

CELKOVÝ AKTIVNÍ CHLOR - VÝZNAM A INTERPRETACE

Ing. Lubica Kollerová, CSc., Mgr. Štěpánka Smrčková, Ph.D.

ÚTVP VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Lubica.Kollerova@vscht.cz, Stepanka.Smrckova@vscht.cz

ÚVOD

Aktivní chlór se ve vodách vyskytuje převážně po hygienickém zabezpečení vod. Podle technologie se používá molekulární chlór, chlornan nebo oxid chloričitý. Stanovení aktivního chloru jsou vesměs skupinová. Přesto se mezi ukazateli ve vyhlášce 252/2004 Sb. [1] vyskytuje pojem volný chlor. Z forem aktivního chlóru ve vodách připadají do úvahy molekulární chlór, kyselina chlorná, chlornany, oxid chloričitý, chloritany, chlorečnany a chloristany, podle použité technologie.

Chlornanový systém

Při použití molekulárního chloru nebo chlornanu se ve vodě tvoří chlornanový systém podle rovnic [2]:



koncentrace jednotlivých složek závisí na distribuci podle hodnoty pH. Molekulární Cl_2 je přítomen převážně při hodnotě $\text{pH} < 5$, při hodnotě $\text{pH} > 10$ je převažující formou chlornanový anion ClO^- [2]. V chlornanovém systému jsou molekulární chlór, kyselina chlorná a chlornan označovány jako volný aktivní chlor. Sloučeniny Cl_2 s NH_4^+ (anorganické chloraminy) a s organickými látkami (organické chloraminy) se označují jako vázaný chlór. Celkový chlór je potom definován jako obsah volného a vázaného chlóru. [3,4,5,6,7,8]. Celkový aktivní chlor v nepřítomnosti amonných iontů bude v tomto systému představovat hodnota obsahu těch samých forem aktivního chloru a bude totožný s hodnotou volného chloru. V chlornanovém systému se jako doprovodné produkty dezinfekce vyskytují chlorované organické látky, nejčastěji trihalogenmethany - THM, které jsou pro svoje vlastnosti nežádoucí.

Systém s oxidem chloričitým

Použití oxidu chloričitého pro hygienické zabezpečení umožňuje pracovat v systému s podstatně menší chloračním působením. Formy aktivního chloru charakteristické pro tento systém jsou oxid chloričitý, chloritany, chlorečnany a z velkou pravděpodobností také chloristany. Volný chlor bude zahrnovat 1/5 koncentrace oxidu chloričitého. Vázaný chlor bude odpovídat 4/5 koncentrace oxidu chloričitého a chloritany. Chloritany a chlorečnany se v tomto systému vyskytují jako doprovodné produkty dezinfekce. Chloritany jsou jako

nežádoucí forma aktivního chloru ve vyhlášce [1] limitovány meznou hodnotou 0,2 mg/l. Zdrojem chloritanů není jenom oxidační působení oxidu chloričitého [9]:



a disproportionace v alkalickém prostředí [2]:



ale také jeho zdrojový roztok [9]:



Vzhledem ke způsobu průmyslové výroby bude zdrojový roztok obsahovat různé množství chloritanů podle výtěžnosti použité reakce. Chloritany i chlorečnany jsou také často limitovány interními předpisy uživatelů, kteří oxid chloričitý používají.

STANOVENÍ AKTIVNÍHO CHLORU

Pro stanovení aktivního chloru jsou k dispozici podle všech pramenů dva způsoby: odměrné [5,6,7,8,10] a spektrofotometrické [3,4,6,7,8,10]. Ani jeden způsob není pro aktivní chlor specifický, jedná se o skupinové stanovení. Spektrofotometrické stanovení se obvykle používá pro koncentrace aktivního chloru pod 1 mg/l. Organická látka DPD [3,4,6,10] poskytuje červené zbarvení v poměrně úzkém intervalu hodnot pH 6,2 až 6,5. Výsledek stanovení závisí na použitém postupu, kdy se variabilně mění obsah jodidů, doba reakce, hodnota pH. Organická látka o-toluidin [8,9] poskytuje barevný produkt pouze v kyselém prostředí (hodnota pH < 1,3). Odměrné jodometrické stanovení se obvykle používá pro koncentrace aktivního chloru větší než 1 mg/l, reakce probíhá v kyselém prostředí s nadbytkem jodidů [5,6,7,8,10].

Celkový aktivní chlor spektrofotometricky

Starším způsobem spektrofotometrického stanovení je použití o-toluidinu [8,9]. Postup pro stanovení celkového chloru lze charakterizovat hodnotou pH reakce < 1,3, dobou reakce 5 minut při nadbytku jodidových iontů, žlutým barevným produktem. Postup se standardizuje pomocí roztoků chlornanu. V chlornanovém systému se na výsledku bude podílet celá koncentrace chlornanu, kyseliny chlorné, molekulární chlor a působením jodidů se v kyselém prostředí uvolní i chlor vázaný v anorganických chloraminech [8,9]. Oxid chloričitý se projeví nedefinovatelnou částí své koncentrace. Ve směsi oxid a chloritany je výsledek v průměru 50 % připravené koncentrace chloru [11]. Ve směsi oxid a chlornan je výsledek závislý na poměru jejich koncentrací v širokém rozmezí 10 až 90 % připravené koncentrace [11].

Od roku 1995 je normalizováno použití DPD [3,4,6,10]. Postup pro stanovení celkového chloru lze charakterizovat hodnotou pH reakce ~ 6,5, dobou reakce 2 minuty, při nadbytku jodidových iontů, červeným barevným produktem. Postup se standardizuje pomocí roztoků jódu, který se připravuje in situ ze standardního roztoku jodičnanu. V chlornanovém

systému se na výsledku bude podílet celá koncentrace chlornanu, kyseliny chlorné, molekulární chlor [3,4,6,10]. V systému s oxidem chloričitým se bude na výsledku podílet oxid chloričitý 1/5 své koncentrace [10,11]. Ve směsi obou systémů bude výsledek odpovídat součtu 1/5 koncentrace oxidu chloričitého a celé koncentrace chlornanu a kyseliny chlorné [11]. Chloritany se ve stanovení celkového chloru DPD-C neprojeví. Stanovení DPD-D (celkový dostupný chlor) bude zahrnovat koncentrace chlornanu, oxidu, chloritanů.

Celkový aktivní chlor jodometricky

V jodometrickém stanovení se jedná o aplikaci definice aktivního chlóru v hydrochemii. Celkový chlor jsou všechny formy chloru, které v kyselém prostředí s nadbytkem jodidů uvolní jód [2]. V této definici není ani hodnota pH ani použitá kyselina nijak definována. Hodnotu pH ~ 3,5 a kyselinu octovou uvádí pouze AmStM [10]. V normovaném postupu [5,6] se doporučuje použití kyseliny fosforečné bez specifikace vhodné hodnoty pH. Starší postupy, používané v ČR [7,8] doporučují kyselinu octovou opět bez bližší specifikace požadované hodnoty pH.

VÝSLEDKY A DISKUSE

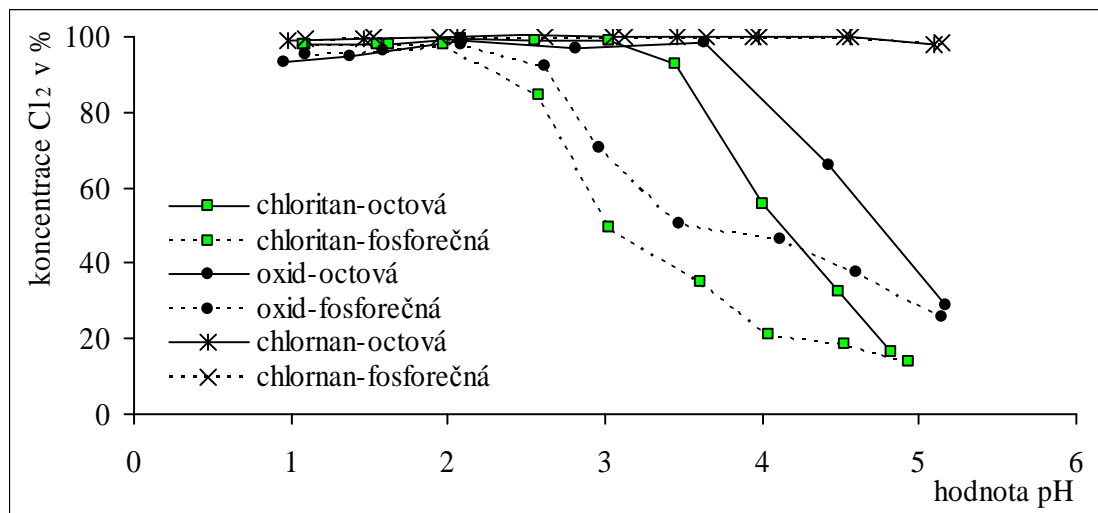
Jodometrické stanovení

Vliv použité kyseliny a reakční hodnoty pH na stanovitelnost forem aktivního jsme ověřili experimentálně. Pro testování jsme zvolili kyselinu octovou, fosforečnou, sírovou chlorovodíkovou [12]. Modelové vzorky obsahovaly vždy jednu formu aktivního chloru. Koncentrace byly zvoleny tak, aby bylo možné pracovat s vhodnými koncentracemi aktivního chloru - chlornan 15 mmol/l, chloritan 20 mmol/l a oxid chloričitý 14 mmol/l. Stálost koncentrace roztoků byla před použitím ověřována. Hodnota pH byla nastavena v demineralizované vodě. Pak jsme přidali aktivní chlor a pevný jodid draselný. Titrací roztok měl koncentraci $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$. Souhrn výsledků pro kyselinu octovou a fosforečnou je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1. Koncentrace Cl_2 (mmol/l), stanovené s kyselinou octovou a fosforečnou

<i>hodnota pH</i>	<i>oxid</i>		<i>chloritan</i>		<i>chlornan</i>	
	octová	fosforečná	octová	fosforečná	Octová	fosforečná
5	5	4	3	3	15	15
4,5	10	5	7	4	15	15
4	-	7	12	4	15	15
3,5	16	7	19	7	15	15
3	15	10	20	10	15	15
2,6	-	13	20	17	15	15
2	16	14	21	20	15	15
1,4	15	14	20	20	15	15
1	15	13	20	20	15	15

Graficky jsou výsledky s kyselinou octovou a fosforečnou znázorněny na obr. 1. Pro větší názornost jsou v tomto případě použity koncentrace aktivního chloru v procentech připraveného množství.

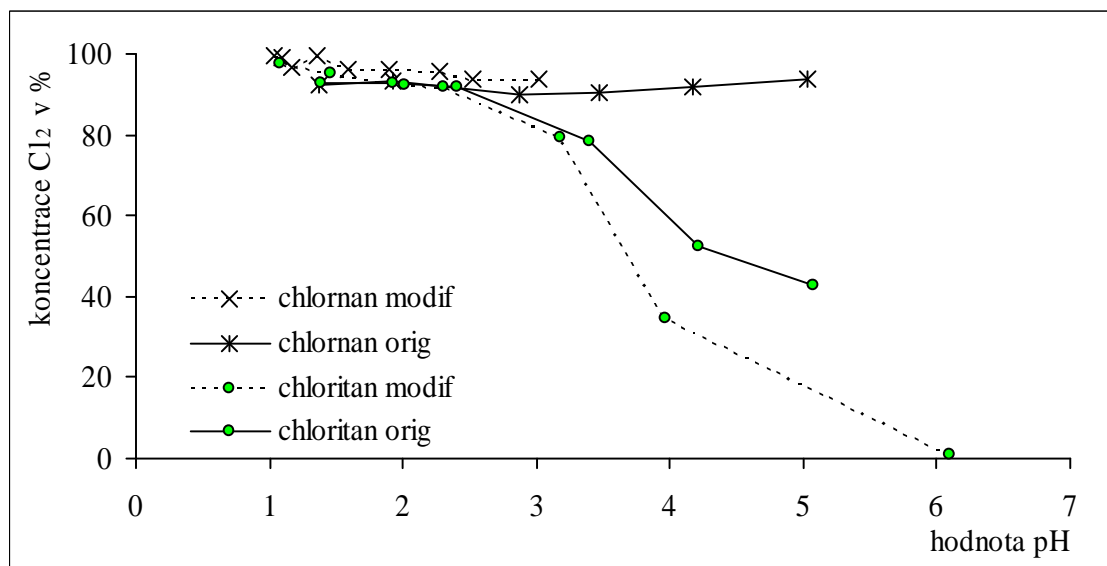


Obr. 1. Závislost výsledku na hodnotě pH s kyselinou octovou a fosforečnou

Z výsledků je patrné rozdílné působení použitých kyselin. Chlornan se v celé testované oblasti hodnot pH stanoví ze 100 % připravené koncentrace. Pro oxid i chloritan je rozhodující dosáhnout hodnotu pH < 3,5 s kyselinou octovou, hodnotu pH < 2,0 s kyselinou fosforečnou a hodnotu pH < 3,0 s kyselinou sírovou. Z naměřených výsledků také vyplývá, že při použití vhodné kyseliny bude výsledek celkového chloru tvořit i koncentrace chloritanů. Kyselina chlorovodíková poskytuje nejméně přesné výsledky a její použití se jeví jako problematické.

Spektrofotometrické stanovení DPD-D

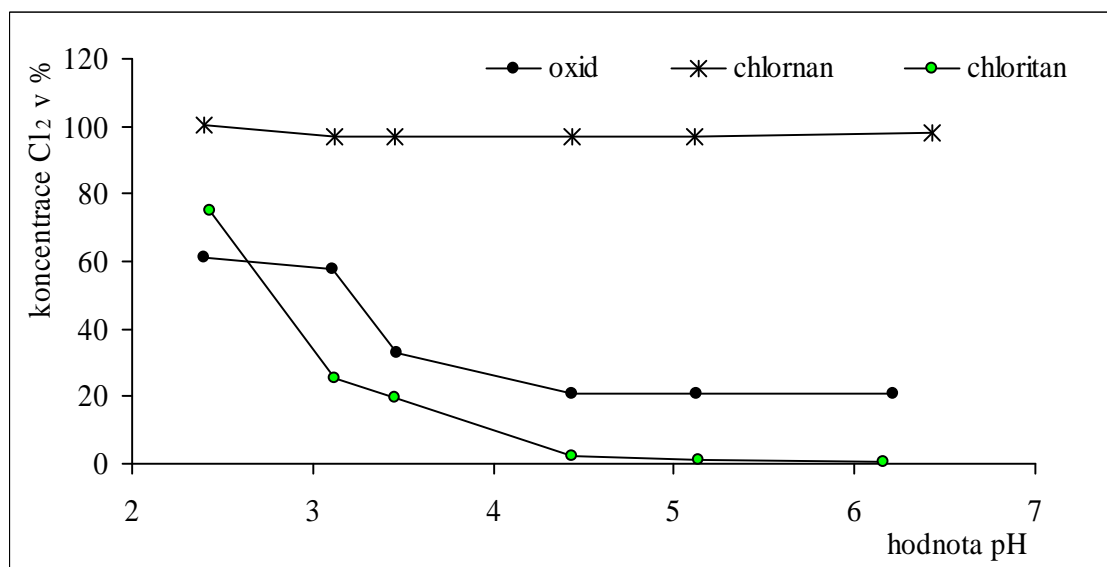
V další etapě experimentů jsme se pokusili otestovat i vlastnosti forem aktivního chloru při okyselení vybarveného vzorku. Jednou z variant postupu s DPD je celkový dostupný chlor DPD-D. Jedná se o podobný princip jako u jodometrického stanovení. Formy aktivního chloru oxidují v kyselém prostředí jodidy na jód. Kroky původního postupu jsou: ke směsi tlumivého roztoku a DPD se přidá vzorek a pevný jodid draselný, okyselení se zajistí přidáním kyseliny sírové a po 5 minutách se vzorek neutralizuje hydrogenuhličitanem. Dodržení tohoto postupu je zajišťuje stabilní hodnotu pH oxidační reakce, dosažení nižší hodnoty pH vyžaduje vysokou koncentraci kyseliny sírové. Normovaný postup jsme pro naše experimenty modifikovali [13]. K demineralizované vodě se přidá kyselina sírová, změří se hodnota pH, přidá se aktivní chlor a pevný jodid, po 5 minutách oxidace se směs neutralizuje na hodnotu pH blízkou 6,5 a přidá se tlumivý roztok a DPD. Výsledky, získané oběma postupy jsou znázorněny na obrázku 2. Průběh závislosti naznačuje, že modifikovaný postup umožňuje řídit oxidační reakci a poskytuje možnost testovat další formy aktivního chloru a činidel. Po okyselení pod hodnotu pH 2 bude výsledek odpovídat součtu koncentrací chlornanu, oxidu chloričitého a chloritanů.



Obr. 2. Původní a modifikovaný postup DPD-D pro chlornan a chloritan

Stanovení oxidu chloričitého DPD-G

Testovali jsme také vliv hodnoty pH a přítomnost jodidů na stanovení DPD-G, kdy se inaktivací glycinem stanovuje pouze 1/5 oxidu chloričitého jako volný chlor. Výsledky pro kyselou oblast hodnot pH a přidavek jodidů jsou znázorněny na obrázku 3. Pro hodnoty pH 4,5 až 6,5 se oxyselením vzorku se stanoví 1/5 oxidu chloričitého a chloritan nestanoví. Pro nejnižší hodnotu pH = 2,4 se stanoví více než polovina oxidu chloričitého a téměř 3/4 koncentrace chloritanu. Přídavek jodidu se významně projeví v přítomnosti chlornanu. Jodid reaguje s chlornanem, a na vzniknutý jód se inaktivace glycinem nevztahuje. V celém testovaném rozmezí hodnot pH se chlornan v přítomnosti jodidů stanoví.



Obr. 3. Vliv jodidů a hodnoty pH na stanovení oxidu chloričitého

ZÁVĚR

1. Hodnota pH v jodometrickém stanovení je určujícím faktorem, který rozhoduje o formách aktivního chloru, které se stanoví. Pro všechny testované kyseliny se, při dosažení limitní hodnoty pH, ve výsledku celkového chloru kromě chlornanu a oxidu chloričitého vyskytuje i chloritan.
2. Celkový aktivní chlor jako výsledek stanovení, získaný předepsaným postupem, má opodstatnění pouze v systému chlornanovém. Celkový chlor s DPD-C poskytuje výsledky s obsahem 1/5 oxidu a celého chlornanu. V této podobě je výsledek nepoužitelný.
3. Celkový dostupný chlor DPD-D, při dosažení hodnoty pH < 2, odpovídá koncentraci chlornanu, oxidu chloričitého a chloritanů. V nízkých koncentracích aktivního chloru lze toto stanovení použít ve smyslu jodometrického stanovení.
4. Stanovení DPD-G je rušeno přítomností jodidů. V kyselé oblasti zvyšuje výtěžnost pro oxid chloričitý a chloritany. V celém testovaném rozmezí hodnot pH se stanoví chlornan, je-li přítomný.

PODĚKOVÁNÍ

Poznatky byly získány v rámci výzkumného úkolu MŠMT ČR č.: MSM6046137308.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] VYHLÁŠKA č.252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů.
- [2] PITTEK P. (1999): Hydrochemie. VŠCHT Praha.
- [3] ČSN ISO 7393-1 Jakost vod (2000): Stanovení volného a celkového chloru. Odměrná metoda s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem. Praha.
- [4] ČSN ISO 7393-2 Jakost vod (2000): Stanovení volného a celkového chloru. Kolorimetrická metoda s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem pro běžnou kontrolu. Praha.
- [5] ČSN ISO 7393-3 Jakost vod (2000): Jodometrické stanovení celkového chloru. Praha.
- [6] HORÁKOVÁ M. a kol. (2000): Analytika vody. Vydavatelství VŠCHT, Praha.
- [7] HORÁKOVÁ M., LISCHKE P., GRÜNWARD A. (1989): Chemické a fyzikální metody analýzy vod. SNTL Praha.
- [8] ČSN 83 0520 (1982): Fyzikálně chemický rozbor vody. Část 17. Stanovení chloru.
- [9] WWW.CLO2.COM (4.11.2004)
- [10] STANDARD METHODS for EXAMINATION of WATER and WASTEWATER. 20th Edition (1998). American Public Health Association, Washington.
- [11] KOLLEROVÁ L. SMRČKOVÁ Š. (2006): Celkový aktivní chlor v systému s oxidem chloričitým. Sborník konference „Pitná voda“, Tábor.
- [12] SCHWARZ M. (2008): Problematika stanovení forem aktivního chloru. Diplomová práce v tisku. VŠCHT Praha.
- [13] KULOVANÁ P. (2007): Modifikace stanovení celkového chloru v systému s oxidem chloričitým. Diplomová práce. VŠCHT Praha.