

VÝPOČET CELKOVÉ MINERALIZACE A JEJÍ VÝZNAM V HYDROCHEMII

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.V. 1998

Obsah

1. Úvod
2. Stanovení rozpuštěných látek sušených
3. Stanovení rozpuštěných látek žíhaných
4. Definice a výpočet celkové mineralizace
5. Význam celkové mineralizace v hydrochemii

1. Úvod

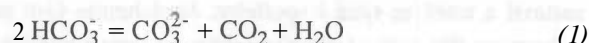
Jedním ze základních ukazatelů jakosti přírodních, užitkových i odpadních vod je stanovení veškerých rozpuštěných anorganických látek. Tento ukazatel má nejenom význam hydrochemický a hygienický při hodnocení chemických a biologických vlastností vody, ale také význam legislativní při výpočtu poplatků za vypouštění odpadních vod do vod povrchových podle tzv. rozpuštěných anorganických solí (RAS). U organicky neznečištěných vod se na jejich koncentraci usuzuje obvykle ze stanovení rozpuštěných látek sušených při 105 °C (odparku) a u organicky znečištěných vod ze stanovení zbytku po žíhání rozpuštěných látek při 550 °C (žíhaného odparku). Ukázalo se však, že výsledky těchto stanovení mohou být zatíženy nejenom negativní ale i pozitivní chybou. V hydrogeochemii a balneochemii se jakost vod běžně posuzuje podle tzv. celkové mineralizace, což však dosud do ostatních odvětví hydrochemie dostatečně neproniklo. Tento referát poukazuje na přednost výpočtu celkové mineralizace a jejího významu při hodnocení vlastností a jakosti všech druhů vod. Doporučuje se vyjadřovat celkovou mineralizaci především v koncentraci látkového množství (mmol.l^{-1}), která odpovídá

reálnému složení vod a není třeba uvádět formy komponent, ve kterých jsou jejich koncentrace sčítány.

2. Stanovení rozpuštěných látek sušených při 105 °C (RL105)

Již od minulého století je mírou veškerých rozpuštěných anorganických látek ve vodách experimentální gravimetrické stanovení tzv. rozpuštěných látek (odparku). Tento postup přichází v úvahu u vod s malým organickým znečištěním (užitkových, podzemních a některých povrchových vod). Odměřený objem vody se po filtraci odpařuje na vodní lázni do sucha, odparek se suší při 105 °C do konstantní hmotnosti a zváží. Avšak při odpařování a sušení odparku probíhá řada přeměn, které způsobují, že hmotnost odparku neodpovídá původnímu obsahu všech anorganických látek ve vzorku vody.

Při odpařování vzorku vody a sušením odparku při 105 °C se hydrogenuhličitaný rozkládají podle rovnice:



a ztrácejí polovinu své hmotnosti. Za přítomnosti větších koncentrací hořčíku je však situace komplikovanější. Varem se vylučuje hydroxid-uhličitan, který se tepelně rozkládá teprve při 500 °C. Na druhé straně se při odpařování vody vylučují různé hydráty solí, pro jejichž úplnou dehydrataci nestačí teplota 105 °C. Například heptahydrát síranu hořečnatého ztrácí jen část vody a úplně dehydratuje až při 200 °C. Rovněž chlorid vápenatý existuje při teplotách pod 200 °C ještě jako dihydrát a síran vápenatý zcela dehydratuje až při teplotách kolem 180 °C (cit.¹⁻²). Hmotnostní přírůstek způsobený hydratační vodou závisí na poměrném zastoupení síranů a chloridů ve vodě a také na poměrném zastoupení vápníku a hořčíku. Chlorid hořečnatý se během odpařování vzorku vody vylučuje v různých hydrátech a hydratační vodu nelze odstranit, aniž by došlo k jeho rozkladu za vzniku hydroxid-chloridu. Při vzniku hydroxid-chloridu dochází k odštěpení HCl, což se může výrazněji projevit ve vodách chloridového typu. V takovém případě při koncentraci Mg 100 mg.l^{-1} a dostatečně vysoké

koncentraci chloridů může dojít ke ztrátě až 145 mg.l^{-1} chloridů podle rovnice:



Snaha po maximálním odstranění hydratační vody vedla v USA³ k návrhu postupu, kdy se odparek suší při 180°C . Při této teplotě se sice odstraní převážná část hydratační vody, avšak hydrogenuhličitanu zcela konvertují na uhličitany. Tento postup sice odstraňuje pozitivní chyby, avšak skutečná koncentrace anorganických látek ve vodě původně přítomných může být u hydrogenuhličitanových typů vod značně podhodnocena.

Z výše uvedených důvodů je stanovení tzv. rozpuštěných látek (RL105) ve vodách (bez většího organického znečištění) jen velmi přibližnou mírou skutečného obsahu rozpuštěných anorganických látek. Chyby mohou být pozitivní i negativní a závisí jak na celkovém složení vody tak i na poměru jednotlivých složek a teplotě sušení. Příklady jsou uvedeny v tabulce II a budou diskutovány v kap. 5.

3. Stanovení rozpuštěných látek žíhaných (RL550)

Pro odhad rozpuštěných anorganických látek u vod více organicky znečištěných (zejména u vod odpadních) je nezbytné organické látky předem odstranit. Požadavek na samostatné sumární stanovení rozpuštěných anorganických solí (RAS) pochází z nařízení vlády ČSSR č. 35/1979 Sb. o úplatách ve vodním hospodářství a pozdějšího zákona ČNR č. 281/1992 Sb. V současné době platí zákon č. 58/1998 Sb. o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových, kde jedním ze zpoplatněných ukazatelů jsou opět tzv. rozpuštěné anorganické soli (RAS), stanovené jako zbytek po žíhání odparku.

Pro stanovení rozpuštěných anorganických solí, především v odpadních vodách, bylo navrženo žíhání odparku při teplotě 550°C . Tato teplota je volena proto, že jde o minimální teplotu, při níž dochází k oxidaci většiny organických látek a předpokládá se, že zásah do přeměn anorganických látek není ještě příliš významný. Tento předpoklad však není zcela pravdivý, protože nejenom při sušení, ale i žíhání odparku za uzančních podmínek probíhá řada přeměn, které způsobují, že hmotnost zbytku po žíhání neodpovídá původnímu obsahu všech anorganických látek ve vzorku.

Rozklad hydrogenuhličitanů na uhličitany je dokončen. V závislosti na celkovém složení vody může dojít při žíhání odparku až k úplnému odstranění chloridů a rozkladu dusičnanů. Nejpodstatnější je, že při uvedené teplotě žíhání již sublimují nebo se rozkládají amonné sole. To může v některých případech vést k zásadnímu podhodnocení RAS. Např. u odpadních vod z výroby dusíkatých hnojiv tvoří žíhaný odparek asi jen 30 až 50 % rozpuštěných anorganických látek, což je způsobeno přítomností dusičnanu amonného a jiných amonných solí (např. kondenzát a přestřík z vakuových odparek vykazuje zbytek po žíhání 250 mg.l^{-1} , avšak skutečná koncentrace dusičnanu amonného je 480 mg.l^{-1}). Ještě výraznější je tento rozdíl u odpadních vod z čištění kaprolaktamu extrakcí (tabulka I). Z celkového odparku 197 g.l^{-1} byl zbytek po žíhání (RAS) jen 2 g.l^{-1} , protože na tomto stanovení se již síran amonný nepodílel. Obdobný případ může nastat např. u odpadních vod z bezkvanidového pokovování, které rovněž obsahují značné koncentrace amonných solí.

Tabulka I

Příklad chemického rozboru odpadní vody z extrakce kaprolaktamu

Stanovení	g.l^{-1}
Rozpuštěné látky sušené (RL105)	197
Rozpuštěné látky žíhané (RL550)	2
Kation amonný	13
Síraný	37
Síran amonný (výpočetem)	48

Z uvedených důvodů je odhad celkové koncentrace anorganických látek (rozpuštěných anorganických solí) ve vodách stanovením rozpuštěných látek žíhaných (zbytku po žíhání) obvykle podhodnocen, zejména za přítomnosti větších koncentrací amonných solí. Pro správnou interpretaci výsledků je nezbytná znalost zastoupení jednotlivých makrokomponent v posuzované vodě.

4. Definice a výpočet celkové mineralizace ($\Sigma\rho, \Sigma c$)

Začátkem 20. století se začíná v hydrochemické literatuře objevovat termín celková mineralizace jako míra sku-

tečného obsahu anorganických látek ve vodách. V našich poměrech se celková mineralizace uplatnila zejména v hydrogeochemii a balneochemii při klasifikaci chemického složení přírodních vod. Celková mineralizace je běžnou součástí výsledků chemických rozborů podzemních a minerálních vod⁴⁻⁶. Je zapotřebí hned na počátku zdůraznit, že celková mineralizace se vypočítává z výsledků chemického rozboru vody (nestanovuje se experimentálně).

Terminologie však není jednotná. V ČSN 73 6532 Názvosloví hydrogeologie se celková mineralizace definuje jen zcela obecně jako součet koncentrací tuhých látek rozpuštěných ve vodě. V ČSN 75 0170 Názvosloví jakosti vod je již definice poněkud přesnější. Jde o součet hmotnostních koncentrací aniontů, kationtů a nedisociovaných rozpuštěných anorganických látek ve vodě. Bohužel v žádných z těchto definic není uvedeno v jakých formách se jednotlivé komponenty sčítají. Pokud se týká makrokomponent, pak je situace celkem jednoznačná. Sčítají se hmotnostní koncentrace Ca, Mg, Na, K, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- a NO_3^- . Pokud se týká dalších složek pak různí autoři zahrnují do výpočtu křemík jako Si, SiO_2 nebo H_2SiO_3 , bor jako B nebo HBO_2 , fosforečnany jako PO_4^{3-} resp. HPO_4^{2-} aj. Dále není v definicích uvedeno zaokrouhlování hodnot a z toho vyplývající požadavek na minimální koncentraci složky, která by ještě měla být zahrnuta do výpočtu. Například u minerálních vod s celkovou mineralizací pohybující se v tisících mg.l^{-1} je již zahrnutí mikrokomponent do výpočtu bezpředmětné, protože leží v oblasti směrodatných odchylek stanovení jednotlivých makrokomponent.

Přednosti aplikace koncentrací látkového množství v mmol.l^{-1} nad hmotnostními koncentracemi v mg.l^{-1} byly při interpretaci výsledků chemického rozboru vod v hydrochemii jednoznačně prokázány⁷. Nabízí se proto vyjadřovat i celkovou mineralizaci různých druhů vod nikoli v hmotnostních, ale především v látkových koncentracích. Hlavní přednost spočívá v tom, že při porovnávání výsledků rozborů vod v mmol.l^{-1} je koncentrační údaj úměrný skutečnému počtu iontů nebo molekul anorganických komponent. U vod s převládající koncentrací hydrogenuhličitanů nad sírany nedoceňuje celková mineralizace v mg.l^{-1} jejich skutečnou koncentraci ve vodě vyjádřenou v mmol.l^{-1} , v porovnání s vodou s převládající koncentrací síranů nad hydrogenuhličitanu. Další předností tohoto způsobu je, že není třeba udávat, v jakých formách existence byly jednotlivé komponenty sčítány, protože např. 1 mol Si = 1 mol SiO_2 = 1 mol H_2SiO_3 atp.

I když návrh nového způsobu vyjadřování celkové mineralizace v mmol.l^{-1} je v podstatě nový, setkal se u většiny

hlavních balneologických a hydrogeologických laboratoří a pracovišť s příznivým ohlasem, protože jeho přednosti jsou evidentní.

Kritika celkové mineralizace pochází především z laboratoří analyzujících povrchové, odpadní a užitkové vody a soustřeďuje se na nezbytnost stanovení alkalických kovů, které při analýze uvedených druhů vod není dosud běžné. Dalším argumentem bylo, že koncentrace alkalických kovů v uvedených typech vod není při posuzování jejich jakosti limitována. To se však v posledním období mění. Koncentrace sodíku je limitována ve vyhlášce MZd č. 292/1997 týkající se balené kojenecké a stolní vody a je uvedena i v návrhu vyhlášky MZd, které se týká požadavků na jakost pitné vody pro hromadné a individuální zásobování. Pokud se týká draslíku, pak ve vyhlášce č. 184/1997 týkající se požadavků na zajištění radiační ochrany, je při stanovení celkové objemové beta aktivity všech druhů vod předepsána korekce na beta aktivitu ^{40}K , což znamená nezbytnost stanovení draslíku.

V roce 1998 se podařilo vypracovat a navrhnout ČSN 75 7358 Jakost vod - Výpočet celkové mineralizace. Celková mineralizace je definována jako součet látkových (Σc) nebo hmotnostních (Σp) koncentrací jednotlivých rozpuštěných tuhých anorganických makrokomponent (elektrolytů i neelektrolytů), zjištěných z výsledků chemického rozboru vody. Vyjadřuje se v mmol.l^{-1} nebo v mg.l^{-1} , případně v jiných násobcích těchto jednotek. Makrokomponenta se definuje jako anorganická složka, jejíž koncentrace ve vzorku vody převyšuje 1 % celkové mineralizace a může významněji ovlivnit látkovou nebo hmotnostní bilanci. Jestliže je celková mineralizace udána v hmotnostní koncentraci pak je nutné uvést formu jednotlivých složek, ve které je jejich hmotnostní koncentrace vyjadřována. Údaj v látkových koncentracích tento problém odstraní. Doporučuje se výsledky zaokrouhlovat na tři platné číslice.

5. Význam celkové mineralizace v hydrochemii

Celková mineralizace je jediným objektivním hodnocením koncentrace veškerých anorganických látek ve vodách. Výsledek odpovídá reálnému složení dané vody a nezávisí na možných chemických přeměnách nebo ztrátách jednotlivých složek během sušení nebo žíhání odparku. Proto je v některých odvětvích vodního hospodářství základním podkladem pro chemickou klasifikaci vod.

Význam celkové mineralizace v analytice vody a při interpretaci výsledků chemického rozboru vody byl podrobně diskutován již dříve⁸. Bylo prokázáno, že korelace mezi celkovou mineralizací a jinými ukazateli jakosti vod jsou podle očekávání podstatně těsnější, než korelace s rozpuštěnými látkami sušenými nebo žíhanými.

Vztah mezi celkovou mineralizací a experimentálně stanovenými rozpuštěnými anorganickými látkami sušenými při 105 °C není konstantní a závisí jak na celkovém složení vody tak i na poměru jednotlivých komponent. V tabulce II jsou shrnuty poznatky z bohatého souboru chemických rozborů podzemních vod Vodních zdrojů GLS, které jasně dokumentují rozdíly mezi údaji o celkové mineralizaci a rozpuštěnými látkami sušenými (RL105). Byly vybrány příklady vod hydrogenuhličitano-vápenatých (HCO₃-Ca) a sírano-vápenatých (SO₄-Ca). V tabulce II jsou uvedeny hodnoty poměru $\Sigma\rho/RL105$. Je zřejmé, že hodnoty poměru mohou být větší nebo menší než 1,0 a pohybují se v poměrně širokém rozmezí asi od 0,56 do 1,66. Statisticky významný je vzrůst hodnoty poměru s růstem celkové mineralizace (další podrobnosti viz cit.⁸). Lze jednoznačně konstatovat, že experimentálně zjištěné koncentrace anorganických látek (RL105) mohou někdy do značné míry jak nadhodnocovat tak i podhodnocovat jejich skutečný obsah ve vodách. Experimentálně zjištěné koncentrace veškerých anorganických látek ze zbytku po žíhání odpadku (RL550) podle očekávání podhodnocují jejich skutečný obsah, vzhledem k rozkladu a ztrátám některých sloučenin.

Z hlediska klasifikace chemického složení přírodních vod je důležitá hodnota celkové mineralizace 1000 mg.l⁻¹, která je jedním z klasických kritérií odlišujících prosté podzemní vody od vod minerálních. Odhadneme-li průměrnou molární hmotnost základních makrokomponent v prostých (nikoli minerálních) přírodních vodách (vápníku, hořčíku, sodíku, draslíku, hydrogenuhličitanů, síranů, chloridů a dusičnanů v nejčastějším poměrném zastoupení) asi na 50 g.mol⁻¹, vychází pak celková mineralizace v látkových koncentracích asi na 20 mmol.l⁻¹. V tabulce III je uvedeno Alekinovo⁹ rozdělení přírodních vod podle celkové mineralizace (které se v podstatě používá i u nás), doplněné o údaje v látkových koncentracích.

V tabulce IV jsou uvedeny příklady celkové mineralizace v mg.l⁻¹ a v mmol.l⁻¹ různých hydrochemických typů minerálních vod. Je zcela evidentní, že mezi Σc a E_p nemůže být lineární závislost, protože průměrné molární hmotnosti směsi makrokomponent se v těchto vodách liší (nejvyšší jsou podle očekávání u vod síranového typu a nejmenší u vod chloridového typu).

Tabulka II
Poměr celkové mineralizace ($\Sigma\rho$) v mg.l⁻¹ a rozpuštěných látek sušených (RL105) pro podzemní vody hydrogenuhličitano-vápenaté a sírano-vápenaté

$\Sigma\rho$ (mg.l ⁻¹)	HCO ₃ -Ca	SO ₄ -Ca
< 100	0,56–1,66	0,69–1,15
100 až 200	0,83–1,46	0,70–1,17
200 až 500	0,96–1,65	0,81–1,16
500 až 1000	1,00–1,56	0,77–1,27
>1000	1,00–1,28	0,86–1,28

Tabulka III
Alekinovo rozdělení přírodních vod podle celkové mineralizace

Třída	Sp (mg.l ⁻¹)	Σc (mmol.l ⁻¹)
Vody:		
velmi málo mineralizované	do 100	do 2
málo mineralizované	100 až 200	2 až 4
středně mineralizované	200 až 500	4 až 10
se zvýšenou mineralizací	500 až 1000	10 až 20
vysoko (velmi) mineralizované	nad 1000	nad 20

Tabulka IV
Porovnání celkové mineralizace různých hydrochemických typů minerálních vod (M_r je relativní molekulová hmotnost směsi makrokomponent)

Minerální voda	Hydrochemický typ	$\Sigma\rho$ (mg.l ⁻¹)	Σc (mmol.l ⁻¹)	Průměrná M_r
Šaratice	SO ₄ -Na	25100	486	51,6
Mlýnský pramen	HCO ₃ -SO ₄ -Na	6430	154	42,4
Otovka	HCO ₃ -Cl-Na	9550	242	39,5
Helena (Darkov)	Cl-Na	20600	680	30,3

LITERATURA

- Howard C. S.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 4(1933).

2. Sokoloff V. P.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 336 (1933).
3. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2540. Solids.* 19. Ed., Amer. Public Health Assoc, Washington 1995.
4. Kolektiv: *Minerální vody.* Ústřední ústav geologický, Praha 1976-1979.
5. Franko O., Gazda S., Michalíček M.: *Tvorba a klasifikácia minerálnych vod Západných Karpát.* Geol. ústav D. Štúra, Bratislava 1975.
6. ČSN 86 8000 a ON 86 8001 *Přírodní léčivé vody a přírodní minerální vody stolní.* 1965 a 1984.
7. Pitter P., Čapková A.: Chem. Listy 84, 1030 (1990).
8. Čapková A., Pitter P.: Hydrochémia 84, 123 (1984).
9. Alekin O. A.: *Grundlagen der Wasserchemie.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.

P. Pitter (*Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology Prague*): **Calculation of Total Inorganic Dissolved Solids (Total Mineralization) and Its Significance in Aquatic Chemistry**

The presence of inorganic dissolved solids (total mineralization) is one of the main indicators of water quality and of its properties. Total mineralization may be calculated from the results of water analysis. The results are expressed in millimols per litre or milligrams per litre. The calculated total mineralization presents a more reliable idea about dissolved inorganic solids in the water sample than the experimental determination of dissolved solids after drying at 105 °C or of fixed dissolved solids in a sample ignited at 550 °C. The significance of total mineralization in aquatic chemistry has been discussed.

Substance	Concentration (mg/L)	Equivalent weight (g/mol)	Conversion factor
Ca ²⁺	100	20	5
Mg ²⁺	100	24	4.167
Na ⁺	100	23	4.348
K ⁺	100	39	2.564
HCO ₃ ⁻	100	61	1.639
SO ₄ ²⁻	100	96	1.042
Cl ⁻	100	35.5	2.817