

# Stanovení manganu ve vodách s rozlišením oxidačních stupňů

*Ing. Oldřich Darmovzal*  
Voding Hranice

---

Odstranění manganu (Mn) z vod je důležitým technologickým procesem v úpravě vod. Mn se ve vodách vyskytuje v různých formách a tomu se musí úpravárenská technologie přizpůsobit.

V podzemních vodách se Mn vyskytuje převážně ve dvojmocné formě jako  $Mn^{+2}$  (oxidačním stupni II), což je dáno anoxickým prostředím. Dvojmocný  $Mn^{+2}$  je pak rozpuštěn jako  $Mn(HCO_3)_2$ , případně i  $MnSO_4$ .

V povrchových vodách se pak může vyskytovat i ve vyšších oxidačních stupních, tedy jako troj i čtyřmocný, a to podle obsahu  $O_2$  ve vodě. V anoxickém (redukčním) prostředí bývá jako dvojmocný, ale v přítomnosti  $O_2$  pak výšemocný. Může pak být ve formě hydratovaného koloidního  $MnO_2$  nebo  $Mn^{+3}$  a  $Mn^{+4}$  vázaných v různých organických komplexech tvořených huminovými látkami a pod.

Při úpravě s použitím manganistanu se může Mn vyskytovat jako přebytečný  $KMnO_4$ .

Zatímco  $Mn^{+2}$  v podzemních vodách se obvykle odstraňují klasickými pochody (oxidace  $Mn^{+2}$  rozpuštěným  $O_2$  v alkalickém prostředí, oxidace manganistanem), Mn z organických komplexů nelze prakticky takto vyloučit. Zde je nutno použít razantnějších způsobů, jako je hydrolyza komplexu v alkalickém prostředí (pH 8,5-9) s následnou oxidací části organických látek manganistanem a vyloučením  $MnO_2$  na filtrech s preparovaným pískem nebo oxidace Mn v komplexu vyššími dávkami  $O_3$  zčásti až na  $MnO_4^-$  a jeho odstranění na filtrech s preparovaným pískem.

Při navrhování vhodné technologie odmanganování je tedy nutno použít analytickou metodu, která by jednotlivé oxidační stupně Mn rozlišila.

**V analytice vody se využívají pro stanovení Mn bez ohledu na formu nejvíce 3 metody :**

- 1 Je to oxidace Mn peroxosíranem draselným v kyselém prostředí na  $KMnO_4$ , který se pak stanoví fotometricky při 525 nm.
- 2 Oxidace  $Mn^{+2}$  a  $Mn^{+3}$  rozpuštěným  $O_2$  v silně alkalickém prostředí na  $Mn^{+4}$  s fotometrickým stanovením Mn v barevném komplexu s formaldoximem.
- 3 Redukce vyšších oxidačních stupňů Mn na  $Mn^{+2}$  s fotometrickým stanovením Mn v barevném komplexu s pyridyl azonaftolem ( PAN ).

Je zřejmé, že všemi uvedenými metodami se stanoví celkový Mn bez ohledu na formu.

V naší praxi se vyskytla potřeba rozlišit formy Mn v několika případech. Jako typické uvedeme tři případy, kdy byla použita metoda s PAN.

1- Na ÚV Černovír při poloprovozním pokusu, kdy se měly získat podklady pro návrh technologie úpravy podzemní vody znehodnocené při povodních vyluhováním huminových látek z krycích hlín, bylo nutno pro určení dávky O<sub>3</sub> rozlišit Mn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+3</sup> a Mn<sup>+4</sup>. Pro tyto účely jsme upravili analytickou metodu s PAN tak, že nejdříve se stanovil běžným postupem celkový Mn a pak s vyloučením redukčního kroku (zde přidavku kyseliny askorbové) se stanovil jen Mn<sup>+2</sup>. Mangan se vyskytoval ve vodě v následujícím zastoupení forem :

Mn celkový : 0,309 mg/l, Mn<sup>+2</sup> 0,094 mg/l a Mn<sup>+3</sup>+Mn<sup>+4</sup> 0,215 mg/l.

Je vidět, že i v podzemní vodě lze nalézt v takovém případě Mn v převážné části jako Mn<sup>+3</sup> a Mn<sup>+4</sup>. Technologie pak vyžadovala razantní oxidaci ozonem ve vyšších dávkách až na manganistan, což se projevilo růžovým zbarvením ozonizované vody.

2- V povrchových vodách se Mn ve vyšších oxidačních stupních běžně vyskytuje. To lze vidět u vzorků surové vody na ÚV Klečůvka a ÚV N. Říše :

	Mn celkový mg/l	Mn <sup>+2</sup>	Mn jako KMnO <sub>4</sub>
ÚV Klečůvka - surová voda:	0,609	0,153	-
ÚV N. Říše - surová voda :	0,440	0,037	-
ÚV N. Říše - voda po předozonizaci:	0,471	0,135	0,034 <sup>+</sup>

<sup>+</sup> Stanoveno fotometricky při 525 nm.

Je zřejmé, že v oxických podmínkách se Mn vyskytuje převážně ve vyšších oxidačních stupních, což komplikuje proces odmanganování.

3- Na ÚV Velký Újezd, kde se provádí odmanganování podzemní vody dávkováním KMnO<sub>4</sub>, jsme stejným postupem odlišili Mn<sup>+2</sup> a přebytečný KMnO<sub>4</sub> ve filtrované vodě (přítomnost KMnO<sub>4</sub> byla prokázána reakcí s DPD, o-tolidinem i měřením ORP).

Mn celkový mg/l	Mn <sup>+2</sup>	Mn jako KMnO <sub>4</sub> <sup>++</sup>
0,061	0,039	0,022
0,059	0,057	0,002

<sup>++</sup> Stanoveno výpočtem: rozdíl Mn celk.-Mn<sup>+2</sup>.

Obsluha ÚV pak mohla dávkování KMnO<sub>4</sub> seřadit tak, že KMnO<sub>4</sub> nebyl již v přebytku a nezvyšoval se tím obsah Mn v upravené vodě nad limit normy.

Podobně je možno pro stanovení KMnO<sub>4</sub> použít fotometrování při 525 nm bez přidavku chemikálií a pro stanovení Mn<sup>+3</sup>, Mn<sup>+4</sup> a Mn<sup>+7</sup> i metody s formaldoximem při vyloučení oxidace, tj. jen s přidavkem komplexotvorného činidla (Mn<sup>+3</sup> tvoří také barvný komplex).

V tomto příspěvku jsme ukázali, že některé analytické metody lze použít i v širším rozsahu, než je obvyklé.

#### Literatura :

Pitter P. : Hydrochemie, VŠCHT Praha, 1999.

Merck : Advanced Test Kits.

HACH : Water Analysis Handbook, 3<sup>rd</sup> ed.