštění splaškové a městské odpadní vody a při vypouštění průmyslové odpadní vody obsahující organické látky (závazný stanovený ukazatel, jeden z devíti ukazatelů, které jsou u odpadních vod zpoplatněny)

U vod s nízkým obsahem organických látek (pod 100 mg.l^{-1} kyslíku) a v rybářské praxi se používá oxidace manganistanem draselným za varu s kyselinou sírovou (Kubelova metoda).

U ostatních vod, a ve světě u všech vod, se používá k oxidaci dichromanu draselného v prostředí kyseliny sírové, za katalytického působení iontů stříbrných - tzv. dvojchromanová metoda.

Stanovení ruší Fe^{2+} , S^{2-} , NO_2^- . Koncentrace těchto iontů se přepočítá na oxidovatelnost ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}$) a od hodnoty CHSK se odečte.

1 mg H_2S	odpovídá	0,47 mg. O_2
1 mg NO_2^-	odpovídá	0,35 mg. O_2
1 mg Fe^{2+}	odpovídá	0,14 mg. O_2

Stanovení dále ruší Cl^- , který se rtuťnatou solí převede na nedisociovaný $HgCl_2$. V případě normované metody (ČSN) do 1000 mg.l^{-1} . Za těchto podmínek se většina organických látek oxiduje z 90 – 100 %, vyjma některých dusíkatých organických bází jako methylaminy, ethylaminy, pyridin a jeho deriváty. Ty se sice rovněž poměrně spolehlivě oxidují, ale tak pomalu, že za 2 hodiny se zoxiduje jen malá část. Rovněž vazba $-S-CH_3$ se oxiduje jen částečně, a to na methylsulfonovou kyselinu.

Vzorky:

- povrchová nebo podzemní voda (odběr - Dřevnice)
- odpadní („odsazená“ voda z čistírny komunálních odpadních vod)
- **vlastní vzorek**

Doporučený postup:

- nejprve se zahájí stanovení CHSK dvojchromanovou metodou, reakční směs se uvede k varu a nechá se 2 hodiny vařit
- mezi tím se provede stanovení CHSK dle Kubela

A. Stanovení CHSK dvojdichromanovou metodou – Metoda ve zkumavkách (modifikovaná ČSN ISO 15705)

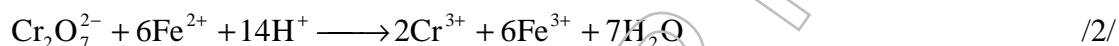
Dichromanová metoda se provádí buď v otevřeném systému pod zpětným chladičem, nebo v uzavřeném systému (zkumavky se závitem či zábrusem) při teplotě 150°C. V případě otevřeného systému pod zpětným chladičem se množství spotřebovaného dichromanu zjistí titrací síranem amonno-železnatým na Feroin jako indikátor (viz. rovnice 1 a 2). V případě uzavřeného systému (metoda ve zkumavkách) se množství dichromanu spotřebovaného pro oxidaci vzorku stanoví měřením absorbance vzniklého Cr³⁺ při vlnové délce 600 nm ± 20 nm v koncentračním rozmezí CHSK_{Cr} až do 1000 mg/l. Absorbance se měří přímo ve zkumavce, která je současně kyvetou, a přepočítá se na hodnoty CHSK_{Cr}.

Při stanovení probíhají tyto reakce:

- a) při oxidaci organických látek rovnice 1



- b) při titraci dichromanu odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého rovnice 2



Chemikálie a roztoky:

1. Ředící voda

K přípravě všech činidel, k ředění vzorků a ke stanovení slepého pokusu je nutné používat vodu, která neobsahuje oxidovatelné látky (tzv. „neredukující vodu“). Takovou vodou je např. voda po reverzní osmóze.

2. Oxidační roztok (500 ml)

Do ředící vody o objemu 350 ml se přidá 5,1080 g ± 0,005 g K₂Cr₂O₇ (předem vysušeného 2 h při teplotě 105 °C) 83,5 ml koncentrované H₂SO₄, 16,65 g HgSO₄ a po dokonalém rozpuštění a ochlazení se roztok doplní ředící vodou na objem 500 ml.

3. Katalyzátorový roztok

Do 1 l koncentrované H₂SO₄ se nasype 10,0 g ± 0,1 g Ag₂SO₄. Láhev s kyselinou je nutno uzavřít a nechat stát asi 2 dny. Roztok musí být čirý.

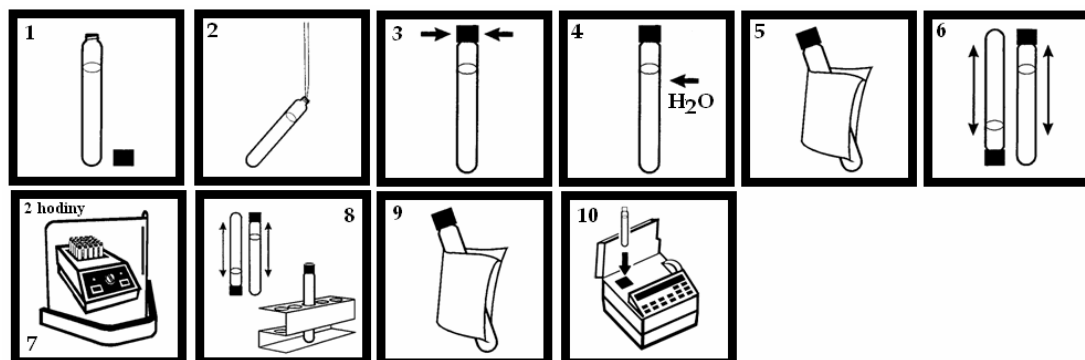
4. Hydrogenftalan draselný (KHF; C₈H₅KO₄, molekulová hmotnost 204,22 g/mol) – standardní zásobní roztok o CHSK_{Cr} = 1000 mg/l

0,4255 g KHF se rozpustí v ředící vodě a touto vodou se doplní na objem 500 ml. (KHF musí být předem jemně rozetřen a při teplotě 120 °C vysušen do konstantní hmotnosti)

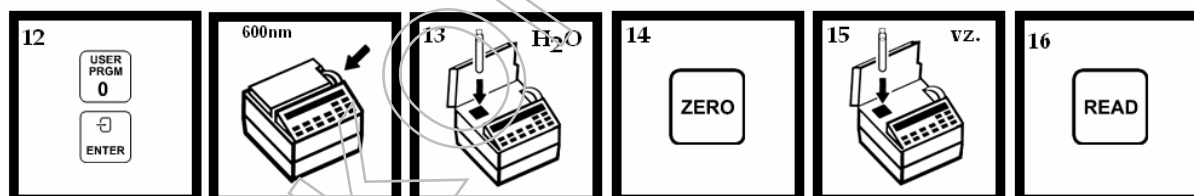
Pomůcky:

- zařízení pro mineralizaci – ohřívací box, umožňující udržet teplotu 150°C ± 5°C, aniž by došlo k lokálnímu přehřátí zkumavek
- zkumavky pro mineralizaci z kyselinovzdorného skla, odolné vůči tlaku 600 kPa při 150°C
- pipeta 3 ml, 2 ml a 1 ml
- fotometr, schopný měřit při 600 nm ± 20 nm
- kádinka, váženka, lžička, ochranný štít

Pracovní postup [4, fa. Hach]:



1. Otevřete mineralizační zkumavku
2. Pod úhlem 45° odpipetujte do mineralizační zkumavky vzorek a činidla
2 ml vzorku vody
1 ml oxidačního roztoku
3 ml katalyzátorového roztoku (**pozor aby se nepotřísnil zábrus!**)
3. Nasadíte a těsně utáhněte uzávěr.
4. Opláchněte CHSK zkumavku deionizovanou vodou
5. Utřete ji do sucha čistou papírovou utěrkou.
6. Uchopte zkumavku za uzávěr a nad výlevkou ji opatrně několikrát obraťte, aby se obsah promíchal. Zkumavku vložte do vyhřátého reaktoru (150°C ± 5°C; vyhřívání trvá cca 15 min).
7. Zkumavky zahřívejte 2 hodiny.
8. Ještě horkou zkumavku několikrát obraťte a umístěte do stojanu vychladnout na laboratorní teplotu.
9. Otřete povrch zkumavky vhodným hadříkem
10. Vložte zkumavku do spektrofotometru (měření provádějte při vlnové délce $\lambda = 600 \text{ nm}$ proti destilované vodě).



11. Zapněte spektrofotometr 0/1
12. Zadejte číslo programu „0“ a potvrďte ENTR a nastavte vlnovou délku dokud se na malém displeji nezobrazí 600 nm
13. Do kyvetového prostoru vložte zkumavku s destilovanou vodou a přiklopte kryt.
14. Stiskněte: ZERO a na displeji se zobrazí „Zeroing“
15. Do kyvetového prostoru vložte zkumavku se vzorkem a opět přiklopte kryt.
16. Stiskněte READ na displeji se zobrazí „Reading“, odečtěte hodnotu absorbance

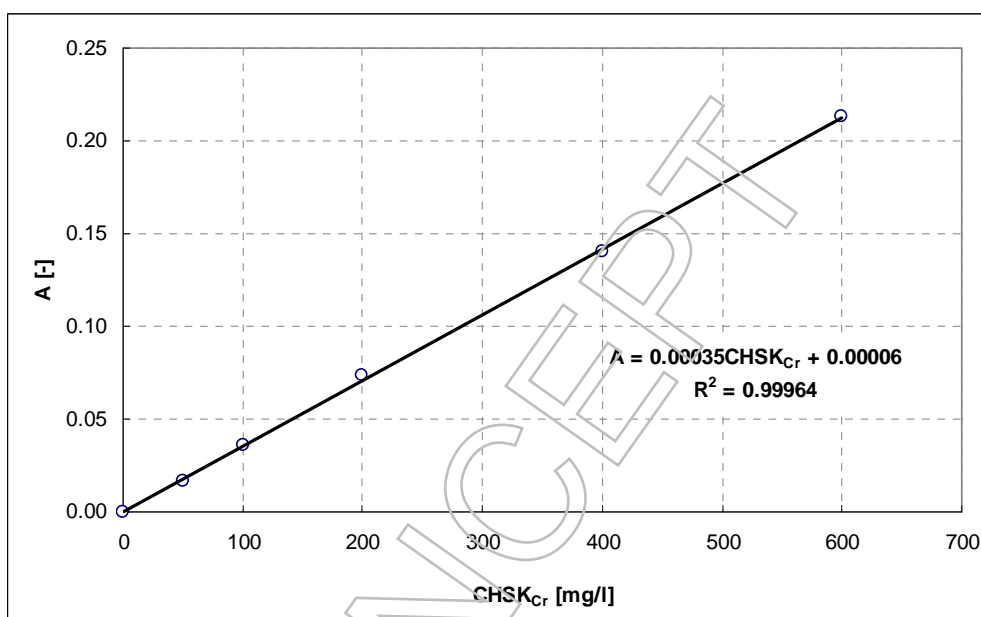
POZOR!

1. Při zahřívání reakční směsi na teplotu 150°C je ve zkumavkách přetlak. Proto zkumavky pro tuto práci nesmějí mít vady ve skle ani praskliny. **Otvírat zkumavky po oxidaci je dovoleno až po vychladnutí obsahu**, jinak by mohl horký roztok ze zkumavky „vystřelit“ !!!

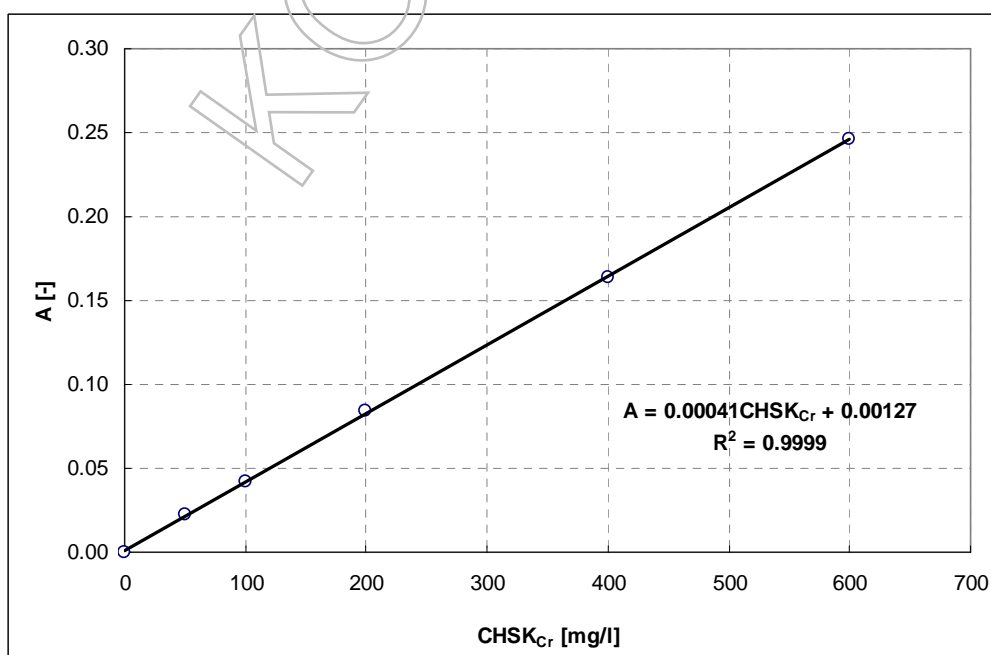
2. Obsah zkumavky se těsně před samotným spektrofotometrickým měřením **NESMÍ míchat**.
3. I naprosto minimální nečistoty a rýhy na/ve zkumavkách můžou způsobit výrazné odchylky, proto se doporučuje stanovovat každý vzorek minimálně třikrát.
4. Vždy je nutno provádět i slepé stanovení s destilovanou vodou

Výpočty:

CHSK_{Cr} se vypočítá jako hmotnostní koncentrace kyslíku (ekvivalentní množství spotřebovaného dichromanu draselného při oxidaci organických látek ve vzorku), pomocí rovnice regrese uvedené na obr. 1. Nezapomeňte vzít v úvahu případné ředění vzorku.



Obr.1 Kalibrační křivka pro stanovení CHSK_{Cr} v rozsahu 0 – 600 mg/l: **14 mm vialky**



Obr.2 Kalibrační křivka pro stanovení CHSK_{Cr} v rozsahu 0 – 600 mg/l: **16 mm vialky**

Literární zdroje:

1. FARAH, V. a kol. *Hydrochemia*. 1. vyd., 1982.
2. ČSN 83 0530-29. *Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody. Stanovení oxidovatelnosti*. Praha: Český normalizační institut, 1979.
3. HORÁKOVÁ, Marta; GRÜNWARD, Alexander; LISCHKE, Peter. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1986. 389 s.
4. Neautorizované návody [on-line] – oddělení rybářství a hydrobiologie, Ústav zoologie, rybářství, hydrobiologie a včelařství, Agronomická fakulta, Mendlova univerzita v Brně.[cit.2012-08-24]. Dostupné z web2.mendelu.cz/af_224_rybari/dok_rybari/navody/chskcr.pdf

KONCEPT

B. Stanovení CHSK Kubelovou metodou

Metoda je založena na oxidaci organických látek (obsažených ve vzorku vody) manganistanem draselným v kyselém prostředí kyseliny sírové při desetiminutovém varu. Oxidace musí probíhat za přebytku manganistanu (min 40 %). Úbytek manganistanu, tj. množství spotřebované na oxidaci organických látek, se zjistí odměrným manganometrickým stanovením tak, že po ukončené oxidaci se do reakčního roztoku přidá známé množství standardního odměrného roztoku kyseliny šťavelové, která se zpětně titruje manganistanem draselným.

Při stanovení probíhají tyto reakce:



Po přidavku kyseliny šťavelové do reakční směsi a při zpětné titraci manganistanem draselným (rovnice 4):



Chemikálie a roztoky:

1. Ředící voda viz a)
2. Kyselina sírová (1:15)
určená pouze pro přípravu činidla 4 a 5
Připraví se prostým zředěním (2 l).
3. Kyselina sírová (1:2)
určená pro stanovení CHSK_{Mn}
Po smíchání 1 dílu kyseliny s 2 díly vody se k vzniklému roztoku, teplému asi 40 °C, přidává roztok KMnO₄ do slabě růžového zbarvení. (100 ml)
UPOZORNĚNÍ! Bezpečný postup při ředění vyžaduje lít kyselinu do vody, nikoli opačně.
4. Kyselina šťavelová
standardní zásobní roztok, $c_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
6,3033 g (COOH)₂·2H₂O, přechovávaného delší dobu v exsikátoru nad vysušeným CaCl₂, se rozpustí a doplní na objem 1000 ml kyselinou sírovou (1:15). Roztok se přechovává v tmavé lahvi v chladničce. Je stálý asi půl roku.
5. Kyselina šťavelová
standardní roztok, $c_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
1 ml roztoku odpovídá 0,08 mg CHSK_{Mn}. 100 ml standardního zásobního roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $c_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ se doplní na objem 1000 ml kyselinou sírovou (1:15). Roztok je stálý maximálně dva týdny.
6. Manganistan draselný
zásobní odměrný roztok, $c_{\text{KMnO}_4} \cong 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
3,2 g KMnO₄ se rozpustí v 1 l ředící vody. Přechovává se v tmavé láhvi. Občas se promíchá. Roztok je možno použít po dvou až třech týdnech. Před použitím se nechá alespoň jeden den v klidu bez míchání, odebírá se pipetou jen čirý roztok.
7. Manganistan draselný - pracovní odměrný roztok, $c_{\text{KMnO}_4} \cong 0,002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

1 ml roztoku odpovídá 0,08 mg CHSK_{Mn} . Do odměrné baňky 1000 ml se odměří 100 ml zásobního odměrného roztoku KMnO_4 o koncentraci $c_{\text{KMnO}_4} \cong 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a doplní po rysku ředící vodou. Po několika dnech se stanoví skutečná koncentrace odměrného roztoku – titr, a roztok se upraví tak, aby se jeho titr nelišil o více než $\pm 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Při stanovení titru se postupuje následovně: do baňky na stanovení CHSK se odměří 100 ml ředící vody (nebo vytitrovaný roztok vzorku po stanovení CHSK), přidá se 10,0 ml standardního zásobního roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $c_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a 5 ml kyseliny sírové (1:2), (kyselina se nepřidává, pracuje-li se s vytitrovaným roztokem po stanovení CHSK. Směs se zahřeje k varu a za horka se titruje roztokem manganistanu do slabě růžového zbarvení. Titr se vypočítá podle vzorce:

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{V_o \cdot c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot f_t}{V_e} \quad /2/$$

kde:

$c(\text{KMnO}_4)$ - titr (skutečná látková koncentrace účinné složky) odměrného roztoku ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

V_o - objem odměrného roztoku základní látky (standardu) (ml)

$c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$ - látková koncentrace základní látky (standardu)

V_e - objem odměrného roztoku (KMnO_4), jehož titr stanovujeme, spotřebovaný při titraci do bodu ekvivalence (ml)

f_t - přepočítávací titrační faktor pro dané stanovení, pro který platí

$f_t = b/c$, kde b, c jsou stechiometrické koeficienty reakční rovnice.

Pro toto stanovení $f_t = 2/5$.

Podle výsledku titrace se roztok manganistanu upraví. Titr odměrného roztoku manganistanu je nutno kontrolovat nejméně jednou týdně.

Pomůcky:

- varné baňky o objemu 250 až 300 ml. Tyto baňky musí být používány pouze pro stanovení CHSK_{Mn} . Nové baňky musí být před použitím vyvařeny.
- varná tělíska: keramické nebo skleněné kuličky či střepy promyté v okyseleném roztoku manganistanu draselného
- vaříč, nálevky se seříznutým stonkem
- pipeta 100 ml-2x, 50 ml, 20 ml-2x, 10 ml, 5 ml; byreta 10 ml, kádinka 5x,

Postup:

Do varné baňky se vloží několik varných korálků a odměří se 100 ml vzorku (nebo menší množství vzorku upravené ředící vodou na 100 ml). Přidá se 5 ml zředěné (1:2) kyseliny sírové a 20 ml odměrného roztoku KMnO_4 o koncentraci $0,002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a vše se promíchá. Do hrdla baňky se vloží nálevka s uříznutým stonkem a baňka se umístí na vaříč. Směs se zahřívá tak, aby se do 5 minut uvedla k varu a var se udržuje přesně 10 minut. K horkému roztoku se ihned přidá 20 ml standardního roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Odbarvený horký roztok se ihned titruje odměrným roztokem KMnO_4 o koncentraci $0,002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do slabě růžového zbarvení. Teplota vzorku při titraci nesmí klesnout pod $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Spotřeba KMnO_4 se odečte s přesností alespoň na 0,05 ml.

Dojde-li k odbarvení roztoku za varu nebo k jeho zhnědnutí, je třeba stanovení opakovat s ředěným vzorkem. Stanovení se rovněž opakuje, je-li spotřeba KMnO_4 větší než 12 ml (tj. 60 % přidaného množství KMnO_4). U ředěných vzorků nesmí být spotřeba menší než 4 ml (tj. 20 % přidaného množství KMnO_4).

Ke slepému stanovení se odměří 100 ml ředící vody a zpracuje se stejným způsobem jako vzorek. Spotřeba odměrného roztoku KMnO_4 nesmí být větší než 0,2 ml.

Titř KMnO_4 se stanoví podle postupu popsaného v kapitole „čínidla“, bod 7.

Výpočet

CHSK_{Mn} se vypočítá jako hmotnostní koncentrace kyslíku ekvivalentní množství KMnO_4 , který byl spotřebován při titraci vzorku po oxidaci organických látek a přidavku standardního roztoku kyseliny šťavelové.

$$\text{CHSK}_{\text{Mn}} = \frac{(V_e - V_s) \cdot f_t \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot A_o \cdot 10^3}{V_o} \quad /3/$$

kde:

- CHSK_{Mn} - chemická spotřeba kyslíku vzorku ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
- V_e - objem odměrného roztoku KMnO_4 , spotřebovaného při titraci stanovení CHSK_{Mn} vzorku (ml)
- V_s - objem odměrného roztoku KMnO_4 , spotřebovaného při titraci slepého stanovení CHSK_{Mn} (ml)
- V_o - objem vzorku, použitý pro stanovení CHSK_{Mn} (ml)
- f_t - titrační přepočítávací faktor pro uvedené titrační stanovení $f_t = 5/2$
- c_{KMnO_4} - látková koncentrace odměrného roztoku KMnO_4 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$),
 $c_{\text{KMnO}_4} \cong 0,002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- A_o - atomární hmotnost kyslíku ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $A_o = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Vyhodnocení: proveďte klasifikaci jakosti povrchových vod podle ČSN 75 7221 nebo srovnání s limitními hodnotami jakosti pitných vod

Mezní hodnoty jakosti povrchových vod [ČSN 75 7221]:

Ukazatel	Měrná jednotka	Třída				
		I	II	III	IV	V
CHSK_{Mn}	mg/l	< 6	< 9	< 14	< 20	≥ 20
CHSK_{Cr}	mg/l	< 15	< 25	< 45	< 60	≥ 60

Hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu: CHSK_{Mn} 3 mg/l

Literární zdroje

- HORÁKOVÁ, Marta; GRÜNWARD, Alexander; LISCHKE, Peter. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 1. vyd. Praha : SNTL, 1986. 389 s.
- HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. 283 s. ISBN 8070803916
- ČSN 75 7221: Jakost vod – Klasifikace jakosti povrchových vod. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1998. Třídící znak 75721