

Chloridy

Stanovení chloridů

Pro stanovení chloridů byly vydány normy, které specifikují stanovení chloridů jednak v málo znečištěných vodách a jednak stanovení chloridů i v odpadních vodách. Podrobněji jsou diskutovány jen metody použitelné v odpadních vodách.

Pro stanovení chloridů v málo znečištěných vodách (neuvádí se použitelnost pro vody odpadní) byly vydány normy:

- ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody. Datum vydání: Únor 1997.
- ČSN EN ISO 10304-4 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných anionů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 4: Stanovení chlorečnanů, chloridů a chloristanů v málo znečištěných vodách. Datum vydání: Březen 2000.

Pro odpadní vody byla vydána norma:

- ČSN EN ISO 10304-2 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 2: Stanovení bromidů, chloridů, dusičnanů, dusitanů, orthofosforečnanů a síranů v odpadních vodách. Datum vydání: Listopad 1998.

Tato část ISO 10304 určuje metodu stanovení rozpuštěných aniontů v odpadních vodách. Pracovní rozmezí uvedené analytické metody pro stanovení chloridů je 0,1 mg/l až 50 mg/l. Tohoto pracovního rozmezí lze dosáhnout vhodnou přeúpravou vzorku (například ředěním) a použitím vodivostního nebo UV detektoru.

Dělení iontů kapalinovou chromatografií probíhá na dělicí koloně. Jako stacionární fáze se používá měnič aniontů a jako mobilní fáze slouží obvykle vodné roztoky slabých jednosytných a dvojsytných kyselin. K detekci se používá vodivostní nebo UV detektor. Zásadní požadavkem při práci s vodivostními detektory je dostatečně nízká konduktivita mobilní fáze.

Vodivostní detektory se proto často používají v kombinaci s potlačovací kolonou (naplněnou například měničem kationů), která sníží konduktivitu mobilní fáze a převádí rozdělené anionty na odpovídající kyseliny. Absorpce procházejícího světla se pomocí UV detekce měří buď přímo, nebo se měří pokles základní absorpce vyvolaný mobilní fází absorbující UV záření.

Koncentrace jednotlivých anionů se vyčíslí po kalibraci celého postupu. Ve zvláštních případech se kalibrace provádí metodou přídavku standardu.

Pro stanovení chloridů ve všech druzích vod byla vydána norma:

- ČSN EN ISO 15682 (75 7421) Jakost vod – Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) se spektrofotometrickou nebo potenciometrickou detekcí. Datum vydání: Duben 2002.

Tato norma určuje dvě metody stanovení chloridů průtokovou analýzou. Jde jednak o postup se spektrofotometrickou detekcí a jednak o postup s potenciometrickou detekcí. Obě metody lze použít všech druhů vod, včetně odpadních a výluhů obsahujících chloridy v koncentracích od 1 mg/l do 1 000 mg/l. Po zředění je možno stanovit chloridy i v koncentracích vyšších než 1 000 mg/l. Metoda s potenciometrickou detekcí je vhodná také pro zakalené nebo zbarvené vzorky. Z ekologického hlediska je potenciometrická metoda vhodnější, protože se nepoužívají toxická činidla. Při práci s metodou FIA se vzorek vstříkne ventilem do kontinuálně protékajícího nosného roztoku. Pracuje-li se s metodou CFA čerpá se vzorek peristaltickým čerpadlem. Roztok činidla (thiokyanatanu rtuťnatého s dusičnanem železitým) se smísí s proudem nosného roztoku. Thiokyanatanové ionty, uvolněné reakcí činidla s chloridy reagují s ionty Fe^{3+} za vzniku červeného zbarvení komplexu thiokyanatanu železitého. Stanovení ruší bromidy, jodidy a sulfidy. Výsledky se uvádějí v mg/l nebo v g/l nejvýše na dvě platné číslice.

- ČSN ISO 9297 (75 7420) Jakost vod – Stanovení chloridů – Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Moora). Datum vydání: Únor 1996.

Tato norma specifikuje titrační metodu pro stanovení rozpuštěných chloridů v koncentračním rozmezí 5 mg/l až 150 mg/l. Po vhodném zředění vzorku je možné stanovit koncentrace až do 400 mg/l. Vzhledem k řadě rušivých vlivů není vhodné používat metodu pro stanovení nízkých koncentrací chloridů ve více znečištěných vodách. Ruší látky, které tvoří málo rozpustné stříbrné sloučeniny, komplexy se stříbrem a látky redukující chromany. Principem je tvorba málo rozpustného AgCl reakcí chloridů s dusičnanem stříbrným jako titračním činidlem. Po odstranění chloridů reakcí s Ag^+ se počne tvořit reakcí s chromanem draselným jako indikátorem červenohnědě zbarvený chroman stříbrný indikující bod ekvivalence. Výsledky se udávají v mg/l nejvýše na tři platné číslice.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

Americké standardní metody popisují celkem 6 metod, které se však někdy liší jen manuální nebo instrumentální technikou. Argentometrická metoda je vhodná spíše pro čisté vody obsahující 0,15 mg/l až 10 mg/l chloridů. Rovněž titrační metoda s dusičnanem rtuťnatým je vhodná spíše pro čisté vody, avšak snáze je detekovatelný konec titrace. Potenciometrická metoda s dusičnanem stříbrným je vhodná pro zakalené a zbarvené vody. Kromě toho je počet rušivých látek menší. Další metodou je postup s hexakvanoželezitanem. Americké standardní metody preferují chromatografii iontů. Další možnou metodou je kapilární elektroforéza.

Argentometrická titrace je obdobná, jak již bylo uvedeno v ČSN ISO 9297. Merkurimetrická titrace není zcela vhodná vzhledem k toxicitě titračního činidla dusičnanu rtuťnatého. Potenciometrická argentometrická titrace má své výhody, protože se snáze určuje bod ekvivalence o barevných a zakalených vod. Zvláštností je spektrofotometrická metoda

s hexakynoželezitanem aplikovaná také V ČSN EN ISO 15682. Je založena na uvolňování thiokyanatanových iontů po reakci thiokyanatanu rtuťnatého s chloridy. *Tento postup lze použít i pro stanovení chloridů v odpadních vodách.* Koncentrační rozmezí je od 1 mg/l do 200 mg/l a po zředění vzorku i více. Počet rušivých vlivů je poměrně malý. Dalším postupem je průtoková analýza se spektrofotometrickou detekcí thiokyanatanem (viz ČSN EN ISO 15682). Detekční limit je asi 0,1 mg/l. Standardy preferují postup s chromatografií iontů (viz ČSN EN ISO 10314-1 a 10314-4). Lze stanovit chloridy až v jednotkách µg/l.

Pro toto stanovení je k dispozici také norma U.S. EPA:

- U.S. EPA 300.0 Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography

Zdroje informací:

ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody. ČNI Praha 1997.

ČSN EN ISO 10304-4 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných anionů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 4: Stanovení chlorečnanů, chloridů a chloristanů v málo znečištěných vodách. ČNI Praha 2000.

ČSN EN ISO 10304-2 (75 7391) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů – Část 2: Stanovení bromidů, chloridů, dusičnanů, dusitanů, orthofosforečnanů a síranů v odpadních vodách. ČNI Praha 1998.

ČSN EN ISO 15682 (75 7421) Jakost vod – Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) se spektrofotometrickou nebo potenciometrickou detekcí. ČNI Praha 2002.

ČSN ISO 9297 (75 7420) Jakost vod – Stanovení chloridů – Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Moora). ČNI Praha 1996.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

U.S. EPA 300.0 Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography

Metody EPA jsou dostupné na CD:

EPA Methods and Guidance For Analysis of Water

CD-ROM Version 2.0

United States Environmental Protection Agency

Office of Water

Washington, D.C. 20460