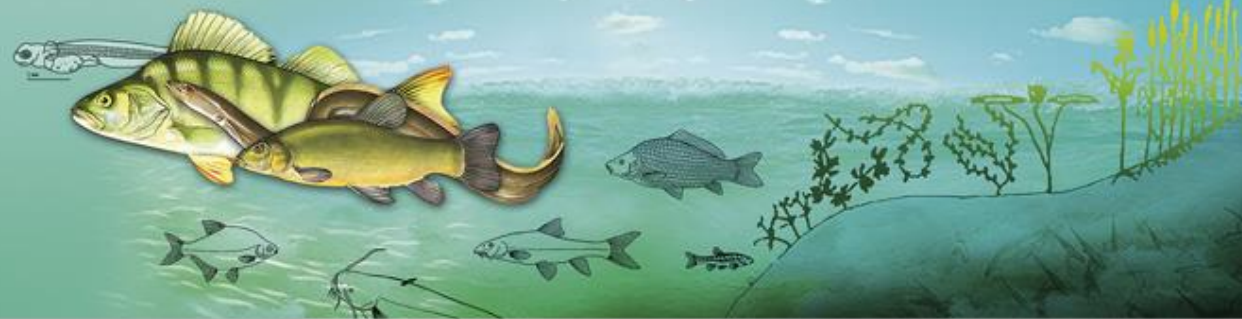




Fakulta rybnářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

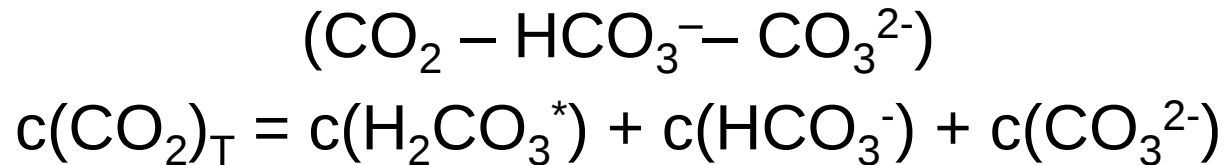
Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

Oxid uhličitý a jeho iontové formy



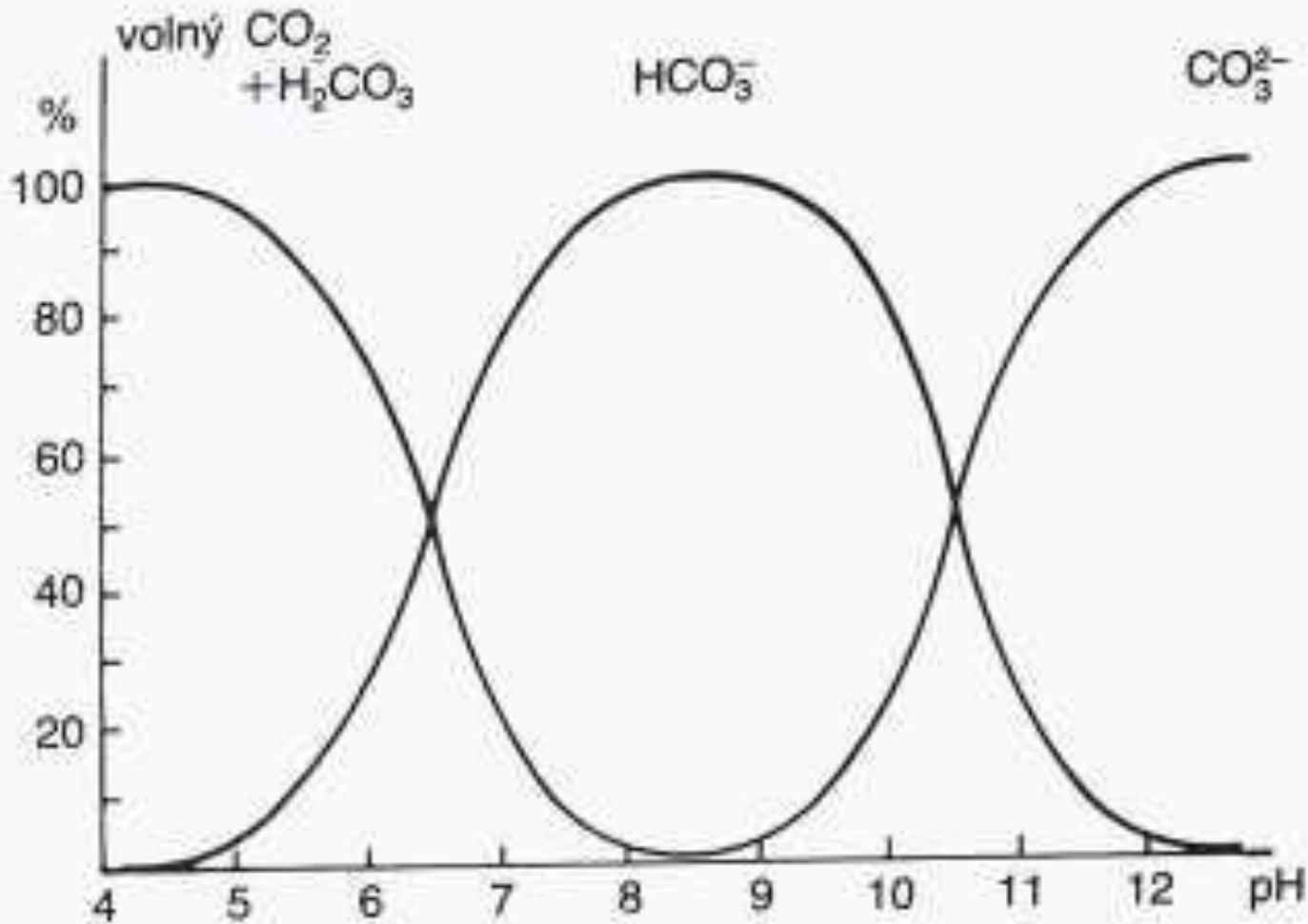
Oxid uhličitý a jeho iontové formy

- Nejdůležitějším protolytickým systémem v přírodních a užitkových vodách je **uhličitanový systém**

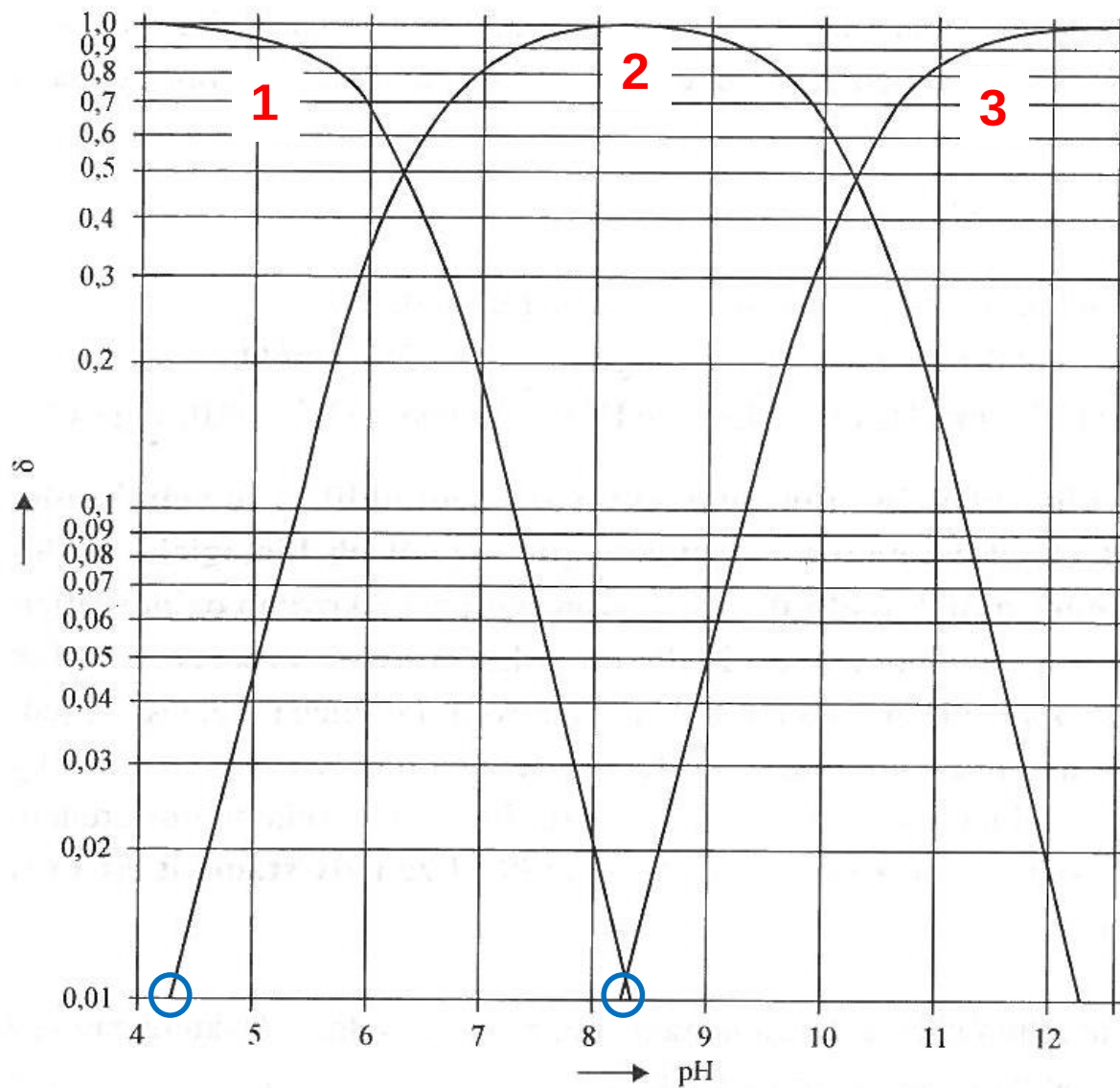


- Významně ovlivňuje složení a vlastnosti vod (hodnotu pH, neutralizační a tlumivou kapacitu, agresivitu a inkrustační účinky) a také všechny procesy jejich chemické nebo fyzikálně chemické úpravy (koagulaci, adsorpci, odkyselování, odmanganování, odželezňování, stabilizaci apod.).

Distribuční diagram uhličitanového systému



Distribuční diagram uhličitánového systému



1 – H₂CO₃^{*}
2 – HCO₃⁻
3 – CO₃²⁻

Oxid uhličitý

Oxid uhličitý může být původu

- **Atmosférického** (v neznečištěném vzduchu cca 0,03 obj. % CO₂) – za těchto podmínek se rozpustí v dest. vodě při 25 °C 0,44 mg.l⁻¹
- **Biogenního** (v půdní atmosféře – aerobním a anaerobním rozkladem organických látek přítomných ve vodách i půdě)
- **Hlubinného** (pochází z magmatu nebo se tvoří termickým rozkladem uhličitánových minerálů, rozkladem kyselými vodami vznikajícími při oxidaci sulfidických rud)
 - Díky hlubinnému rozkladu je v **podzemní (půdní) atmosféře i více než 100 krát vyšší koncentrace CO₂ než v atmosféře.**

Oxid uhličitý

- Velmi dobře se rozpouští ve vodě
- Příznivě ovlivňuje chuť vody
- Vyšší koncentrace působí agresivně na kovy a stavební materiály – rozpouštění – zhoršování kvality vody
- Na **ryby** působí negativně jeho vysoké koncentrace (způsobuje **acidózu**) i jeho velmi nízké koncentrace (způsobuje **alkalózu**). **Optimum** pro ryby je **1 – 20 mg.l⁻¹**. Citlivá jsou zejména **raná vývojová stadia ryb**, která dýchají povrchem těla a nejsou schopna regulovat pH vnitřního prostředí.
- Voda, která je dopravována litinovým nebo betonovým potrubím by neměla mít koncentraci CO₂ vyšší než 4,8 mg.l⁻¹.

Oxid uhličitý

- Analyticky zjistitelný je ve vodách s pH do 8,3
- V povrchových vodách – obvykle desetiny až jednotky mg.l^{-1} , výjimečně 10 mg.l^{-1}
- Jeho koncentrace klesá při fotosyntetické asimilaci zelených organismů (proto ve stojatých vodách dochází v povrchových prosvětlených vrstvách k jeho odčerpání), naopak v hloubkách bývá jeho koncentrace vysoká – 20 až 30 mg.l^{-1} .
- V podzemních vodách prostých – koncentrace v jednotkách až desítkách mg.l^{-1}
- V podzemních vodách minerálních - desítky až několik tisíc mg.l^{-1} ; minerální vody obsahující $1\,000 \text{ mg.l}^{-1}$ a více CO_2 = kyselky

Hydrogenuhlíčitany

- Vznikají při chemickém zvětrávání hlinitokřemičitanů působením CO_2 a vody a reakcí mezi uhličitanyovými minerály.
- Někdy se dávkuje do vody jako NaHCO_3 pro její stabilizaci.
- Vznikají při chemickém odkyselování (odstraňování volného CO_2 dávkováním vápna nebo filtrací přes CaCO_3)

Hydrogenuhlíčitany

- Jsou běžnou makrokomponentou přírodních i užitkových vod, u málo mineralizovaných vod převládají nad ostatními anionty (hydrogenuhlíčitanové vody)
- Ve více mineralizovaných vodách mohou vytvářet asociáty, které mají odlišné vlastnosti od jednoduchých iontů a mohou ovlivňovat rozpustnost málo rozpustných uhličitánů kovů a tím i vylučování ochranných vrstev v ocelovém nebo litinovém potrubí.
- V atmosférických vodách nedominují a při poklesu pH pod 5 je jejich zastoupení zanedbatelné.

Hydrogenuhličitany

- Příznivě ovlivňují chuť vody a ovlivňují inkrustující i agresivní účinky vody – jejich přítomnost je ve vodě žádoucí (doporučená hodnota vyjádřena jako $\text{KNK}_{4,5}$ je $0,8 \text{ mmol.l}^{-1}$).
- Při zahřívání vody dochází k postupnému rozkladu hydrogenuhličitanů – z vody uniká oxid uhličitý a současně se vylučují nerozpustné uhličitaný a snižuje se koncentrace hydrogenuhličitanů:



(na této reakci založeno odstraňování Ca z vody a odstraňování hydrogenuhličitanů)

Uhličitany

- V **přírodních vodách** se vyskytují ve vyšších koncentracích jen **zřídka** (jsou odstraňovány srážením málo rozpustných uhličitánů některých kovů (Ca)), ve vyšších koncentracích se mohou vyskytovat jen při pH nad 8,3 (např. při intenzivní fotosyntetické asimilaci zelených organismů v silně eutrofizovaných vodách (odčerpává se CO₂ a pH vody vzrůstá na 9,5 až 10 i více).
- Ve **vyšších koncentracích** – v OV z textilního průmyslu a zemědělství (v pracích a čisticích prostředcích obsaženo až **15 % Na₂CO₃**)

Uhličitany

- V podzemních a povrchových vodách se vyskytují jen ve velmi malých koncentracích. Titračně stanovitelné jsou ve vodách s pH nad 8,3.
- Ve stojatých eutrofizovaných vodách se při odčerpání CO_2 posouvá rovnováha ve směru tvorby CaCO_3 – avšak ten je ve vodě nerozpustný.
- V analyticky stanovitelném množství jsou uhličitany obsaženy v OV textilního průmyslu a prádeln. Kde hodnoty pH jsou 9 – 10 a hodnoty $\text{KNK}_{8,3}$ někdy přesahují 10 mmol.l^{-1} .

Jak stanovíme koncentraci a výskyt jednotlivých forem oxidu uhličitého ve vodě?

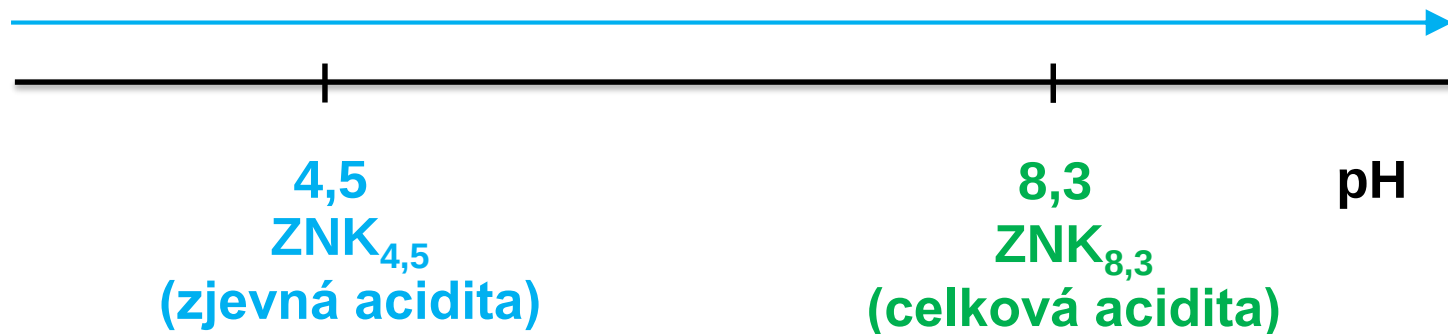
Pomocí hodnot **KNK** a **ZNK** a **pH** vody

Neutralizační kapacita (opakování)

- **KNK** = látkové množství jednosytné kyseliny, které je potřeba přidat ke vzorku vody k dosažení určitého pH (obvykle **8,3** a **4,5**)
- **ZNK** = látkové množství jednosytné zásady, které je potřeba přidat ke vzorku vody k dosažení určitého pH (obvykle **4,5** a **8,3**)

Pro vodu s hodnotou $\text{pH} < 4,5$ (přichází v úvahu pouze u vod s přítomností silných kyselin):

- Při takových hodnotách pH může být CO_2 přítomen pouze ve formě H_2CO_3^*
- Titrace vzorku NaOH do pH 4,5 (stanovení $\text{ZNK}_{4,5}$):



- Při stanovení $\text{ZNK}_{4,5}$ (titraci do pH 4,5) probíhá reakce:
$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$$

Pro vodu s hodnotou **pH < 4,5**

- Spotřeba zásady odpovídá látkovému množství přítomných volných vodíkových kationtů v roztoku.

$$\underline{c(\text{H}^+) = \text{ZNK}_{4,5} [\text{mmol.l}^{-1}]}$$

- Pokud titrace probíhá až do pH 8,3, proběhnou další reakce.



$$\underline{c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = \text{ZNK}_{8,3} [\text{mmol.l}^{-1}]}$$

Voda s hodnotou pH 4,5 – 8,3

- Při hodnotách pH v rozmezí 4,5 – 8,3 (9,5) lze zanedbat koncentrace $c(\text{H}^+)$ a $c(\text{OH}^-)$
- Titrace vzorku NaOH do pH 8,3 (stanovení $\text{ZNK}_{8,3}$):
za předpokladu, že ve vzorku převažuje uhličitanový systém, probíhá reakce:



- Zjištěná hodnota $\text{ZNK}_{8,3}$ odpovídá koncentraci H_2CO_3^* [mmol.l⁻¹]:

$$\underline{c(\text{H}_2\text{CO}_3^*)} = \underline{\text{ZNK}_{8,3}} [\text{mmol.l}^{-1}]$$

Voda s hodnotou pH 4,5 – 8,3

- Při hodnotách pH v rozmezí 4,5 – 8,3 (9,5) lze zanedbat koncentrace $c(\text{H}^+)$ a $c(\text{OH}^-)$
- Nevyskytují se CO_3^{2-}
- Vyskytují se HCO_3^- a H_2CO_3^*
- Titrace vzorku HCl do pH 4,5 (stanovení $\text{KNK}_{4,5}$):



- Zjištěná hodnota $\text{KNK}_{4,5}$ odpovídá koncentraci HCO_3^- [mmol.l^{-1}]:

$$\underline{c(\text{HCO}_3^-)} = \underline{\text{KNK}_{4,5}} [\text{mmol.l}^{-1}]$$

Voda s hodnotou $\text{pH} > 8,3$

1) Při takových hodnotách pH může být CO_2 přítomen pouze ve formě

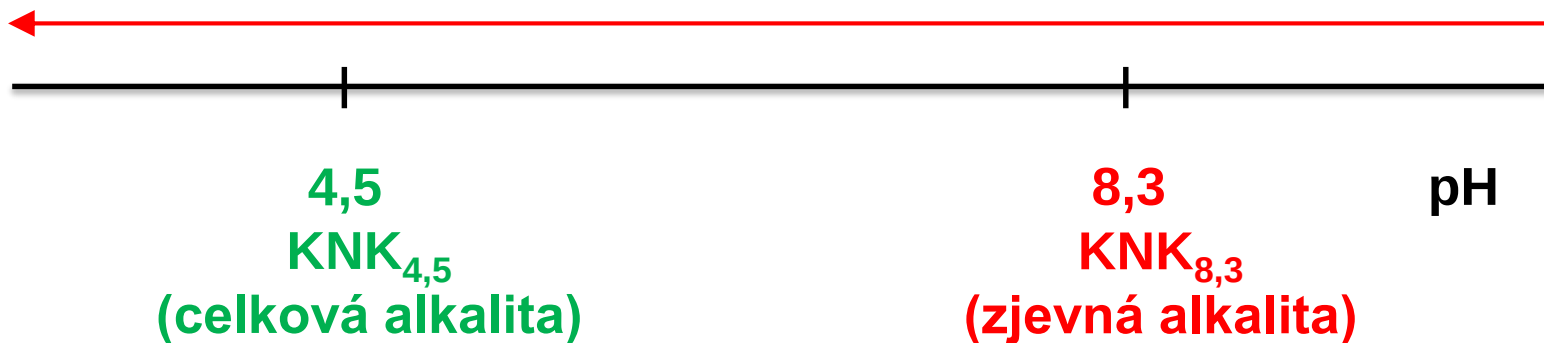


2) Ve vodě mohou být přítomny OH^- ionty, ale v tom případě zde nemohou být současně přítomny HCO_3^- ionty

přítomnost OH^- se detekuje na základě znalosti a porovnání hodnot $\text{KNK}_{4,5}$ a $\text{KNK}_{8,3}$

Pro vodu s hodnotou **pH > 8,3**

- *Titrace vzorku HCl*



- Při titraci do **pH 8,3** (stanovení **KNK_{8,3}**) probíhají reakce:



- Při titraci vzorku až do **pH 4,5** (stanovení **KNK_{4,5}**) proběhnou výše uvedené reakce a následně ještě reakce:



Přítomnost OH^- se detekuje na základě znalosti a porovnání hodnot $\text{KNK}_{4,5}$ a $\text{KNK}_{8,3}$:

1) $\text{KNK}_{4,5} < 2 \text{KNK}_{8,3}$

vzorek obsahuje **uhličitany (CO_3^{2-})** a **hydroxidové ionty (OH^-)**

2) $\text{KNK}_{4,5} > 2 \text{KNK}_{8,3}$

vzorek obsahuje **uhličitany (CO_3^{2-})** a **hydrogenuhličitany (HCO_3^{2-})**

3) $\text{KNK}_{4,5} = \text{KNK}_{8,3}$

vzorek obsahuje pouze **hydroxidové ionty (OH^-)**

Varianta 1 (ve vodě jsou i OH⁻)

reakce při titraci:

- $\text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HCO}_3^-$
- $\text{KNK}_{8,3} = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$
- $\text{KNK}_{4,5} = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

po odečtení rovnic:

- $c(\text{CO}_3^{2-}) [\text{mmol.l}^{-1}] = \text{KNK}_{4,5} - \text{KNK}_{8,3}$
- $c(\text{OH}^-) [\text{mmol.l}^{-1}] = 2\text{KNK}_{8,3} - \text{KNK}_{4,5}$

$\text{KNK}_{4,5} = 2 \text{KNK}_{8,3} \Rightarrow$ ve vodě přítomny pouze CO_3^{2-}

Varianta 2 (ve vodě nejsou OH⁻)

reakce při titraci:

- $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
- $\text{KNK}_{8,3} = c(\text{CO}_3^{2-})$
- $\text{KNK}_{4,5} = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$

po odečtení rovnic:

- $c(\text{HCO}_3^-) [\text{mmol.l}^{-1}] = \text{KNK}_{4,5} - 2 \text{KNK}_{8,3}$
- $c(\text{CO}_3^{2-}) [\text{mmol.l}^{-1}] = \text{KNK}_{8,3}$

Výpočet koncentrací hydrogenuhličitánů a hydroxidových iontů v organicky nezatížených vodách s převažujícím hydrogenuhličitanovým systémem

Vztah mezi $\text{KNK}_{8,3}$ a $\text{KNK}_{4,5}$	$c(\text{HCO}_3^-)$	$c(\text{CO}_3^{2-})$	$c(\text{OH}^-)$
$\text{KNK}_{8,3} = 0$	$\text{KNK}_{4,5}$	0	0
$\text{KNK}_{4,5} = 2 \text{KNK}_{8,3}$	0	$\text{KNK}_{8,3}$	0
$\text{KNK}_{4,5} = \text{KNK}_{8,3}$	0	0	$\text{KNK}_{8,3}$
$\text{KNK}_{4,5} > 2 \text{KNK}_{8,3}$	$\text{KNK}_{4,5} - 2 \text{KNK}_{8,3}$	$\text{KNK}_{8,3}$	0
$\text{KNK}_{4,5} < 2 \text{KNK}_{8,3}$	0	$\text{KNK}_{4,5} - \text{KNK}_{8,3}$	$2 \text{KNK}_{8,3} - \text{KNK}_{4,5}$

Otázky

1. Uved'te formy výskytu oxidu uhličitého ve vodě, které jeho formy dominují při pH cca 4,5, při pH v rozmezí 4,5 až 8,3 a které při pH > 8,3? (formy uved'te slovně i chemickými vzorci včetně náboje)
2. Co vyjadřují hodnoty ZNK a KNK, jak se stanovují, v jakých jednotkách se vyjadřují. Přiřad'te správné označení k názvům celková alkalita, celková acidita, zjevná alkalita, zjevná acidita
3. Jaké hodnoty ZNK,KNK můžete stanovit u vody, která má hodnotu pH 3,5, 7,2, 9,3?
4. Zdroje a původ oxidu uhličitého ve vodě.
5. Které vody označujeme jako kyselky?
6. Z jakého důvodu je limitována koncentrace CO_2 ve vodě, která je dopravována betonovým nebo litinovým potrubím, uved'te též výši limitu.
7. Při jakých hodnotách pH vody dominují ve vodě hydrogenuhličitany, normální uhličitany, volný oxid uhličitý?
8. Jakým způsobem je možné ve vodě snížit koncentraci hydrogenuhličitanů? (Uved'te rovnici)
9. Jaká je optimální koncentrace oxidu uhličitého pro chov ryb? (Jaké nebezpečí hrozí rybám při nedostatku/nadbytku oxidu uhličitého ve vodě, jaká stadia ryb jsou tímto faktorem nejvíce ohrožena a proč?)