

# Oxid chloričitý z krystalické chemikálie

RNDr. Eva Sobočiková<sup>1)</sup>, Ing. Václav Mergl, CSc.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Zdravotní ústav se sídlem v Brně, [sobocikova@zubrno.cz](mailto:sobocikova@zubrno.cz)

<sup>2)</sup> Vodárenská akciová společnost, a. s., Brno, [mergl@vasgr.cz](mailto:mergl@vasgr.cz)

---

Chloritany a chlorečnany, jako vedlejší produkty uplatnění oxidu chloričitého vyrobeného reakcí chloritanu s kyselinou chlorovodíkovou nebo s chlorem, jsou stále v zorném poli vodárenských pracovníků, aby nebyla v pitné vodě překročena mezní hodnota vedlejších produktů reakce – chloritanů. Přednáška se zabývá laboratorním sledováním projevů chemikálií (z pohledu vedlejších produktů), jejichž reakcí vznikne roztok oxidu chloričitého. Výsledky stanovení jsou porovnávány s měřením z roku 2007.

## Historie limitu pro chloritany

Sledování chloritanů v pitné vodě je problematika poměrně mladá. Tento ukazatel (chloritany) nebyl obsažen v historické normě ČSN 75 7111 Pitná voda z roku 1989, ani ve Směrnici Rady Evropského společenství 98/83/EC z roku 1998. V České republice se poprvé objevuje ve vyhlášce č. 376/2000 Sb., kterou se stanovily požadavky na pitnou vodu a četnost její kontroly. Pokud vodárenská společnost používá k hygienickému zabezpečení pitné vody oxid chloričitý, musí sledovat i mezní hodnotu pro vedlejší produkt rozkladu oxidu chloričitého – chloritany, které mají mezní hodnotu 200 µg.l<sup>-1</sup>, uvedenou ve vyhlášce Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. V citované vyhlášce bylo vymezeno přechodné období od vydání vyhlášky do 24. prosince 2006, kde pro chloritany platil hygienický limit 400 µg.l<sup>-1</sup>. Bylo tedy nezbytné nutné podnikat potřebné kroky a vlastní výzkum, aby bylo možné tuto nastavenou limitní hodnotu v dalším období dodržet, což není mnohdy jednoduché.

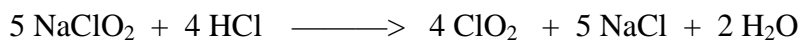
## Oxid chloričitý

Oxid chloričitý má silné oxidační účinky, za běžných teplotních podmínek je to oranžový, ve vodě rozpustný plyn nebo červenohnědá explozivní kapalina se silnými oxidačními účinky. Z tohoto důvodu se připravuje až na místě použití a z bezpečnostních důvodů se nepřeváží. Z běžně dostupných postupů přípravy oxidu chloričitého jsou to reakce chloritanu sodného buď s chlorem nebo s kyselinou chlorovodíkovou (příprava v generátorech). Každý z obou způsobů má svoje specifické výhody.

Reakce s chlorem v mírně kyselém prostředí vyžaduje asi 40 % přebytku chloru, aby proběhla kvantitativně. Výhodou uvedeného postupu je zachování dávkování chloru jako rezervního dezinfekčního činidla, avšak určitou nevýhodou jsou vyšší investiční náklady ve srovnání s druhou metodou. Základní reakce:



Reakce s kyselinou chlorovodíkovou využívá z bezpečnostních důvodů vstupní chemikálie o nízkých koncentracích, neboť koncentrace vzniklého oxidu chloričitého v reaktoru nesmí být vyšší než 2 %, vzhledem k spolehlivosti a bezpečnosti provozu. Základní reakce:



Další metody přípravy oxidu chloričitého vycházejí jak z chloritanů tak i z chlorečnanů, resp. z kyseliny chlorečné, a to ve vodném nebo bezvodém prostředí (1).

Jako novou technologii, respektive způsob přípravy oxidu chloričitého, lze označit reakci chloritanu sodného a hydrogensíranu sodného ve vodném prostředí. Koncentrace a množství jednotlivých komponent jsou voleny tak, aby vznikl 0,3% roztok oxidu chloričitého. Takto připravený oxid chloričitý lze skladovat. Základní reakce:



### Laboratorní pokusy

V laboratorních pokusech jsme se zaměřili na podmínky, které měly v laboratorních podmínkách simulovat vliv organického zatížení použité vody na reakci oxidu chloričitého (připraveného z krystalických chemikálií – chloritanu sodného a hydrogensíranu sodného a dále sledování postupného rozkladu připraveného roztoku oxidu chloričitého na vedlejší produkty po kontaktu s vodou upravenou (odebranou za filtry GAU), s  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  kolem  $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ . Záměrem bylo potvrdit, že po použití takto připraveného oxidu chloričitého nejsou v hygienicky zabezpečené vodě chloritany.

Na základě vlastní úvahy byla do vody z úpravny vody odebrané před reaktorem (bez hygienického zabezpečení) aplikována dávka laboratorně připraveného oxidu chloričitého a v průběhu následujícího týdne byl sledován proces rozkladu  $\text{ClO}_2$  na vedlejší produkty – jako jsou  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  a volný chlor. Zároveň byla sledována hodnota ukazatele jakosti vody charakterizující obsah organických látek ve vodě –  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ .

#### Příprava pokusu

##### a) laboratorní příprava roztoku $\text{ClO}_2$

V laboratorních podmínkách (i v provozu) probíhá reakce za atmosférického tlaku. Vstupní chemikálie byly rozpuštěny v demineralizované vodě a smíchány v takovém množství, aby vzniklo 250 ml 0,3% roztoku  $\text{ClO}_2$ .

##### 1. série měření

V den přípravy roztoku činila naměřená hodnota koncentrace  $\text{ClO}_2$   $2\,540 \text{ mg.l}^{-1}$ . Pro získání teoretické koncentrace  $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$   $\text{ClO}_2$  bylo odebráno 31,5 ml připraveného roztoku oxidu chloričitého o koncentraci  $127 \text{ mg.l}^{-1}$  a doplněno na 5 litrů upravenou vodou z povrchového zdroje. Následovalo spikování, promíchání a proměření. Byla naměřena hodnota  $585 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ .

## 2. série měření

Po 14 dnech od přípravy roztoku  $\text{ClO}_2$  naměřená hodnota činila  $3\,600\text{ mg.l}^{-1}$ . Bylo odebráno  $8,33\text{ ml}$  roztoku oxidu chloričitého o koncentraci  $180\text{ mg.l}^{-1}$  a doplněno na  $5\text{ litrů}$  upravenou vodu z povrchového zdroje. Následovalo proměření, stanovená hodnota byla  $235\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ . Následovalo přidání dalšího podílu roztoku oxidu chloričitého ( $1,6\text{ ml}$ ) a promíchání pro dosažení hodnoty  $300\text{ mg.l}^{-1}$ . Po spikování a promíchání byla naměřena hodnota  $298\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ . Po prodlevě  $15\text{ minut}$  pak  $285\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ .

### b) příprava vzorků vody

Do  $5\text{ litrové}$  zábrusové lahve z tmavého skla byl nadávkován roztok oxidu chloričitého a doplněn do  $5\text{ litrů}$  upravenou vodou. Takto připravený vzorek vody byl v časových intervalech v laboratoři podroben analýzám. Mezi analýzami byly vzorky vody umístěny v lednici (v temnu) při teplotě  $8\text{ }^\circ\text{C}$ .

Dá se předpokládat, že v reakčním systému tvořeném vodou s libovolnou koncentrací organických látek bude po reakci s oxidem chloričitým výsledkem roztok, jež obsahuje jak zbytkovou koncentraci  $\text{ClO}_2$ , tak i různou, v čase proměnnou, koncentraci chloritanových a chlorečnanových iontů. Jejich koncentrace je funkcí výchozí koncentrace oxidu chloričitého a typu organických látek přítomných ve vzorku, teploty a dalších fyzikálních faktorů, jakož i funkcí času.

### c) použité metody

Pokles obsahu  $\text{ClO}_2$  byl zjišťován spektrofotometrickou metodou s Amarantovou červení. Pro stanovení  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$  byla použita akreditovaná metoda iontové chromatografie s vodivostním detektorem. U stanovení koncentrace chloritanového iontu se doporučuje vzorek vody před měřením na iontovém chromatografu probublát inertním plynem heliem  $\text{He}$  (případně dusíkem  $\text{N}_2$ ) po dobu alespoň  $10\text{ minut}$  za účelem odstranění případných reziduí oxidu chloričitého ze vzorku vody, jejichž další přítomnost ve vzorku by mohla přispět k pozitivní chybě analýzy chloritanového iontu, a fixovat roztokem ethylendiaminu k zabezpečení jejich dostatečné časové stability.

Formy chloru (vázaný, volná a celkový) byly sledovány pomocí spektrofotometrické metody s reagensy HACH.

Hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  byla stanovena titračně Kubelovou metodou.

## Výsledky sledování

Získaná experimentální data byla zpracována graficky. Byl sledován především vztah koncentrace hlavního sledovaného parametru – oxidu chloričitého a jeho rozkladných produktů a dále vybrané parametry.

Graf 1 a graf 2 zachycují rozklad  $\text{ClO}_2$  v upravené povrchové vodě. Z grafického průběhu koncentrací reakčních forem  $\text{ClO}_2$  vyplývá, že:

- chlorečnanové ionty  $\text{ClO}_3^-$  jsou stejně jako chloritanové ionty  $\text{ClO}_2^-$  produkty reakce přítomny po přidavku roztoku  $\text{ClO}_2$  do upravené vody
- chlorečnanové ionty  $\text{ClO}_3^-$  se jeví poměrně stabilní, v čase mají prakticky neměnný průběh

- u koncentrace chloritanů  $\text{ClO}_2^-$  lze pozorovat vzrůstající tendenci, korespondující s poklesem obsahu oxidu chloričitého
- pokles koncentrace  $\text{ClO}_2$  souvisí s rozkladným procesem  $\text{ClO}_2$  při oxidačně-redukčních a dezinfekčních reakcích.

## Shrnutí

Z provedených orientačních laboratorních pokusů lze vyvodit tyto závěry:

Oxid chloričitý  $\text{ClO}_2$  po jeho aplikaci do upravené vody reaguje s látkami ve vodě obsaženými a prokazatelně vznikají chloritanové ionty  $\text{ClO}_2^-$ , procentuální zastoupení závisí na vlastním charakteru vody, vedle toho jsou prokázány ionty chlorečnanové  $\text{ClO}_3^-$ , jejichž obsah v roztoku se s časem téměř nemění a je poměrně vysoký. Redukce  $\text{ClO}_2$  až na chloridy  $\text{Cl}^-$  probíhá již velmi pomalu, což se projevuje nepatrným zvýšením koncentrace chloridových iontů v závislosti na čase, což bylo také sledováno. Chloritany  $\text{ClO}_2^-$  v upravené vodě s rostoucím časem narůstají. Chlorečnanové ionty  $\text{ClO}_3^-$  v upravené vodě s rostoucím časem vykazují stabilní hodnotu, hned od počátku proměřování.

Bilance forem chloru: zatímco vstupní koncentrace vodného roztoku oxidu chloričitého byla  $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ , prostý součet koncentrací jednotlivých forem chloru klesal z hodnoty 225 na  $116 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$  ve 2. sadě měření, v porovnání s 1. sadou měření, kde při vstupní koncentraci vodného roztoku oxidu chloričitého  $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$  došlo k poklesu obsahu celkové chloru z hodnoty 473 na  $145 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ .

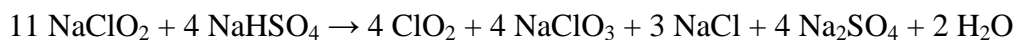
Obsah chloridů v 1. sérii pokusů se mírně zvýšil z hodnoty  $8,9$  na  $9,9 \text{ mg.l}^{-1}$ , ve 2. sérii pokusů s nižší vstupní koncentrací oxidu chloričitého hodnota koncentrace chloridů oscilovala kolem hodnoty  $8,8 \text{ mg.l}^{-1}$ . Hodnota  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$   $1,35 \text{ mg.l}^{-1}$  se téměř nezměnila.

Statické pokusy nepotvrdily, že by nevznikaly vedlejší produkty aplikace oxidu chloričitého v upravené povrchové vodě. Bude vhodné se touto skutečností dále zabývat, neboť praktické zkušenosti uplatnění bezgenerátorového způsobu výroby oxidu chloričitého při hygienickém zabezpečení upravené podzemní vody tyto vedlejší produkty nepotvrzují.

## Závěr

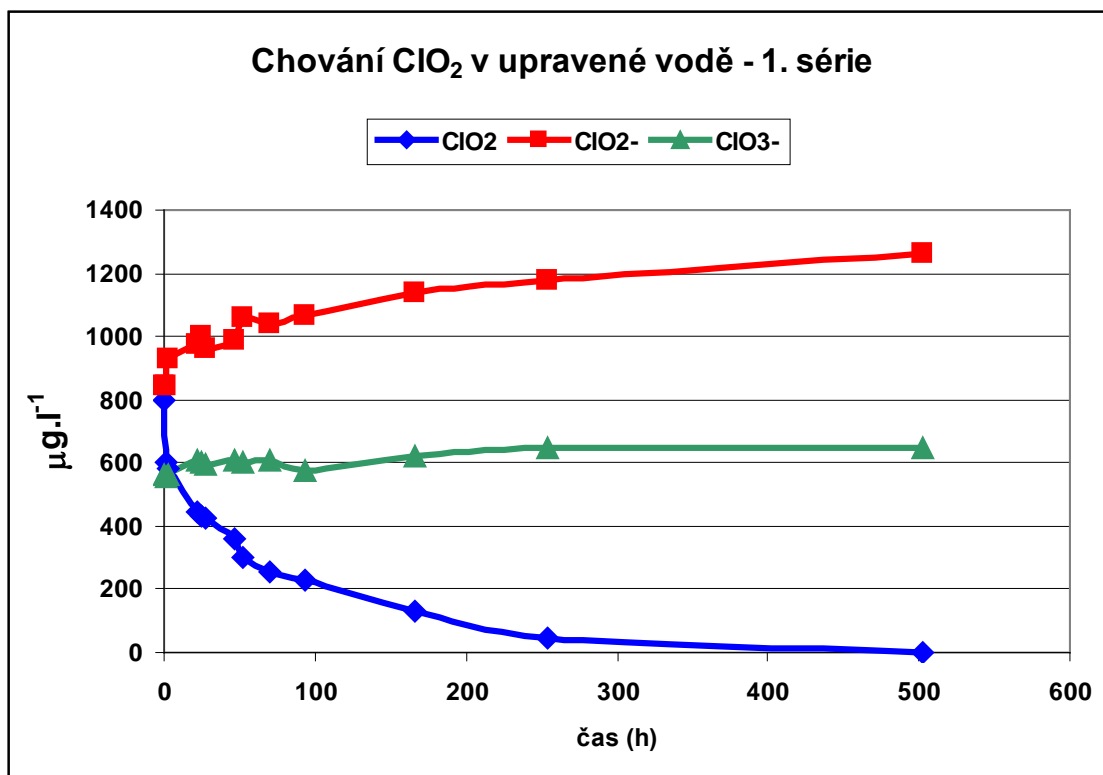
Laboratorně připravený roztok oxidu chloričitého z laboratorních krystalických chemikálií – chloritanu sodného a hydrogensíranu sodného vykazují při smísení s upravenou povrchovou vodou vedlejší produkty chloritany a chlorečnany. Je potřebné tuto skutečnost srovnat s chemikáliemi dodávanými a upravenými pro přímou přípravu roztoku oxidu chloričitého pro hygienické zabezpečení pitné vody, které pravděpodobně obsahují retardér vzniku vedlejších produktů, jak lze posoudit z praktického použití při hygienickém zabezpečení upravené podzemní vody v lokalitě Blatnička (6, 8), kde chloritany ani chlorečnany nebyly prokázány, což lze v současné době přikládat také nízké použité koncentraci aplikovaného oxidu chloričitého  $0,12 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Na základě výsledků stanovení látek obsahujících chlor, vnesených do níže uvedených grafů, které zachycují poměrně značný obsah a stabilitu chlorečnanů v sledovaných vzorcích, by bylo možné se domnívat (a bude vhodné to následně ověřit), že reakce chloritanu sodného s hydrogensíranem sodným probíhá po smíchání reaktantů podle rovnice:

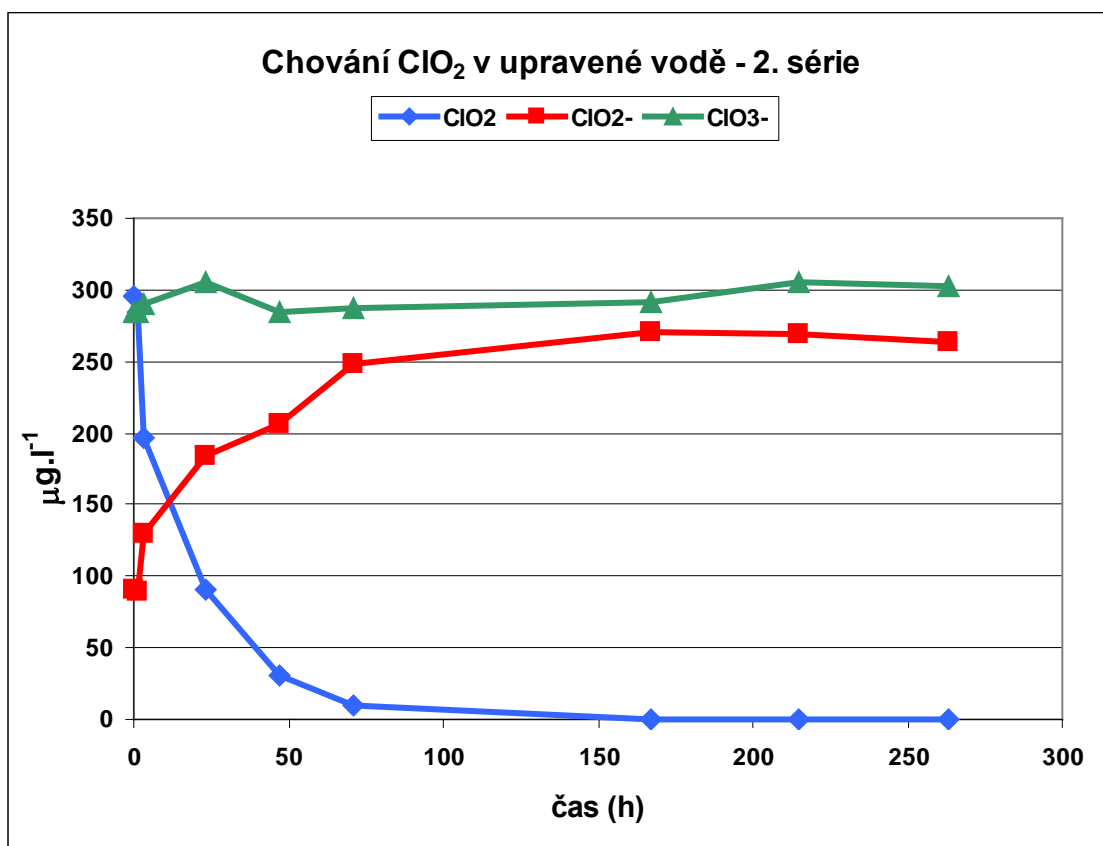


## Literatura

1. Mergl V., Karásek, T., Mazel, L.: Provozní zkušenosti s uplatněním oxidu chloričitého při dezinfekci pitné vody skupinového vodovodu. – Sborník z konference Pitná voda Trenčianské Teplice 2003, s. 141-147
2. Munka K.: Vedľajšie produkty dezinfekcie vody chlórdioxidom,. – Sborník z konference Pitná voda Trenčianské Teplice 2003, s. 148-153
3. Sobočíková E.: Oxid chloričitý – praktické zkušenosti se stanovením rozkladných produktů v pitných vodách. – Sborník z konference Pitná voda Trenčianské Teplice 2003, s. 154-161
4. Sobočíková E., Mergl, V.: Rozklad oxidu chloričitého v upravené vodě. – Sborník XI. konference VODA Zlín 2007, s. 59 – 62
5. Sobočíková E., Mergl, V.: Oxid chloričitý a chlorečnany. – Sborník XII. konference VODA Zlín 2008, s. 77 – 82
6. Balcar D.: Hygienické zabezpečení pitné vody obce Blatnička bezgenerátorovým způsobem přípravy oxidu chloričitého. – Sborník konference Vodárenská biologie 2011
7. Hubáčková J.: Praktické zkušenosti s využíváním ClO<sub>2</sub> – TwinOxide v Srbsku. – Sborník konference Vodárenská biologie 2011
8. Fiala J.: Hygienické zabezpečení pitné vody pro obec Blatnička. – Ústní sdělení, 2011



Graf 1 Průběh rozkladu ClO<sub>2</sub> v upravené vodě – 1. série



Graf 2 Průběh rozkladu ClO<sub>2</sub> v upravené vodě – 2. série