

KONCEPCE NEUTRALIZAČNÍCH KAPACIT V HYDROCHEMII A TECHNOLOGII VODY

PAVEL PITTER

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-
-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Pavel.Pitter@vscht.cz

Došlo dne 28.X. 1998

Klíčová slova: hydrochemie, neutralizační kapacita, technologie vody

Obsah

1. Úvod
2. Definice neutralizační kapacity
3. Neutralizační kapacita uhlíčitanového systému
4. Neutralizační kapacita jako technologický parametr
5. Závěr

1. Úvod

Koncem 19. století se v angloamerické a německé literatuře objevují termíny Alkalinity, Acidity, Alkalität, Alkalinität, Acidität (např. cit.¹), které později pronikly i do české literatury jako alkalita a acidita^{2,3}. Stanovují se neutralizační titrací vzorku vody silnou kyselinou nebo silnou zásadou do příslušné hodnoty pH bodu ekvivalence. Vzhledem k tomu, že acidobazické vlastnosti přírodních a užitkových vod souvisejí především s převládajícím uhlíčitanovým systémem, byly pro odměrné stanovení alkality a acidity navrženy indikátory metylová oranž a fenolfthalein, protože titrační exponenty (pH bodu ekvivalence) uhlíčitanového systému leží v jejich funkční oblasti (pH 4,5 a 8,3).

Aby bylo možné odlišit alkalitu a aciditu stanovené titrací do různých hodnot pH, byly voleny různé názvy, které jsou shrnuty v tab. I. Kromě toho byla tendence místo o alkalitě hovořit o zásaditosti a rozlišovat zjevnou a skrytou zásaditost, případně i utajenou zásaditost. Naštěstí se tyto posledně jmenované termíny neujaly. Kromě toho se v praxi (zejména

Tabulka I

Přehled hlavních kyselinových a zásadových kapacit uhlíčitanového systému (c - koncentrace v mmol.l^{-1})

Rovnice	Jiné názvy
$\text{KNK}_{4,5} = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{OH}^-)$	alkalita, celková alkalita, m-hodnota
$\text{KNK}_{8,3} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{H}^+)$	zjevná alkalita, uhlíčitanová alkalita, p-hodnota
$\text{KNK}_{10,6} = c(\text{OH}^-) - c(\text{HCO}_3^-) - 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{H}^+)$	hydroxidová alkalita
$\text{ZNK}_{4,5} = c(\text{H}^+) - c(\text{HCO}_3^-) - 2c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{OH}^-)$	zjevná acidita, minerální acidita
$\text{ZNK}_{8,3} = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{OH}^-)$	CO_2 acidita, „celková acidita“
$\text{ZNK}_{10,6} = c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) - c(\text{OH}^-)$	celková acidita

energetické chemii) ujalo i symbolické označování (m-hodnota, p-hodnota, m-Wert, p-Wert, m-Alkalität, p-Alkalität).

Aby bylo zdůrazněno, že jde o obecnou vlastnost všech druhů vod objevily se v první polovině 20. století v německé literatuře místo alkality a acidity názvy Säureverbindungsvermögen a Baseverbindungsvermögen, které byly později přeměněny na Säureverbrauch a Basenverbrauch a v sedmdesátých letech standardizovány na Säurekapazität a Basekapazität. Od roku 1979 se stanovení těchto kapacit stalo součástí normy (DIN 38 409, část 7, Bestimmung der Säure- und Basekapazität) a názvy alkalita a acidita vymizely z německé hydrochemické a technologické literatury a tak je tomu dodnes.

Anglický terminologický ekvivalent acid neutralizing capacity (ANC) a base neutralizing capacity (BNC) se v roce 1966 objevuje v manuálu ASTM a v roce 1977 je v amerických standardních metodách pro rozbor vod používán pro definici alkality a acidity. Podrobněji je rozveden v prvním vydání knihy Stumma a Morgana⁴. I když názvy „alkalinity“ a „acidity“ zůstávají v angloamerické literatuře zachovány, proniká stanovení ANC resp. BNC stále častěji do světové odborné literatury (např. cit.^{5,6,7,8}).

V ČR byly názvy kyselinová a zásadová neutralizační kapacita zařazeny do ČSN 75 0170 Názvosloví jakosti vod v roce 1986 a ke zlomu došlo v roce 1996, kdy stanovení alkality bylo v normě ČSN EN ISO 9963 nahrazeno stanovením kyselinové (neutralizační) kapacity (KNK). Předložená práce poukazuje na nedostatky koncepce založené na alkalitě a aciditě a na přednosti obecné koncepce neutralizačních kapacit v hydrochemii a technologii vody.

2. Definice neutralizační kapacity

Neutralizační kapacitou (NK) vody se rozumí látkové množství silné jednosytné kyseliny nebo silné jednosytné zásady v mmol , které spotřebuje jeden litr vody pro dosažení určité hodnoty pH. Rozlišuje se proto

- a) kyselinová (neutralizační) kapacita (KNK) v mmol.l^{-1}
- b) zásadová (neutralizační) kapacita (ZNK) v mmol.l^{-1} .

Přívlastek „neutralizační“ lze vynechat a hovořit pouze o kyselinové resp. zásadové kapacitě. Avšak ve zkratkách KNK resp. ZNK písmeno N zůstává, jednak z důvodů lepší výslovnosti této zkratky a jednak proto, že jednodušší zkratky

KK resp. ZK by mohly vést k mylnému výkladu (např. zkratka ZK se někdy v analytice vody používá pro zákal). České výrazy a zkratky neutralizačních kapacit jsou v podstatě překladem výše uvedených anglických názvů.

Často je v praxi uplatňována oprávněná námitka, že pro běžnou komunikaci je slovní vyjádření různých neutralizačních kapacit, v porovnání s dosavadními názvy různých alkalit a acidit, příliš dlouhé. Lze proto doporučit vyhýbat se dlouhému slovnímu vyjádření, např. kyselinová kapacita do pH 4,5, a zásadně používat jen příslušné zkratky, v daném případě $\text{KNK}_{4,5}$ (pak název „ká en ká čtyři a půl“ má o jednu slabiku méně než dosavadní „celková alkalita“). Je zde např. analogie se zkratkami CHSK (chemická spotřeba kyslíku) a BSK (biochemická spotřeba kyslíku) běžně používanými v analytice a technologii vody.

Neutralizační kapacita je integrálem tlumivé kapacity v daném rozmezí hodnot pH. U přírodních a užitkových vod lze KNK resp. ZNK definovat na základě protonových bilancí obsahující složky uhličitánového systému (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^-) a případně další akceptory resp. donory protonů, např. jiné slabé kyseliny nebo zásady (ionty kovů a jejich hydroxokomplexy, huminové látky, amoniakální dusík, fosforečnany, křemičitany). V silně acidifikovaných srážkových vodách se uplatňují i silné kyseliny (např. cit.⁴⁻⁹).

Značný význam může mít koncentrace hliníku a huminových látek v acidifikovaných povrchových vodách⁶, kdy podle hodnoty pH může při titraci slabých kyselin (HA) probíhat asociační resp. disociační reakce ovlivňující hodnotu KNK resp. ZNK:



Hodnota pH, do které se titrace provádí, se udává jako index u příslušné zkratky. Tato hodnota pH má buď analytický (pH bodu ekvivalence) nebo technologický význam (např. odhad spotřeby neutralizačního činidla při úpravě odpadních vod před jejich vypuštěním do kanalizace nebo povrchových vod).

3. Neutralizační kapacita uhličitánového systému

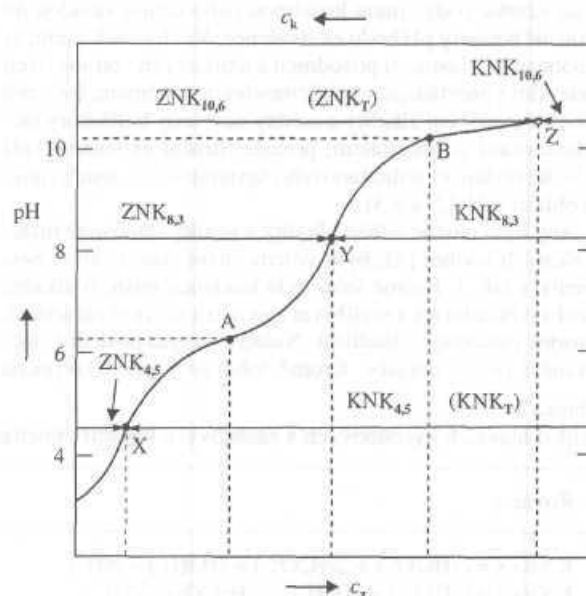
U uhličitánového systému jde při stanovení KNK resp. ZNK o hodnoty pH bodů ekvivalence obvykle 4,5 a 8,3. V tab. I jsou shrnuty definiční rovnice pro různé KNK resp. ZNK uhličitánového systému, odvozené z příslušných protonových bilancí, a jim odpovídající dřívější názvoslovné ekvivalenty. Titrací křivka uhličitánového systému přírodních a užitkových vod s vyznačením jednotlivých KNK a ZNK je znázorněna na obr. 1. Z průběhu titrační křivky vyplývá, že $\text{KNK}_{4,5}$ je celkovou kyselinovou kapacitu uhličitánového systému (KNK_T) a $\text{ZNK}_{10,6}$ celkovou zásadovou kapacitou uhličitánového systému (ZNK_T). Tuto poslední hodnotu nelze sice experimentálně stanovit, ale lze ji vypočítat z její definiční rovnice (tab. I). Hodnota ZNK_T má tu výhodu, že se nemění při rozpouštění nebo vylučování CaCO_3 z vody a používá se proto v USA jako parametr pro výpočet agresivity vody na základě Caldwellových a Lawrencových diagramů^{5,12,13}. Při stanovení $\text{KNK}_{4,5}$ (KNK_T) se všechny formy výskytu uhličitánového systému převádějí na H_2CO_3 . Naopak ZNK_T odpovídá látkové koncentraci jednosystné silné zásady pro převedení všech forem výskytu uhličitánového systému na CO_3^{2-} ,

U přírodních a užitkových vod s převládajícím uhličitánovým tlumivým systémem jde především o hodnotu $\text{KNK}_{4,5}$ pro odhad koncentrace hydrogenuhličitánů a o hodnotu $\text{ZNK}_{8,3}$ pro odhad koncentrace volného oxidu uhličitého. Je nutno dodat, že tyto dva titrační exponenty nejsou konstantou a jejich hodnota závisí na koncentraci veškerého CO_2 ve vodě¹⁰. U acidifikovaných přírodních vod s nízkou koncentrací veškerého oxidu uhličitého je nutné stanovit titrační exponent Granovou titrací^{4,10,11}, aby příslušná hodnota KNK měla analytický význam. Tyto titrační exponenty jsou vždy vyšší než 4,5 (u vod různého složení např. pH 4,8; 5,0; 5,2). Uvedením příslušné hodnoty pH při titraci jako index u KNK_{pH} vylučuje potřebu volit samostatný název alkality pro každou hodnotu $\text{KNK}_{4,5}$, $\text{KNK}_{5,0}$, $\text{KNK}_{5,2}$ atp.

Kromě již uvedených titračních exponentů se objevilo další stanovení KNK přírodních a užitkových vod titrací vody do hodnoty pH 5,4 (ČSN EN ISO 9963-2). Jde o titraci vody kyselinou za současného vypuzování oxidu uhličitého. V originále uvedené normy se tento výsledek označuje jako „uhličitánová alkalita“, což je rozdíl od naší současné terminologie (tab. I, $\text{KNK}_{8,3}$). Bylo by proto nutné zvolit další název nebo korigovat dosavadní terminologii. To však podle nové koncepce neutralizačních kapacit není nutné, protože jde jednoduše o stanovení $\text{KNK}_{5,4}$. Při tomto stanovení se snižuje vliv jiných akceptorů vodíkových iontů, jako jsou např. anionty huminových kyselin.

Z výše uvedeného a z tab. I logicky vyplývá, že udání titračního exponentu u zkratky KNK resp. ZNK je pro srozumitelnost ve vyjadřování nezbytné a výhodnější, než přisuzovat jim různé samostatné názvy různých alkalit a acidit, z nichž některé nejsou v literatuře používány jednotně.

Dalším příkladem může být kyselinová kapacita popílků ze spalování komunálních odpadů, která závisí na obsahu



Obr. 1. Titrací křivka uhličitánového systému a příslušné neutralizační kapacity; X, Y - body ekvivalence; c_k - přidavek silné jednosystné kyseliny v mmol.l⁻¹; c_z - přidavek silné jednosystné zásady v mmol.l⁻¹; ZNK_T (KNK_T) - celková zásadová (kyselinová) kapacita; A, B - hodnoty pH maximální tlumivé kapacity uhličitánového systému

uhličitany vápenatého a křemičitanů vápenatých, s čímž souvisí vyluhovatelnost kovů z těchto materiálů. Při titraci výluhů těchto popílků se ukazuje jako významná analytická hodnota titrace do hodnoty pH 7,5 ($\text{KNK}_{7,5}$, v originále $\text{ANC}_{7,5}$)⁸.

Tlumivá kapacita kalové vody při anaerobní stabilizaci kalu je dáná jednak uhličitánovým systémem a jednak přítomnými alifatickými organickými kyselinami a příp. i amoniakálním dusíkem. Vzhledem k obvyklému rozmezí hodnot pH kalové vody v okolí neutrálního bodu určuje sice tlumivou kapacitu převážně uhličitánový systém, avšak při výkyvech hodnot pH, jak do kyselých tak i alkalických oblastí, může být vliv dalších tlumivých systémů významný. Tlumivý systém nižších alifatických kyselin RCOOH-RCOO^- , běžně přítomných v kalové vodě z anaerobních reaktorů, se uplatňuje jen v kyselém prostředí (např. $\log K$ kyseliny octové je asi -4,8, kyseliny propionové asi -4,9). Pokles hodnoty pH při anaerobní stabilizaci kalu indikuje poruchu tohoto procesu, protože se snížila využitelnost uhličitánového tlumivého systému. Proto je při kontrole anaerobních procesů důležité odlišení obou tlumivých systémů. V takovém případě je pouhé stanovení $\text{KNK}_{4,5}$ nedostačující, protože se titrují nejenom hydrogenuhlčitany, ale i soli alifatických kyselin, takže spolu s využitelnou tlumivou kapacitou uhličitánového systému (nezbytnou pro udržení vhodného rozmezí pH pro methanizaci asi od 6,7 do 7,5) se určuje i nevyužitelná tlumivá kapacita RCOOH-RCOO^- . Experimentálně bylo zjištěno, že využitelnou tlumivou kapacitou kalové vody lze odhadnout stanovením KNK_{575} , při kterém se titruje asi 80 % hydrogenuhlčitanů a jen 20 % alifatických kyselin¹⁴.

4. Neutralizační kapacita jako technologický parametr

U odpadních vod (zejména průmyslových), kde uhličitánový systém není dominující protolytickou soustavou, nemá titrace do hodnot pH 4,5 resp. 8,3 žádný teoretický ani praktický význam, protože z výsledků nelze nic vypočítat a ani nelze z nich odhadnout spotřebu kyseliny nebo zásady pro neutralizaci silněji kyselých nebo alkalických odpadních vod před jejich vypuštěním do recipientu. Proto se také stanovení klasické alkality ($\text{KNK}_{4,5}$) či acidity ($\text{ZNK}_{8,3}$) v odpadních vodách neprovádí.

Avšak u silně zásaditých nebo silně kyselých odpadních vod přichází z technologického hlediska v úvahu např. stanovení kyselinové nebo zásadové kapacity do hodnoty pH 7 ($\text{KNK}_{7,0}$ resp. $\text{ZNK}_{7,0}$). Dalším příkladem může být spotřeba zásady do určité hodnoty pH umožňující odstranění kovů srážením, zjištěná laboratorním pokusem.

Tyto příklady prokazují univerzálnost koncepce neutralizačních kapacit (KNK , ZNK) s uváděním příslušné hodnoty pH jako index u zkratky.

5. Závěr

Neutralizační kapacita, jako schopnost vody vázat vodíkové nebo hydroxidové ionty, je obecnou vlastností přírodních, užitkových i odpadních vod a je způsobena různými protolytickými systémy. Hodnota pH, do které se titrace provádí, může být volena buď z analytického (hodnota pH bodu ekviva-

lence) nebo technologického hlediska. Rozeznává se kyselinová (neutralizační) kapacita (KNK) a zásadová (neutralizační) kapacita (ZNK). Hodnota pH, do které se titrace provádí, se uvádí jako index u příslušné zkratky. Koncepce neutralizačních kapacit nahrazuje názvy alkalita a acidita. Jednoznačnost uváděných hodnot pH umožňuje eliminaci v literatuře někdy používaných a často nejednotných názvů různých alkalit či acidit.

LITERATURA

1. Wanklyn J. A.: *Water Analysis*. 8. vyd. Kegan, Trench and Trübner, London 1891.
2. Schulz F.: *Jednotné metody pro chemický rozbor vod užitkových a odpadních*. Čs. svaz pro výzkum a zkoušení technicky důležitých látek. Masarykova akademie práce, Praha 1928.
3. Pitter P.: *Hydrochémia* 77, 89 (1977).
4. Stumm W., Morgan J. J.: *Aquatic Chemistry*. 1. a 3. vydání. Wiley, New York 1970 a 1996.
5. Schindler D. W.: *Science* 232, 844 (1986).
6. Sullivan T. J.: *Nature* 338, 408 (1989).
7. Forsius M.: *Acidification of Lakes in Finland*. National Board of Waters and the Environment. Finland, Helsinki 1992.
8. Johnson C. A., Brandenberger S., Baccini P.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 142 (1995).
9. Johnson C. A., Sigg L.: *Chimia* 39, 59 (1985).
10. Pitter P.: *Hydrochemie*, 3. vyd. VŠCHT, Praha 1999.
11. Hruška J.: *Vodní hospodářství* 41, 111 (1991).
12. Sanks R. L.: *Water Treatment Plant Design*. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor 1978.
13. Loewenthal R. E., Marais V. R.: *Carbonate Chemistry of Aquatic Systems - Theory and Application*. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor 1976.
14. Jenkins S. R., Morgan J. M., Sawyer C. L.: *J. Water Pollut. Control Fed.* 55, 448 (1983).

P. Pitter (Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **Concept of Neutralization Capacity in Hydrochemistry and Water Technology**

The neutralization capacity, a quantitative capacity of aqueous media to react with hydrogen of hydroxide ions, is a general property of natural waters, supply waters and waste waters. The acid neutralization capacity (ANC) and the base neutralization capacity (BNC) must be considered. In most natural and supply waters, acid-base systems other than the aqueous ones can be often neglected but in some special cases other buffering substances are also included in the determination. The pH values of the titration endpoint may be chosen from the analytical point of view (pH of the equivalence point) or from the point of view of technology (e.g., the pH-value of the neutralization of waste waters, pH value of the precipitation of metal ions). The pH value chosen is denoted by a subscript in the abbreviation ANC_{pH} or BNC_{pH} (e.g., $\text{ANC}_{4,5}$, $\text{ANC}_{7,0}$). The neutralization capacity is a general term precisely defined by the chosen pH value replacing different special terms, e.g. total alkalinity, composite alkalinity, carbonate alkalinity, p-alkalinity, m-alkalinity, total acidity, CO_2 -acidity, mineral acidity, etc.