

Ionty v pitné vodě

Složení pitné vody

Voda vyskytující se v přírodě obsahuje směs rozpuštěných solí a sloučenin. **Pitnou vodou** se rozumí taková voda, jejíž fyzikálně-chemické vlastnosti nepředstavují ohrožení zdraví. Ukazatelé zdravotní nezávadnosti a čistoty pitné vody jsou podrobně specifikovány ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví ČR 252/2004 Sb. Hodnota ukazatele jakosti pitné vody, jejíž překročení obvykle nepředstavuje *akutní* zdravotní riziko, se označuje jako **mezní hodnota**. **Nejvyšší mezní hodnotou** se rozumí hodnota zdravotně závažného ukazatele jakosti pitné vody, v důsledku jejíhož překročení je vyloučeno použití vody jako pitné.

Minerální vody obsahují v 1 litru více než 1 g rozpuštěných solí. Vysoký obsah Ca^{2+} nebo Mg^{2+} mají vody *zemité* (např. „Rudolfův pramen“, „Hanácká kyselka“, které obsahují hydrogenuhličitan vápenatý, „Magnesia“ obsahující hydrogenuhličitan hořečnatý) nebo např. *hořké* („Šarátice“ s obsahem síranu hořečnatého).

Řada iontů přítomných ve vodě je pro lidský organismus velmi důležitá, některé jsou však nežádoucí, při vyšších koncentracích toxické. Z iontů se sledují v pitné vodě např. ionty Ca^{2+} (samotné nebo spolu s ionty Mg^{2+}), Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- a NO_3^- .

Vápenaté a hořečnaté ionty (tvrdost vody)

Koncentrace vápenatých a hořečnatých solí je jedním z ukazatelů kvality vody a bývá označována jako tzv. **tvrdost vody**. Kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} jsou velmi důležité pro lidský organismus, jejich přítomnost je tedy žádoucí. Vysoké množství Ca^{2+} a Mg^{2+} kationtů zhoršuje část užitečných vlastností vody – usazování nerozpustných zbytků (tzv. kotelní kámen) na stěnách nádob, snižování účinnosti mýdel apod.

Ze zdravotního hlediska doporučené koncentrace v pitné vodě:

Ca^{2+} 40–80 mg/l
 Mg^{2+} 20–30 mg/l

Podle množství Ca^{2+} a Mg^{2+} solí je rozlišována:

▪ Přechodná tvrdost vody

je tvořená vápenatými a hořečnatými uhličitany a hydrogenuhličitany. Za dané teploty a tlaku existuje v roztoku rovnováha mezi rozpuštěným oxidem uhličitým a hydrogenuhličitany. Zahříváním roztoku uniká z něho oxid uhličitý, čímž se porušuje rovnováha, což vede k postupné přeměně hydrogenuhličitanu na uhličitán. Málo rozpustný uhličitán vápenatý se vysráží na stěnách nádoby nebo na povrchu topných těles ve formě tzv. vodního kamene.

▪ Trvalá tvrdost vody

je tvořená rozpuštěnými solemi vápenatými a hořečnatými, kromě uhličitanů a hydrogenuhličitanů, tj. sírany, chloridy, dusičnany a křemičitany.

▪ Celková tvrdost vody

je součtem trvalé a přechodné tvrdosti.

Označení vody dle stupňů tvrdosti*	Koncentrace Ca^{2+} + Mg^{2+} (mmol/l)	Příklad
Velmi měkká	< 0,5	dešťová voda
Měkká	0,7–1,25	voda z nerozpustných podloží
Středně tvrdá	1,26–2,5	vodovodní voda
Tvrdá	2,6–3,75	studniční voda
Velmi tvrdá	> 3,8	voda z vápencových oblastí

*Celková tvrdost vody se udává též v německých stupních tvrdosti °dH, °N. Definice jednotky °dH: 1 °dH ≈ 10 mg/l CaO resp. MgO. Přepočet tvrdosti vody z °dH na mmol/l: 1 mmol/l (Ca^{2+} + Mg^{2+}) ≈ 5,6 °dH; 1 °dH ≈ 0,18 mmol/l (Ca^{2+} + Mg^{2+}).

Stanovení souhrnného obsahu vápenatých a hořečnatých iontů v pitné vodě

Principem stanovení je **chelatometrická titrace** – jedna z metod odměrné analýzy. Při titraci kationty přítomné v roztoku vytvářejí s některými aminopolykarboxylovými kyselinami komplexy, které jsou sice rozpustné, ale jsou velmi málo disociované. Titracním činidlem je nejčastěji roztok disodné soli ethylendiamintetraoctové kyseliny,

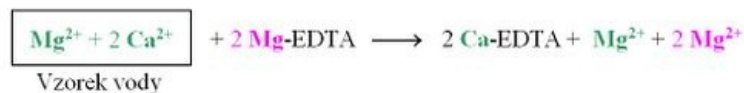
zkráceně Na₂EDTA (chelaton 3, komplexon III). Na₂EDTA vytváří s polyvalentními kationty chelátové komplexy, v nichž je poměr kovu a EDTA vždy 1:1.

K indikaci bodu ekvivalence slouží při komplexometrii tzv. **metalochromní indikátory** – barevné látky, které tvoří s ionty kovů rovněž komplexy. Metalochromním indikátorem při stanovení Mg²⁺ v alkalickém prostředí je eriochromčerní T (EČT). Roztok EČT je za podmínek titrace (pH 11) zbarven **modře**. Chelátový komplex eriochromčerní T s Mg²⁺ (EČT-Mg) je zbarven **vínově červeně**.

Při *stanovení koncentrace samotných hořčnatých iontů* se využívá skutečnosti, že komplex EČT-Mg je méně stabilní než chelát Mg-EDTA.

Za přítomnosti eriochromčerní T se v bodě ekvivalence mění vínově červené zbarvení komplexu EČT-Mg na modré zbarvení samotného indikátoru EČT.

Současné stanovení Ca²⁺ a Mg²⁺ je pak založeno na tom, že chelát Ca-EDTA je stabilnější než chelát Mg-EDTA. Na počátku titrace se k roztoku vzorku vody přidá roztok chelátu Mg-EDTA. Jsou-li v roztoku přítomny vápenaté a hořčnaté ionty v poměru např. 2:1, dojde k reakci:



Tímto se všechny kationty Ca²⁺ v roztoku nahradí kationty Mg²⁺, které vytvoří s přidáním indikátorem vínově červený komplex:



Následující chelatometrická titrace proběhne pouze s Mg²⁺, které představují souhrn Ca²⁺ a Mg²⁺ v původním vzorku. Konec titrace se projeví čistě modrým zbarvením indikátoru.



Úkol: Stanovení souhrnného obsahu vápenatých a hořčnatých iontů v pitné vodě – pdf

Dusičnany

Dusičnany nejsou samy o sobě toxické, zčásti jsou však mikroflórou ústní dutiny, při některých infekcích i střevní mikroflórou, redukovány na **toxické dusitany**. Tato skutečnost může být významná při požití většího množství dusičnanů.

Přijatelný denní příjem je 4-5 mg NO₃⁻/kg tělesné hmotnosti, přitom podíl příjmu NO₃⁻ pitnou představuje průměrně třetinu.

Nejvyšší mezní hodnota NO₃⁻ v pitné vodě je 50 mg/l.

Pro splnění podmínek jakosti pitné vody musí být dodržena následující podmínka:

$$\frac{\text{NO}_3^- (\text{mg/l})}{50} + \frac{\text{NO}_2^- (\text{mg/l})}{3} \leq 1$$

Voda pro kojence z pohledu prevence dusičnanové alimentární methemoglobinaemie může obsahovat jen do **15 mg NO₃⁻/l**.

V potravě je nejvyšší obsah dusičnanů v některých druzích zeleniny (zvláště kořenové), kde často přesahuje hodnotu 1000 mg/kg. Nejméně dusičnanů obsahuje plodová zelenina, nejvíce červená řepa, skleníkové ředkvičky a saláty. Vysoká koncentrace NO₃⁻ ve vodním zdroji signalizuje zpravidla průnik vody vrstvami se značnou úrovní biologických dějů, a tedy značnou pravděpodobnost bakteriální kontaminace.

Důkaz dusičnanů ve vodě pomocí difenylaminu

Dusičnany oxidují v prostředí *koncentrované* H₂SO₄ difenylamin na modře zbarvený produkt.

Stejnou reakci poskytují i dusitany (a to i v prostředí *zředěné* H_2SO_4), ty však lze prokázat specifickou diazotační reakcí.

Úkol: Důkaz dusičnanů ve vodě pomocí difenylaminu – pdf

Stanovení dusičnanů ve vodě pomocí salicylové kyseliny

Ionty NO_3^- reagují v silně kyselém prostředí se salicylovou kyselinou. Salicylová kyselina se nitruje a po alkalizaci poskytuje žlutý nitrosalicylát, který se stanoví spektrofotometricky při 410 nm.

Úkol: Stanovení dusičnanů ve vodě pomocí salicylové kyseliny – pdf

Orientační stanovení dusičnanů ve vodě pomocí proužků Nitrotest

Dusičnany jsou pomocí redukčního činidla, obsaženého v indikační zóně proužku, redukovány na dusitany. Z dusitanů je silně kyselým pufrům vytěsněna kyselina dusitá, která diazotuje aromatický amin. Jeho kopulací s *N*-(1-naftyl)-ethylendiaminem vzniká červenofialově zbarvená azosloučenina. Intenzita zabarvení zóny je úměrná koncentraci dusičnanů přítomných ve vzorku.

Jsou-li ve vzorku přítomny vedle dusičnanů i dusitany, zbarvení zóny odpovídá jejich součtu.

Úkol: Orientační stanovení dusičnanů ve vodě pomocí proužků Nitrotest – pdf

Stanovení dusičnanů ve vodě pomocí iontově selektivní elektrody

Měří se elektromotorické napětí E nezátíženého galvanického článku tvořeného dusičnanovou iontově selektivní elektrodou (ISE) a referentní argentchloridovou elektrodou s dvojitým solným můstkem s roztokem K_2SO_4 jako můstkovým elektrolytem (SO_4^{2-} ionty neovlivňují potenciál dusičnanové ISE). Měrnou částí dusičnanové ISE je pevná plastová membrána, ve které je jako změkčovadlo rozpuštěn ionofor citlivý na NO_3^- ionty. ISE mění svůj elektrický potenciál podle Nernstova vztahu, tzn. úměrně logaritmu aktivity dusičnanových iontů $a_{\text{NO}_3^-}$ v roztoku v rozmezí 10^{-6} – 10^{-1} mol/l:

$$E = \text{konst.} - 59,2 \times \log(a_{\text{NO}_3^-} + \text{koef. selektivity} \times a_{\text{interferujících iontů}})$$

Pro dostatečnou přesnost měření musí platit:

$$\text{aktivita } \text{NO}_3^- \gg (\text{koef. selektivity} \times \text{aktivita interferujících iontů}).$$

Pokud není splněna výše uvedená podmínka, je nutno interferující ionty odstranit, např. vysrážením nebo maskováním v komplexu.

Interferující ionty pro dusičnanovou ISE jsou v pořadí: nejvíce $\text{ClO}_4^- \gg \text{I}^- > \text{Br}^- \gg \text{HCO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- \gg \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$.

Membrána je velmi citlivá na lipofilní látky, které membránu nenávratně poškozují. Pro stanovení koncentrace dusičnanů se zhotoví kalibrační graf: změřené napětí E několika kalibračních roztoků o známé koncentraci iontů NO_3^- je vyneseno do grafu jako závislost napětí E na logaritmu koncentrace NO_3^- . Ze změřeného napětí E v neznámém vzorku lze pak v grafu odečíst hodnotu $\log c(\text{NO}_3^-)$ a odlogaritmováním získat $c(\text{NO}_3^-)$ v jednotkách mol/l.

Obdobným způsobem lze stanovit obsah dusičnanů v zeleninových šťávách nebo extraktech.

Úkol: Stanovení dusičnanů ve vodě pomocí iontově selektivní elektrody – pdf

Dusitany

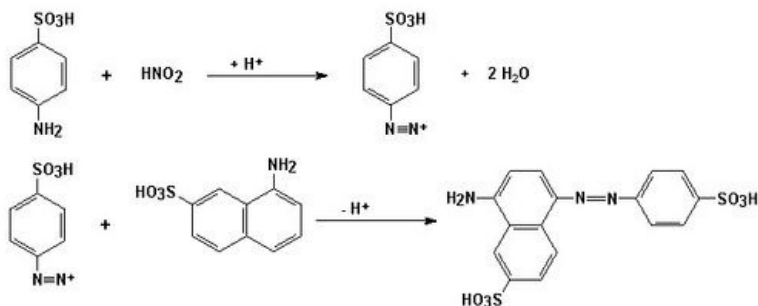
Dusitany jsou toxické (pro člověka od několika desítek miligramů), způsobují kromě jiného oxidaci hemoglobinu na hemiglobin (methemoglobin) nebo reagují v trávicím traktu se sekundárními aminy, resp. amidy přijatými potravou za vzniku nitrosaminů, resp. nitrosamidů, z nichž některé jsou silně karcinogenní. Vznik nitrosaminů/nitrosamidů je silně potlačen při současném podání vitamínu C.

Dle vyhlášky nejvyšší mezní hodnota NO_2^- v pitné vodě je 0,5 mg/l.

Přítomnost dusitanů ve vodě znamená zpravidla značné znečištění vody při jejím prostupu vysoce biologicky aktivními vrstvami.

Důkaz dusitanů

Specifickou a velmi citlivou reakcí na důkaz dusitanů je diazotační reakce, při níž reaguje dusitan se sulfanilovou kyselinou v prostředí octové kyseliny za vzniku diazoniové soli, která kopuluje s 1-naftylamin-7-sulfonátem za vzniku červenofialového azobarviva:



Metodu lze využít i ke kvantitativnímu fotometrickému stanovení dusitanů.

Úkol: Důkaz dusitanů diazotační reakcí – pdf

Amonné ionty

Nejvyšší mezní koncentrace NH_4^+ v pitné vodě je 0,5 mg/l.

Poměr $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ v roztoku závisí na hodnotě pH.

Přítomnost kationtů NH_4^+ (nebo amoniaku v alkalických vodách) je většinou ukazatelem hrubého znečištění pitné vody produkty rozkladu dusíkatých organických látek, hlavně proteinů a močoviny (průsaky z kanalizace, žump, silážních jam, aj.).

Důkaz amonných iontů

Na důkaz iontů NH_4^+ lze použít Nesslerovo činidlo (alkalický roztok $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$).

Reakce je využívána i k fotometrickému stanovení amoniaku a amonných solí.

Úkol: Důkaz amonných iontů – pdf

Stanovení amoniaku zpětnou titrací

Amoniak je těkavá látka a během titrace dochází ke značným ztrátám. Proto při stanovení amoniaku se používá **zpětná titrace**. Podstata zpětné titrace spočívá v přidání přebytku roztoku HCl, který zreaguje s amoniakem za vzniku NH_4Cl .



Nadbytek roztoku HCl se následně titruje odměrným roztokem NaOH.

Úkol: Stanovení amoniaku zpětnou titrací – pdf

Anionty kyseliny fosforečné

Kyselina trihydrogenfosforečná je trojsytná kyselina ($\text{p}K_{\text{A}1} = 2,1$; $\text{p}K_{\text{A}2} = 7,2$; $\text{p}K_{\text{A}3} = 12,3$). Je stálá, nemá oxidační vlastnosti.

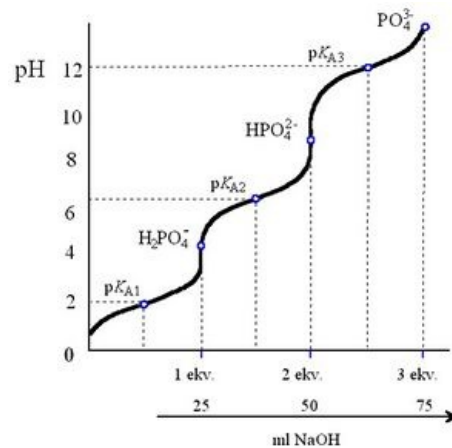
Z $\text{p}K_{\text{A}}$ hodnot vyplývá, že do 1. stupně disociuje jako středně silná, do 2. stupně jako slabá a 3. stupně jako velmi slabá kyselina.

Ověření rozpustnosti fosforečnanů v závislosti na pH roztoku

V roztocích fosforečnanů existují v závislosti na pH ionty H_2PO_4^- jen za kyselé a neutrální reakce, ionty HPO_4^{2-} v roztocích mírně kyselých až alkalických a ionty PO_4^{3-} pouze ve značně alkalických roztocích. Okyselením roztoků přechází fosforečnany na hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany, alkalizací se posunuje rovnovážný stav až k fosforečnanům.

Změny probíhající v roztocích fosforečnanů v závislosti na pH vystihuje titrační křivka kyseliny fosforečné.

Úkol: Ověření rozpustnosti fosforečnanů v závislosti na pH roztoku – pdf



Anionty kyseliny uhličité

Kyselina uhličitá je velmi nestálá, slabá kyselina ($\text{p}K_{\text{A}1}' = 6,4$, $\text{p}K_{\text{A}2}' = 10,3$). Z roztoku ji lze úplně vypudit zahřátím ve formě CO_2 .

Důkaz uhličitánů a hydrogenuhličitánů v roztoku

Úkol: Důkaz uhličitánů a hydrogenuhličitánů v roztoku – pdf