

# Měření fyzikálně-chemických parametrů vody

G6141 Environmentální geologie

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

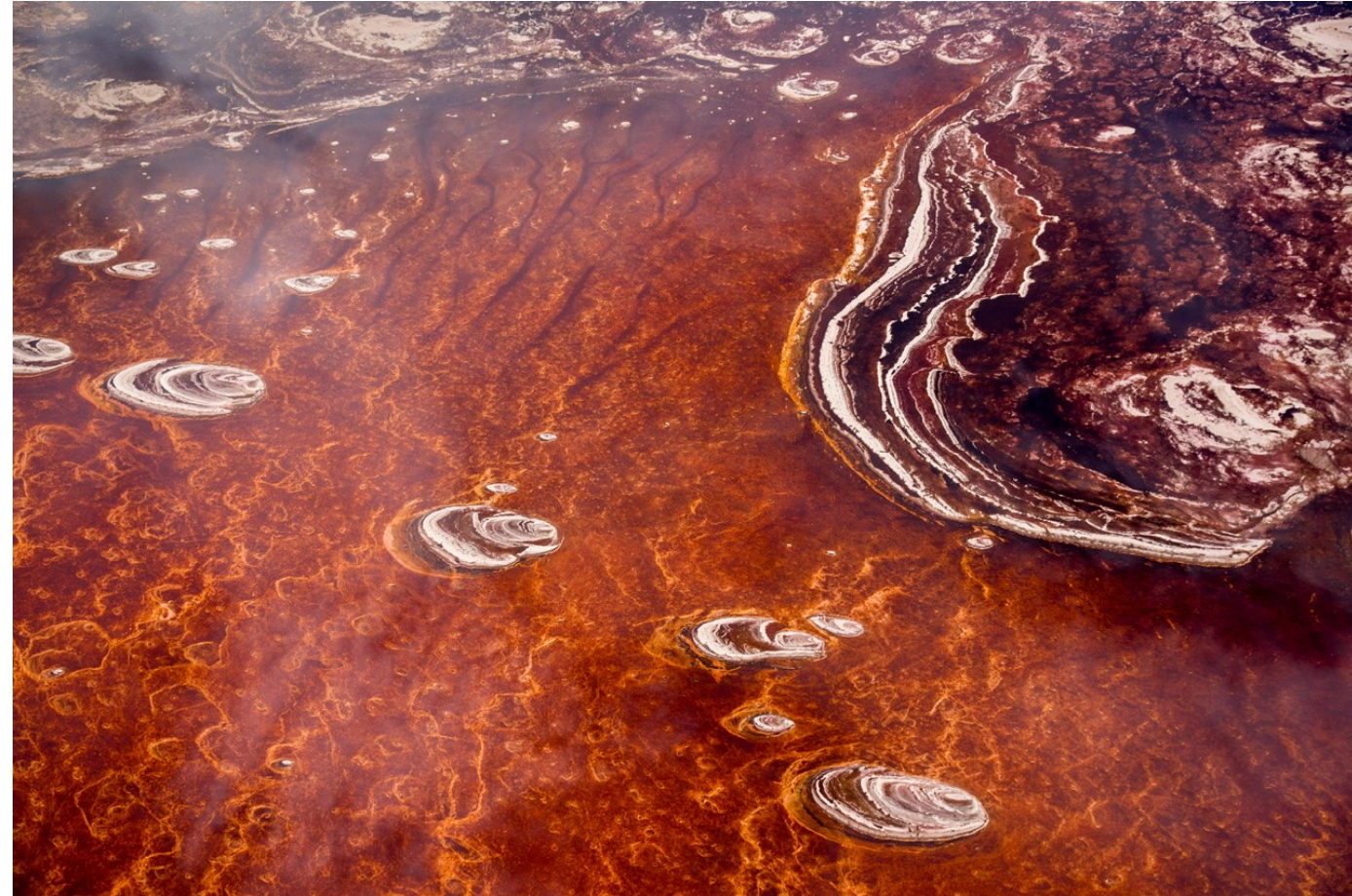


# pH v životním prostředí



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

**pH -3,5 !!!**



jezero Natron, Tanzánie, Afrika

**pH 12,5!!!**

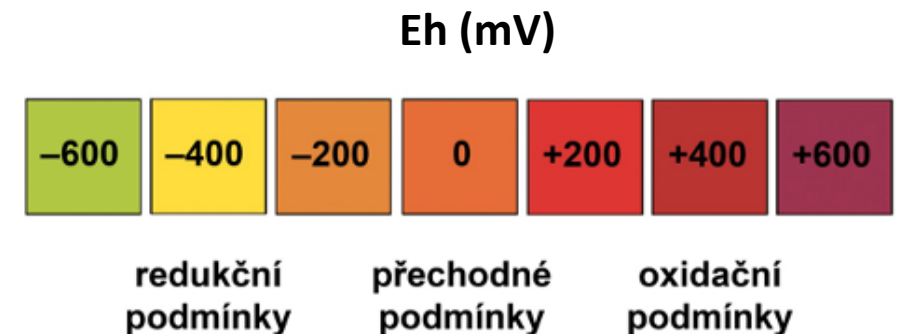
# Oxidačně-redukční potenciál $E_h$ (mV)

- aktivita  $e^-$

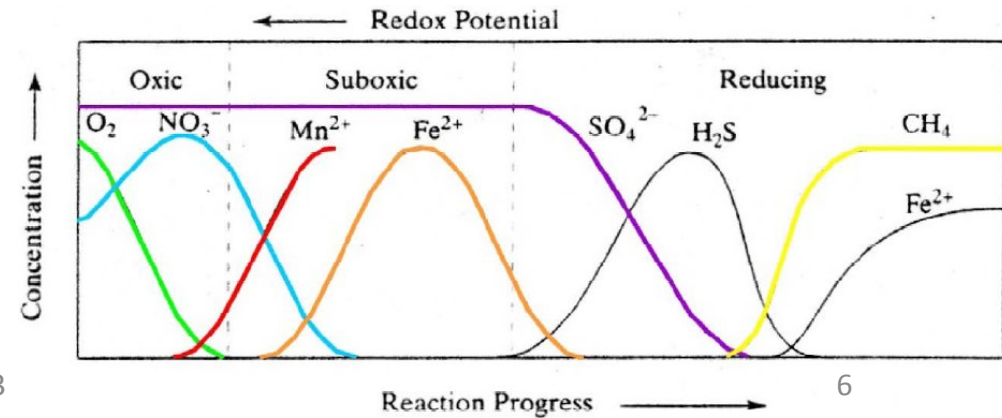
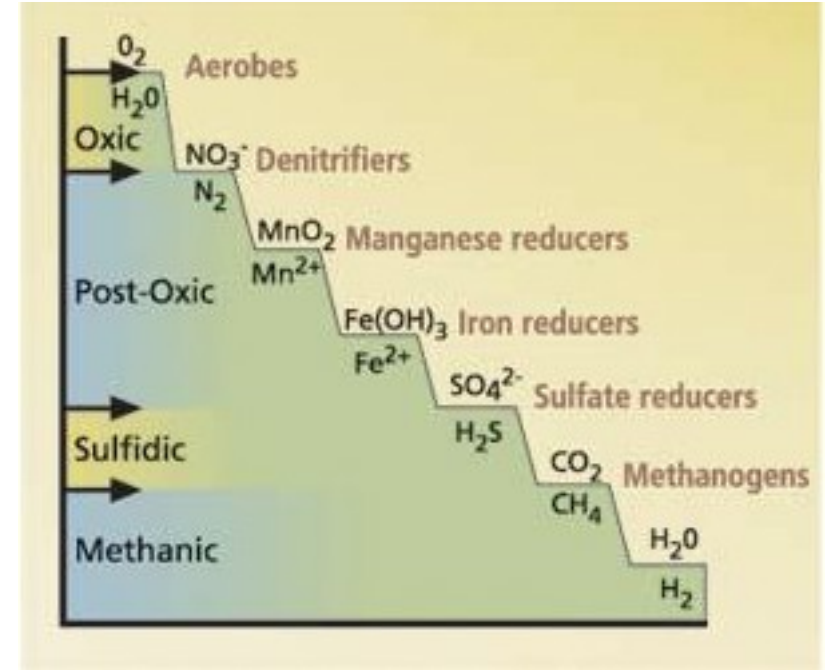
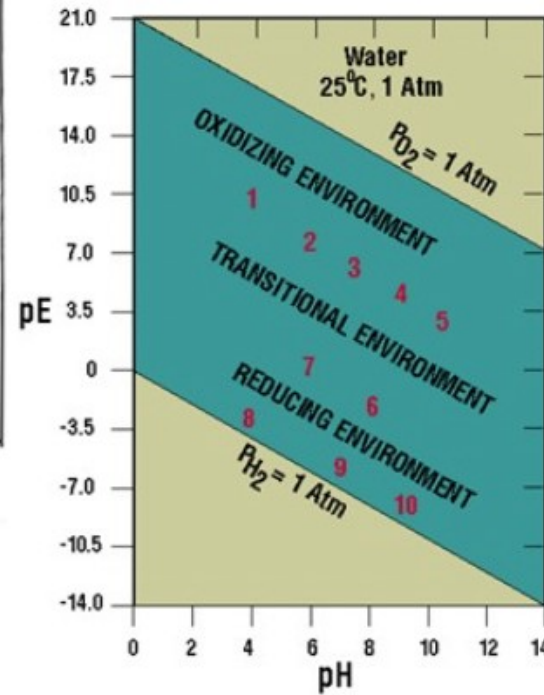
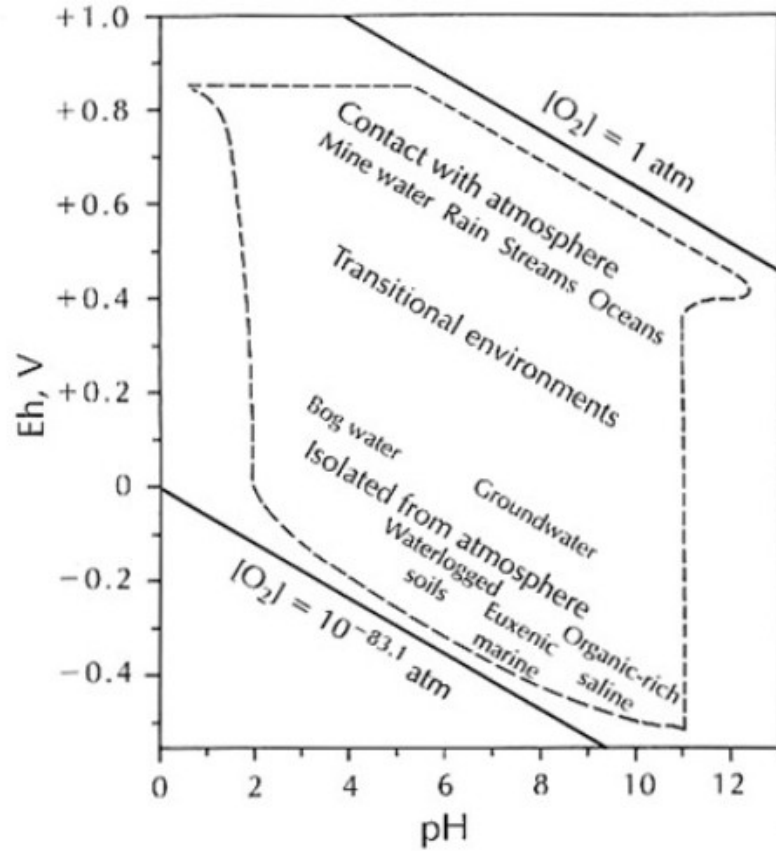
## Nernstova rovnice

$E$  – elektrodový potenciál elektrody  
 $E^0$  – standardní elektrodový potenciál  
 $R$  – universální plynová konstanta (8,314 J/K/mol)  
 $T$  – absolutní teplota  
 $\nu$  – 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



# Oxidačně-redukční systém

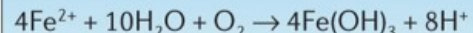


# Redox systém

- mikrobiálně řízené procesy
- nejprve probíhají reakce, které poskytují více energie, pak reakce, při nichž se uvolňuje méně energie

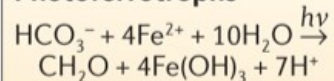
## Microbially mediated reactions

### Microaerophiles



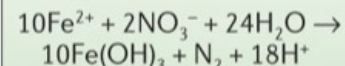
*Gallionella* spp., *Leptothrix* spp.,  
*Mariprofundus* spp., *Sideroxydans* spp.

### Photoferrotrophs



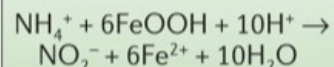
*Rhodospseudomonas palustris* TIE-1,  
*Rhodobacter* sp. SW2,  
*Chlorobium ferrooxidans* KoFox,  
*Thiodictyon* sp. F4

### NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-reducing Fe(II) oxidizers



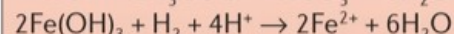
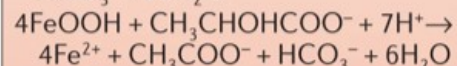
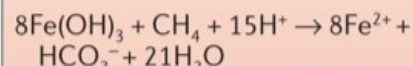
*Acidovorax* spp., KS, 2002,  
*Thiobacillus denitrificans*

### Fe-ammo



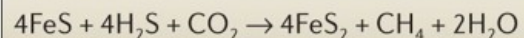
*Acidimicrobiaceae* sp. A6

### Fe(III)-reducing organic C, CH<sub>4</sub> and/or H<sub>2</sub> oxidizers



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

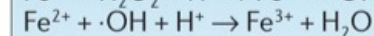
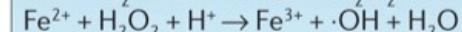
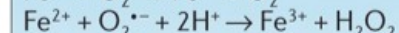
### Pyrite formation



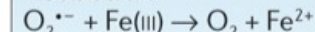
## Chemically mediated reactions

### ROS

#### Oxidation

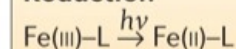


#### Reduction



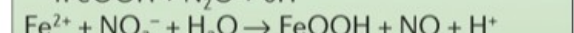
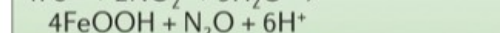
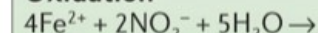
### Light reactions

#### Reduction



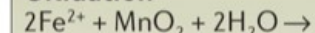
### Nitrogen species

#### Oxidation



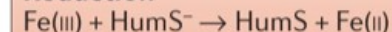
### Manganese

#### Oxidation



### HumS

#### Reduction

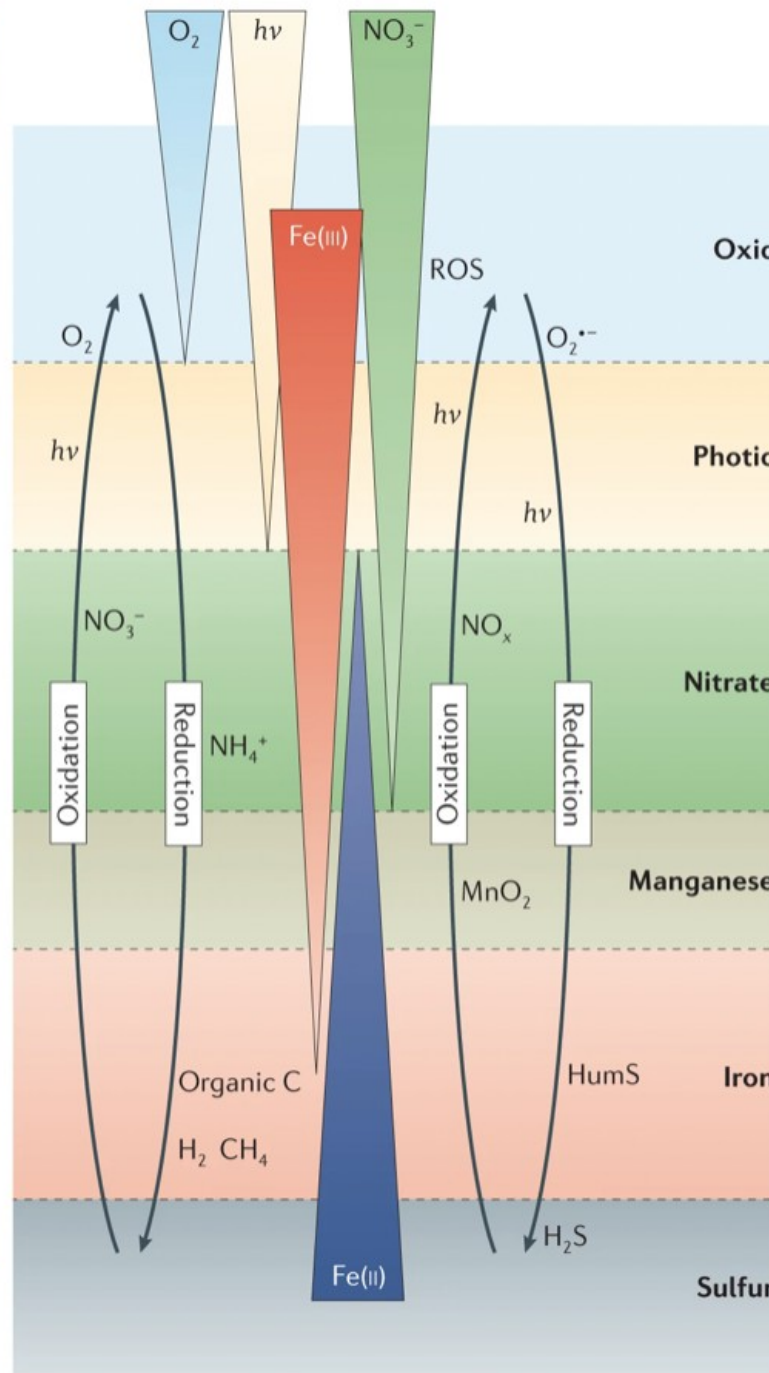
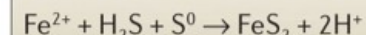


### Sulfur species

#### Reduction



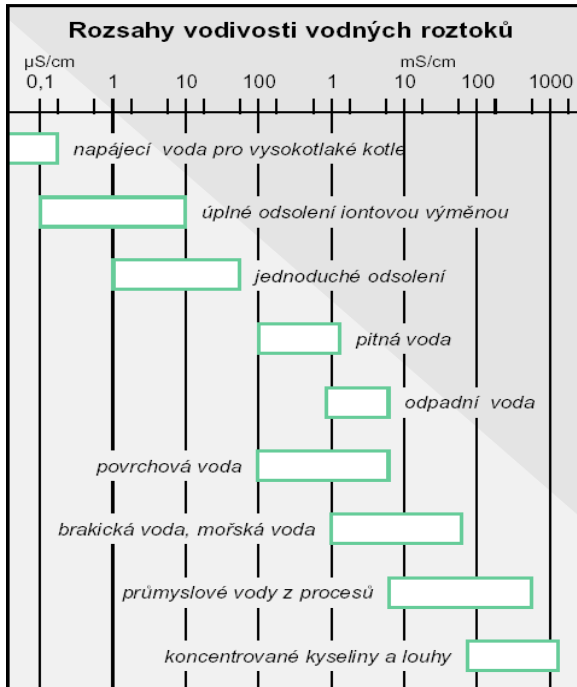
### Pyrite formation (via polysulfide)



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

- $\rightarrow$  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  $\rightarrow$
- **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

Na-Cl

Ca-SO<sub>4</sub>

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

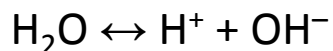


# Parametry čisté vody

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

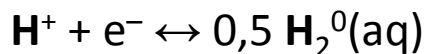
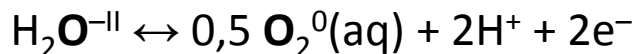


- **autoprotolýza vody**



→ acidobazická reakce → pH

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

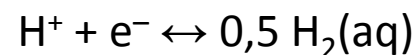
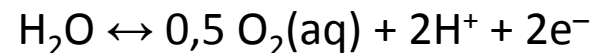


→ oxidačně-redukční reakce → Eh

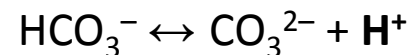
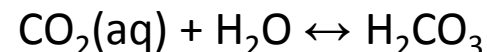
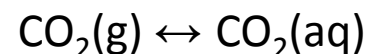
- **disociace molekul vody**

→ přítomnost ionů v roztoku  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$

→ elektrická konduktivita →  $\kappa$



- **rozpuštění  $\text{CO}_2$  ve vodě → vznik  $\text{H}_2\text{CO}_3$  → protolýza**



el. kond.

→ **pokles pH, zvýšení**

# Měření fyzikálně – chemických parametrů

- reálné naměřené hodnoty neodpovídají modelovým
- ve zředěných roztocích – nízká koncentrace ionů, které vedou proud
- samotné měření ovlivňuje
  - aktivitu protonů i elektronů
  - reakce uvnitř systému (spotřeba  $H^+$  a  $e^-$  při měření, sorpce na povrch elektrod, iontová výměna na elektrodách, ...)
- oxidačně-redukční reakce probíhají pomalu – ustalování potenciálu – dosažení rovnovážného stavu trvá dlouho
- měření ovlivňuje řada faktorů: procesy jsou většinou nevratné, současně probíhá několik reakcí, rychlost reakcí je nízká, mění se koncentrace reagujících složek, mění se pH, ...
- **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 $\kappa$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ , $\text{mS}/\text{cm}$ )

- 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 - přepoččet

- přepoččet 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

