



Měření fyzikálně-chemických parametrů vody

G6141 Environmentální geologie
laboratorní cvičení

Osnova

- pH
- Eh
- elektrická vodivost (el. konduktivita)
- teplota
- způsob měření
- laboratorní úkol (protokol)

pH

- aktivita H^+ (zjednodušeně molární koncentrace)
- záporný dekadický logaritmus aktivity (koncentrace) H^+ iontů v roztoku

$$pH = -\log [H^+]$$

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

- **pH=4**

$$[H^+] = 10^{-4} \text{ a } [OH^-] = 10^{-10}$$

- základní rovnice – autoprotolýza vody



roztok (při 25 °C)

kyselý $pH < 7$ $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$

neutrální $pH = 7$ $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

zásaditý $pH > 7$ $[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$



pH v životním prostředí



důlní vody dolu Richmond, Iron Mountain, California (VMS)

pH -3,5 !!!



jezero Natron, Tanzánie, Afrika

pH 12,5!!!

Oxidačně-redukční potenciál E_h (mV)

- aktivita e^-

Nernstova rovnice

$$pe = -\log a_e$$

$$pe = \frac{F}{2,303RT} Eh$$

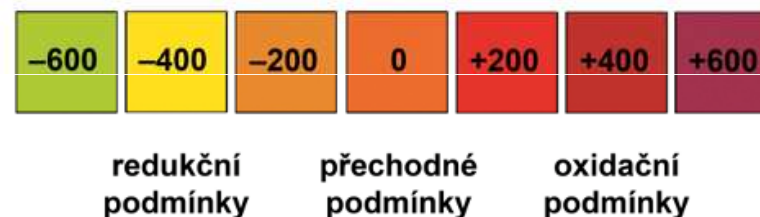
$$Eh = Eh^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$$pe = pe^0 + \frac{1}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

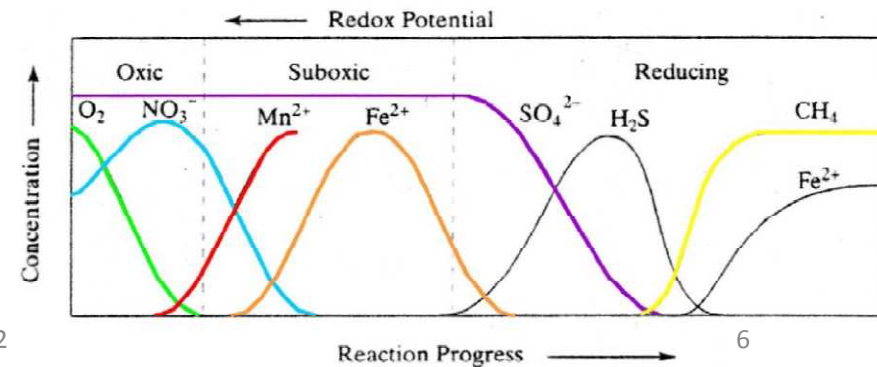
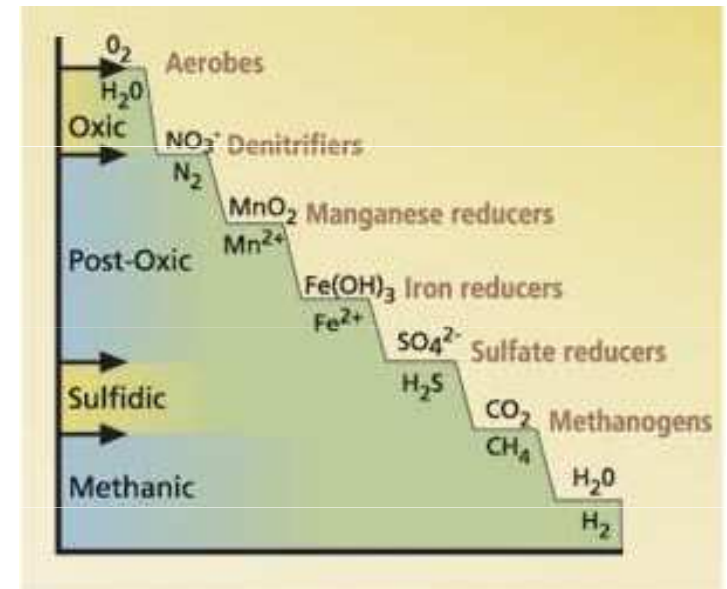
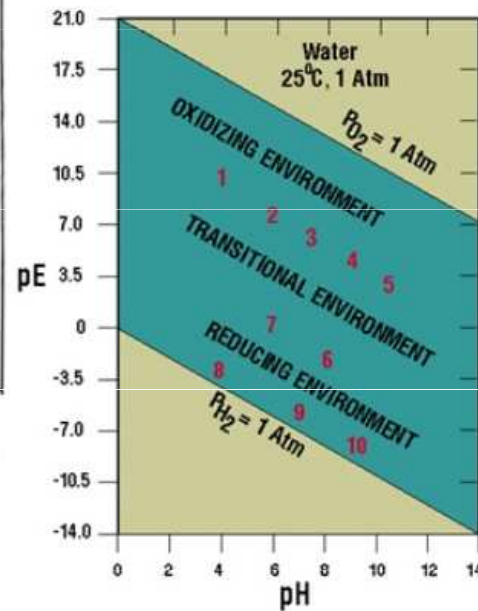
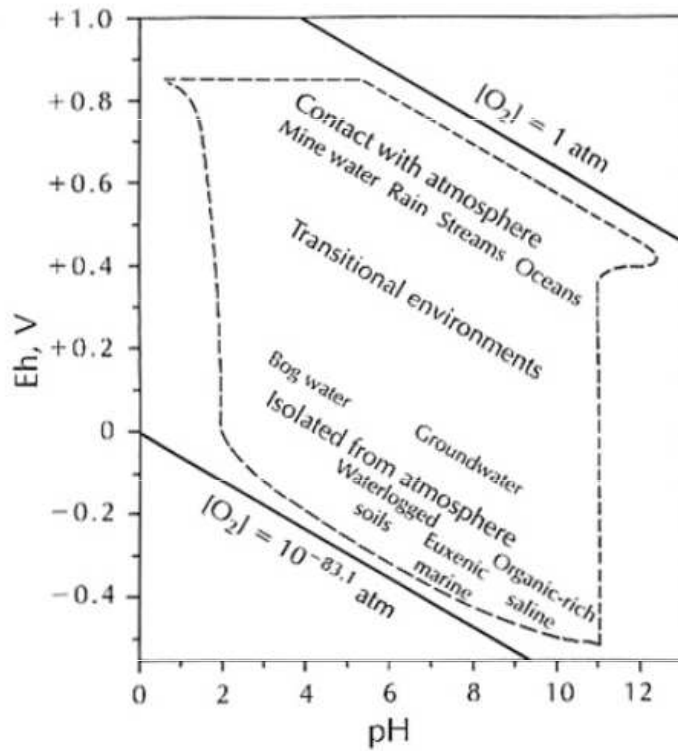
E – elektrodotový potenciál elektrody
E⁰ – standardní elektrodotový potenciál
R – universální plynová konstanta (8,314 J/K/mol)
T – absolutní teplota
v – počet vyměněných elektronů
F – Faradayova konstanta (96485 C/mol)
a – aktivita oxidované nebo redukované formy

- nízké hodnoty E_h = vysoká aktivita e^- → redukční podmínky
- přechodné podmínky → anoxické (bez rozpuštěného kyslíku)
- vysoké hodnoty E_h = nízká aktivita e^- → oxidační podmínky

E_h (mV)



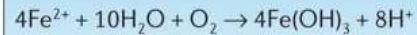
Oxidačně-redukční systém



Redox systém

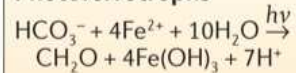
Microbially mediated reactions

Microaerophiles



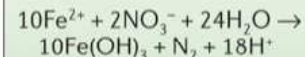
Gallionella spp., *Leptothrix* spp.,
Mariprofundus spp., *Sideroxydans* spp.

Photoferrotrophs



Rhodospseudomonas palustris TIE-1,
Rhodobacter sp. SW2,
Chlorobium ferrooxidans KoFox,
Thiodictyon sp. F4

NO₃⁻-reducing Fe(II) oxidizers



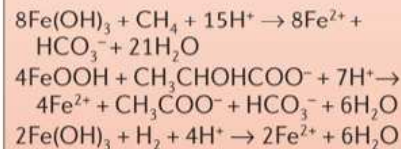
Acidovorax spp., KS, 2002,
Thiobacillus denitrificans

Fe-ammox



Acidimicrobiaceae sp. A6

Fe(III)-reducing organic C, CH₄ and/or H₂ oxidizers



Geobacter spp., *Shewanella* spp.,
Albidoferax ferrireducens, *Geothrix* spp.,
'*Candidatus Methanoperedens nitroreducens*',
'*Candidatus Methanoperedens ferrireducens*'

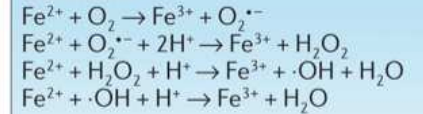
Pyrite formation



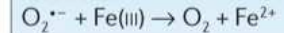
Chemically mediated reactions

ROS

Oxidation

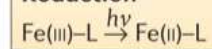


Reduction



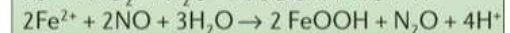
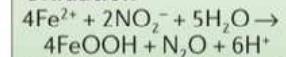
Light reactions

Reduction



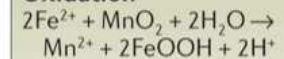
Nitrogen species

Oxidation



Manganese

Oxidation



HumS

Reduction

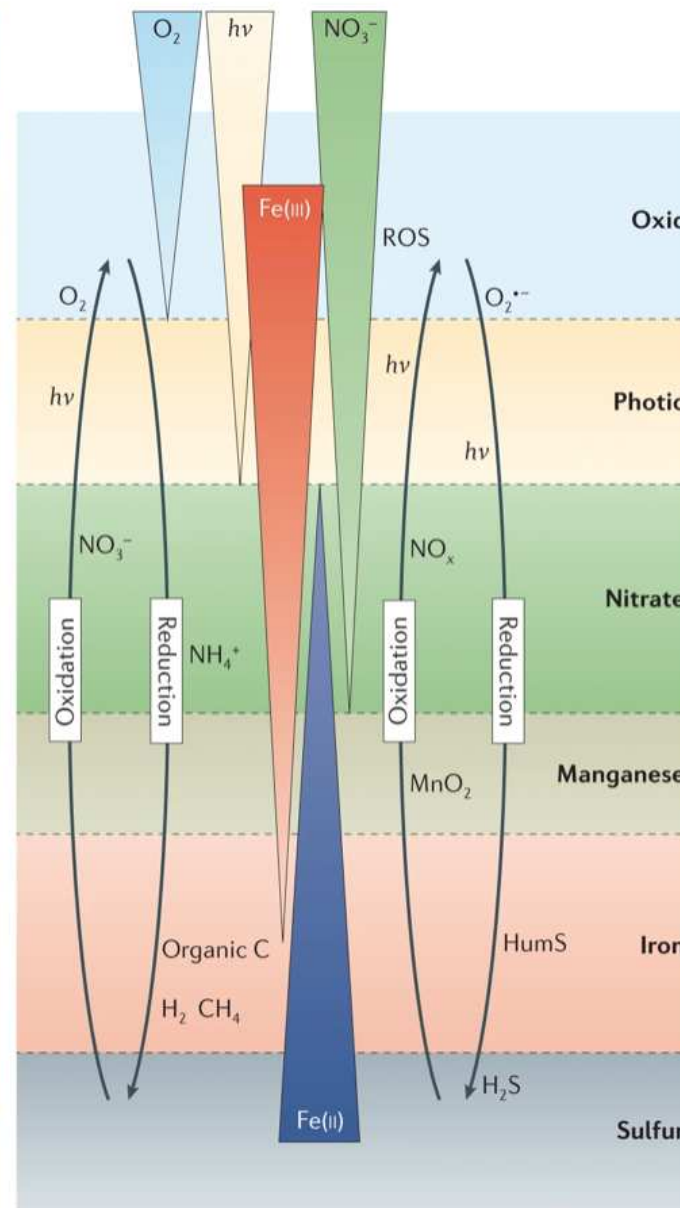
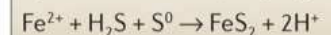


Sulfur species

Reduction



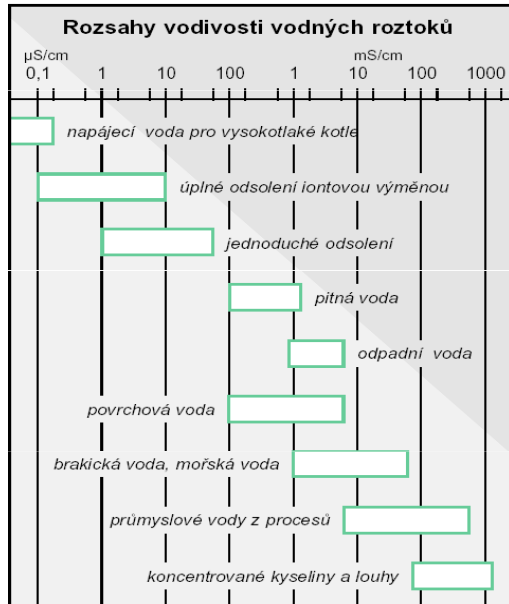
Pyrite formation (via polysulfide)



konduktivita κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$, mS/cm)

- iontově rozpuštěné látky ve vodě
- závisí na koncentraci iontů, jejich náboji, pohyblivosti a na teplotě roztoku
- v geochemii (environmentální geochemii) a hydrogeologii je hojně využívána ke kvalitativnímu zhodnocení množství celkových rozpuštěných látek (**TDS**)
- závislost **TDS** na $\log \gamma$ lze v hrubém přiblížení vyjádřit rovnicí \longrightarrow
- zředěné roztoky**: lineární závislost mezi el. konduktivitou a koncentrací iontů
- teplotní závislost**: s rostoucí teplotou roste konduktivita

$$\text{TDS} = 1.0847 \log \gamma - 0.3627$$



slané technicko-důlní vody v hornoslezské uhelné pánvi



el. konduktivita	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Čistá voda	0,055
Destilovaná voda	0,5–3
Srážky	2–100
Povrchové vody	první stovky
Podzemní vody	stovky
Voda z vodovodu	500–800
Minerální vody	> 1000
Průmyslové vody	> 1000
Mořská voda	55 000

Parametry čisté vody

	pH	Eh (mV)	κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	teplota ($^{\circ}\text{C}$)
čistá voda	6,998	400,4	0,06	25
kont. s atm.	5,656	479,8	0,87	25

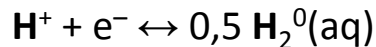
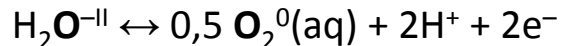


- **autoprotolýza vody**



→ acidobazická reakce → pH

- **oxidační / redukční rozklad vody na kyslík / vodík**

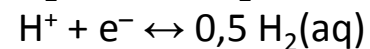
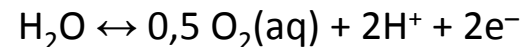


→ oxidačně-redukční reakce → Eh

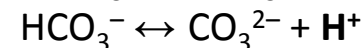
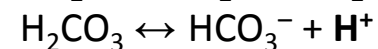
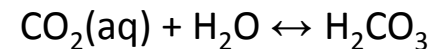
- **disociace molekul vody**

→ přítomnost ionů v roztoku H^+ , OH^-

→ elektrická konduktivita → κ



- **rozpuštění CO_2 ve vodě → vznik H_2CO_3 → protolýza**



el. kond.

→ **pokles pH, zvýšení**

Měření fyzikálně – chemických parametrů

o reálné naměřené hodnoty neodpovídají modelovým

o ve zředěných roztocích – nízká koncentrace ionů, které vedou proud

o samotné měření ovlivňuje

➤ aktivitu protonů i elektronů

➤ reakce uvnitř systému (spotřeba H^+ a e^- při měření, sorpce na povrch elektrod, iontová výměna na elektrodách, ...)

o oxidačně-redukční reakce probíhají pomalu – ustalování potenciálu – dosažení rovnovážného stavu trvá dlouho

o měření ovlivňuje řada faktorů: procesy jsou většinou nevratné, současně probíhá několik reakcí, rychlost reakcí je nízká, mění se koncentrace reagujících složek, mění se pH, ...

o **pozor na interpretaci naměřených dat!!!**

pH

- kombinovaná elektroda – skleněná membrána + platinový drát
- změny koncentrace H^+ na membráně
- měření ovlivněno teplotou
- vnitřní podmínky čidla
 - roztok KCl
- dvoubodová kalibrace
 - 2 pufry
 - pH 4 a 7



ORP/Eh (mV)

- kombinovaná elektroda – v čidle 2 elektrody – měřící a srovnávací
 - měřící: platinová → **nutný přepočet**
 - srovnávací: argentchloridová
- vnitřní podmínky čidla
 - roztok KCl
- **kalibrace**
 - ZoBellův roztok
 - $+229 \pm 5$ mV při 25 °C



konduktivita κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$, mS/cm)

- napěťové, proudové elektrody
- vestavěné teplotní čidlo
- uchovává se na vzduchu
- nepodléhá stárnutí
- čištění: destilovaná voda
- kalibrace
 - roztok 0,01 M KCl
 - závislost na teplotě



Eh: Ag/AgCl → SHE - přepočet

- přepočet naměřeného oxidačně-redukčního potenciálu Ag/AgCl elektrody na Eh standardní vodíkovou elektrodu (SHE)
- ke změřené hodnotě oxidačně-redukčního potenciálu se přičte potenciál elektrody proti standardní vodíkové elektrodě → dle výrobce
- napětí Ag/AgCl elektrody proti standardní vodíkové elektrodě závislé na teplotě

T (°C)	Ag/AgCl
0	224
5	221
10	217
15	214
20	210
25	207
30	203
35	200
40	196
45	192
50	188
55	184
60	180
65	176
70	170

Postup práce při manipulaci WTW 340i / 350i

➤ postup měření

- před měřením je nutno přístroje s elektrodami kalibrovat
- uchovávání elektrod v roztoku 3 M KCl
- nenechat elektrody dlouhodobě nezakryty
- vodivostní cela se může uchovávat na vzduchu
- mezi jednotlivými měřeními elektrody udržovat čisté, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků a ovlivnění měřených hodnot

➤ zásady kalibrace

- dostatečné ponoření elektrody do pufrčního roztoku
- opláchnutí elektrody destilovanou vodou mezi jednotlivými měřeními



Cvičení

- měření pH, Eh, el. kond., teploty
- zpracování naměřených dat
- provedení protokolu

vzorek	pH	Eh (mV) Ag/AgCl	Eh (mV) SHE	el. kond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)
1					
2					
3					
4					
5					