

**VŠCHT
PRAHA**

**Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha
Odborná skupina pro analýzy a měření AČE ČR
CSlab spol. s r.o.**

Sborník 2. konference
HYDROANALYTIKA 2007

HRADEC KRÁLOVÉ, 11. - 12. 9. 2007

Generální partner



Partneři konference



SDRUŽENÍ OBORU VODOVODŮ A KANALIZACÍ ČR



Královéhradecká provozní, a.s.

editoři

Vladimír Sýkora, Hana Kujalová

Odborní garanti konference

Prof. Ing. Pavel Pitter, DrSc.

Mgr. Alena Čapková

Doc. Ing. Vladimír Sýkora, CSc.

Organizační výbor

Ing. Alena Nižnanská

Ing. Hana Kujalová

Ing. Zuzana Cejpková, CSc.

Ing. Eva Břízová, CSc.

Ing. Jan Vilímec

RNDr. Pavel Kořínek, Ph.D.

© CSlab spol. s r.o., 2007

Texty publikované ve sborníku neprošly jazykovou korekturou, proto za věcnou a jazykovou správnost odpovídají jednotliví autoři. Editoři pouze formátováním textu zajistili jednotnou úpravu všech příspěvků.

ISBN 978-80-239-9815-3

PŘEDMLUVA	1
SEKCE PLENÁRNÍ	3
PROBLÉMY HYDROANALYTIKY SPOJENÉ S NOVELOU NV 61/2003 Sb.....	5
Jágllová V.	
DALŠÍ VÝVOJ HYDROANALYTIKY Z POHLEDU RÁMCOVÉ SMĚRNICE O VODNÍ POLITICE. 11	
Medek J., Ferenčík M., Hájek P.	
TECHNICKÁ NORMALIZACE V OBORU JAKOSTI VOD	23
Fremrová L.	
NORMY PRO ODBĚR VZORKŮ VOD.....	29
Fremrová L.	
ÚPRAVA VZORKŮ ODPADNÍCH VOD PŘED CHEMICKOU ANALÝZOU	33
Čapková A., Fremrová L.	
ODBĚRY VZORKŮ Z VODNÍCH NÁDRŽÍ.....	37
Zelený L.	
VÝSLEDKY ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI V OBLASTI ODBĚRU ODPADNÍCH VOD	43
Nižnanská A., Kořínek P.	
MPS - ZHODNOTENIE METÓD STANOVENIA NUTRIENTOV VO VODÁCH	49
Šuster L., Tkáčová J.	
SKÚŠKY SPÔSOBILOSTI PRE STANOVENIE SULFIDOV VO VODÁCH.....	59
Tkáčová J., Šuster L., Lenártová D., Kassai A.	
NEUTRALIZAČNÍ KAPACITA VERSUS ALKALITA	67
Pitter P.	
STANOVENÍ KNK V ACIDIFIKOVANÝCH VODÁCH	71
Kujalová H., Chovancová (roz. Zimová) B., Sýkora V.	
BROMIČNANY V REÁLNÝCH VZORCÍCH VOD	79
Tomešová H., Outratová L.	
RYCHLÁ KOMPLEXNÍ PRVKOVÁ ANALÝZA PITNÝCH VOD S VYUŽITÍM METODY oTOF-ICP-MS	85
Černohorský T., Krejčová A., Husáková L.	
STANOVENÍ CELKOVÉHO ORGANICKÉHO UHLÍKU (TOC) V ODPADNÍCH VODÁCH A JEHO VZTAH K UKAZATELI CHSKCr.....	89
Vilímc J.	
HLEDÁNÍ REGRESNÍHO VZTAHU MEZI TOC A CHSK_{Mn} V PODZEMNÍCH A POVRCHOVÝCH VODÁCH	95
Mejstříková L.	
VÝZNAM CELKOVÉHO UHLÍKU A CELKOVÉHO DUSÍKU PRO HODNOCENÍ KVALITY BAZÉNOVÝCH VOD	103
Krýsl S., Lexa J., Ořešáková E., Chladová V.	
AKREDITACE KOMERČNĚ DOSTUPNÝCH METOD ZKOUŠENÍ („READY-TO-USE TEST KIT METHODS“)	109
Klokočníková E., Kábrt L., Břizová E.	
TRANSFORMACE 3 SUBJEKTŮ AKREDITOVANÝCH ČIA A 1 SUBJEKTU S POSOUZENÍM ASLAB DO 1 AKREDITOVANÉHO CELKU	111
Hušková R., Kabátová J.	

ZEFEKTIVNĚNÍ SYSTÉMU MANAGEMENTU ZAVEDENÍM ELEKTRONICKY ŘÍZENÉ DOKUMENTACE	117
Chmelová M., Kohutová J., Šigut P.	
METROLOGICKÁ EVIDENCE LABORATOŘE S POUŽITÍM SW EFFIVALIDATION	119
Vavrušková L.	
POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ STANOVENÍ NEL A C₁₀-C₄₀ VE VODÁCH.....	125
Jankovská M.	
ÚPRAVA EXTRAKTU PŘI STANOVENÍ C₁₀ - C₄₀ PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ	129
Koller J., Bindzar J., Marečková L.	
PROBLEMATIKA KOMPLEXNÍCH ANALÝZ MINERÁLNÍCH VOD	135
Tesař J.	
ROZLIŠENÍ ORGANICKÝCH HALOGENOVANÝCH LÁTEK VE VZORCÍCH VOD	141
Koller J., Bindzar J., Kollerová L., Smrčková Š., Chromá L.	
PŘÍSPĚVEK KE STANOVENÍ ADSORBOVATELNÝCH ORGANICKY VÁZANÝCH HALOGENŮ	151
Jedličková K., Ducháčová I., Komárek K., Ferenčík M.	
PLYNOVĚ CHROMATOGRAFICKÉ STANOVENÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK V SEDIMENTECH A KALECH PO PŘEDCHOZÍ KOMBINOVANÉ EXTRAKCI KAPALINOU A MIKROEXTRAKCÍ TUHOU FÁZÍ	159
Bednarčík P., Ferenčík M., Komárek K., Schovánková J.	
EXTRAKCE MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ (MSPE) BIODIESLU Z VODY	165
Elcnerová M., Opatrná L., Komárek K., Kandelová M., Šafaříková M., Šafařík I.	
EXTRAKCE BIS-(2-ETHYLHEXYL)FTALÁTU Z VODY POMOCÍ MAGNETICKY MODIFIKOVANÝCH SORBENTŮ	171
Kandelová M., Havelková L., Komárek K., Elcnerová M., Šafařík I., Šafaříková M.	

SEKCE POSTEROVÁ	177
POUŽITÍ TECHNIKY DIFUZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU K MONITOROVÁNÍ KVALITY POVRCHOVÝCH VOD	179
Diviš P.	
STANOVENÍ POLYBROMOVANÝCH DIFENYLÉTERŮ VE VODNÍCH BEZOBRATLÝCH.....	181
Ferenčík M.	
METÓDY STANOVENIA CELKOVÉHO DUSÍKA VO VODÁCH	183
Lenártová D., Tkáčová J., Kassai A.	
STANOVENÍ CHSK_{Cr} ORGANICKÝCH SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍCH HALOGEN	189
Manda J., Sýkora V., Vundrle L.	
FOSFORESCENČNÍ STANOVENÍ URANU VE VODÁCH - RYCHLÁ, CITLIVÁ A EKONOMICKY DOSTUPNÁ METODA.....	195
Černohorský T., Podhorská R., Kosák R.	
VYUŽITÍ TECHNIKY HPLC ICP-MS PRO STANOVENÍ FOREM ANORGANICKÝCH PRVKŮ ...	199
Šubrt P., Fejfušová J., Hrdličková E.	
REJSTŘÍK AUTORŮ.....	205
INZERCE.....	209
VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí.....	211
CSLab spol. s r.o.	213
Asociace čistírenských expertů ČR.....	215
MERCK spol. s r.o.	217
VEOLIA VODA, Královéhradecká provozní, a.s.	219
Severočeské vodovody a kanalizace, a.s.....	221
Pražské vodovody a kanalizace, a.s.....	223
Laboratoř MORAVA s.r.o.....	225
Monitoring s.r.o.	227
Enviro-Ekoanalýtika, a.s.....	229

PŘEDMLUVA

V tomto roce se koná v pořadí 2. konference nazvaná „Hydroanalytika 2007“. O genezi tohoto názvu bylo pojednáno ve sborníku z 1. konference v roce 2005, kde byly rovněž nastíněny odborné okruhy této konference. Odborným obsahem této akce má být široké spektrum klasických a instrumentálních analytických metod používaných v analýze různých druhů vod. Organizátoři a odborní garanti nepředpokládali a nepředpokládají, že by tyto konference měly být věnovány vždy jen jedné vybrané skupině látek, nebo jen jedné skupině analytických metod, které zajímají jen omezený okruh odborných pracovníků. Předpokládá se, že smyslem těchto konferencí má být širší informovanost hydroanalytiků o posledních poznatcích v metodice analytických postupů týkajících se různých látek a různých druhů vod, přičemž nelze zapomenout na problémy odběru vzorků, technickou normalizační činnost, akreditaci laboratoří a legislativní aspekty, které se těchto otázek týkají. Měly by tedy tyto konference mít i určitý pedagogický dopad na účastníky, aby se mohli seznámit i s analytickými postupy používanými při analýze zvláštních druhů přírodních, užitkových či odpadních vod a rozšířit tak své odborné znalosti. V tomto směru se na 2. konferenci podařilo tuto koncepci dodržet. Jsou zařazeny např. přednášky pracovníků z Referenční laboratoře přírodních léčivých zdrojů týkající se hydroanalytiky minerálních vod. Bude tedy možné porovnat různé metodiky lišící se u vod s vysokou celkovou mineralizací a seznámit se se stanovením některých plynů v minerálních vodách, které se při běžné analýze přírodních, užitkových a odpadních vod nestanovují. Dále je pozornost věnována i problematice hydroanalytiky a jakosti bazénových vod, která je v důsledku přijaté legislativy značně populární.

Z hlediska vztahu hydroanalytiky k legislativě přislíbil účast zástupce jak Ministerstva životního prostředí, tak i zástupce Ministerstva zemědělství, protože v obou případech se připravuje nová legislativa, která úzce souvisí s analytickými metodami, způsoby odběru a úpravy vzorků před chemickou analýzou a s monitoringem. Tito pracovníci jsou nezastupitelní při informacích o vývoji v EU a o možnostech financování monitoringu v ČR, což velmi úzce souvisí s provozem analytických laboratoří.

Nezbytná je dostatečná informace o nově vydaných, připravovaných a revidovaných normách, nebo normách připravovaných k revizi, protože okruh sledovaných látek se rozšiřuje a vyvíjejí se metody, kterými lze stanovovat již i ultrastopové koncentrace některých polutantů v ng/l. Lze se zmínit o nových normách zabývajících se stanovením polychlorovaných terfenylů, nových vybraných pesticidů a ftalátů, polycyklických aromatických uhlovodíků metodou GC-MS, vybraných organických fluorderivátů aj. Za zmínku stojí návrh normy pro stanovení polyaromatických uhlovodíků tenkovrstvou chromatografií, což je v hydroanalytice jeden z mála návratů k této technice. S těmito postupy se jistě setkáme na dalších konferencích Hydroanalytika. Na současné konferenci jistě neunikne pozornosti postup extrakce látek na magneticky modifikovaných sorbentech, pokroky ve stanovení uhlovodíků C₁₀ až C₄₀ a vztah tohoto stanovení k NEL, což může vyvolat diskusi, a možnost rozlišení organických halogenderivátů ve vodách.

Vynikající analyzátorová technika s možností stanovení stopových a ultrastopových koncentrací nebezpečných polutantů nemůže splnit očekávání, pokud není zajištěn správný odběr a úprava vzorků. Proto i na druhé konferenci je této otázce věnována náležitá pozornost, a to jak z hlediska nových norem, tak i z hlediska praktických zkušeností a zkoušení způsobilosti. Tyto otázky souvisí i s novelou nařízení vlády č. 61 a s připravenou TNV 75 7315 zabývajících se úpravou vzorků odpadních vod před analýzou, která vyvolala mimořádně rozsáhlou diskusi. Bezesporu jednou z důležitých činností, která zajímá většinu hydroanalytických laboratoří je akreditace a posuzování způsobilosti laboratoří. I v tomto směru je tato tematika na konferenci zajištěna odpovědnými pracovníky a posuzovateli ČIA, CSLab a PVK.

Většina ohlasů na první konferenci, které byly vyhodnoceny z anketních lístků, vyzněla pozitivně. V současné době nebylo možné vyhovět všem požadavkům, které se týkaly odborné náplně, protože organizátoři nepovažovali za účelné prodlužovat konferenci z dosavadních dvou na tři dny. Doufám, že i druhá konference Hydroanalytika splní svůj účel a bude stejně úspěšná a zúčastní se jí opět nadprůměrný počet zájemců.

Pavel Pitter

SEKCE PLENÁRNÍ

PROBLÉMY HYDROANALYTIKY SPOJENÉ S NOVELOU NV 61/2003 Sb.

Veronika Jáglová

Ministerstvo životního prostředí, odbor ochrany vod, Vršovická 65, 100 10 Praha 10
veronika_jaglova@env.cz

Proces novelizace nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, byl velmi zdoluhavý. Nakonec byla novela nařízení 18.7.2007 schválena vládou ČR a od 1. října 2007 by již měla být platná včetně Metodického pokynu, který bude značně rozsáhlý a bude nedílnou součástí vlastní novely.

Na zpracování návrhu novely se podílela velmi široká pracovní skupina, která byla tvořena zástupci všech dotčených resortů a organizací. Tato skupina byla rozdělena na koordinační skupinu a na 4 expertní skupiny, z níž se expertní skupina A - Předběžná úprava vzorku a analytické metody - zabývala problematikou spojenou s hydroanalitikou.

V následujícím textu jsou zmíněna nejvíce diskutovaná témata v rámci expertní skupiny A a odlišné názory zástupců jednotlivých resortů. Některá témata se promítala i do ostatních expertních skupin.

METODY STANOVENÍ A ODKAZY NA ČSN

Jedním z diskutovaných témat byla problematika uvádění analytických metod stanovení včetně těch referenčních u jednotlivých emisních a imisních ukazatelů a dále pak odkazy na příslušné ČSN.

Bylo dohodnuto, že k emisním ukazatelům nebudou uváděny metody stanovení a ČSN přímo do přílohy novely nařízení vlády, ale budou ošetřeny pouze metodickým pokynem k novele.

Platný metodický pokyn odboru ochrany vod MŽP - Analytické metody stanovení hodnot znečišťujících látek a jejich skupin v odpadních vodách (dále jen „ukazatelů znečištění“) pro účely stanovení výše emisních limitů vodoprávním úřadem, sledování jejich dodržování a kontrolu - ze dne 17.5.2005 je relativně nový a v podstatě vyhovuje. Bylo pouze doporučeno upřesnit v něm otázku odběru vzorku (doporučené nádoby) a v některých případech předúpravu vzorku a čas zpracování. Vždy je nutné dodržovat platnou ČSN EN ISO 5667-3, Jakost vod - Odběr vzorků- Část 3 Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi.

U imisních ukazatelů bylo původně zamýšleno ošetřit stanovovaný ukazatel pouze rozhodčí (referenční) metodou stanovení, požadavkem dodržení minimální meze stanovitelnosti použité metody nebo postupu (standardní operační postup, tj. SOP), stanovené přesnosti metody a platné ČSN EN ISO 5667-3 v metodickém pokynu. Také se uvažovalo o zpracování případného metodického pokynu obdobně jako u emisních standardů (viz. výše). Nakonec budou doporučené metody stanovení imisních standardů v Metodickém pokynu k novele uvedeny pouze odkazem na Rámcový program monitoringu ČHMÚ, protože by bylo zbytečné metody opisovat.

Pro zvlášť nebezpečné látky (dále jen „ZNL“) platí totéž co pro emisní standardy, metody stanovení budou opět uvedeny jen v metodickém pokynu k novele.

V případě stanovení celkového dusíku (tabulka 1a a 1b Přílohy 1 k novele) byla jako povinná metoda vypuštěna Kjeldahlova metoda, vzhledem k tomu, že je již zastaralá.

TYPY VZORKŮ

Dalším velmi diskutovaným tématem byly typy vzorků a jejich odběr.

V celém textu novely včetně příloh byl termín „slévaný vzorek“ nahrazen z hlediska správnosti termínem „směsný vzorek“.

Řešena byla také problematika určení místa odběru vzorku z pohledu vzdálenosti mezi zdrojem a místem odběru především v návaznosti na průmyslové odpadní vody z průmyslových areálů. V případě posunu odběrového místa blíže ke zdroji je třeba přihlídnout k tomu, že v místech areálu podniku, kde znečišťovatel dosud odběr a stanovení neprováděl, to může být spojeno s potřebou vybudování nového odběrového místa, což znamená další finanční náklady.

V případě městských odpadních vod (tabulka 1a přílohy 1 k novele) byly sjednoceny typy vzorků pro hodnoty „p“ (resp. „průměr“) a „m“. Ve stávajícím znění nařízení je pro stanovení maximální nepřekročitelné koncentrace „m“ stanoven typ vzorku A pro všechny kategorie ČOV. Dochází pak k tomu, že výsledky stanovení „m“ a „p“

nejdou srovnatelné. V novele je tedy nově uvedeno, že vodoprávní úřad stanoví typ vzorku pro stanovení hodnoty „m“ v souladu se stanovením hodnoty „p“.

V poznámce 2 k tabulce 1 přílohy č. 4 k novele byla na návrh AČE ČR upravena definice pro směsný vzorek typu C (24 hodinový směsný vzorek získaný sléváním 12 objemově průtoků úměrných dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin), tak aby byla jednoznačnější. Výsledná definice zní : „typ C je 24 hodinový směsný vzorek získaný sléváním 12 dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin o objemu úměrném aktuální hodnotě průtoků v době odběru dílčího vzorku“.

Vzorek A nebo B pro kategorie ČOV 500 – 2000 EO?

V prvním návrhu novely bylo pro kategorii ČOV 500 – 2000 EO odsouhlaseno použití směsného 24 hodinového vzorku B namísto stávajícího 2 hodinového vzorku A. Důvody k této změně byly následující. Podle přílohy 1D bod 1 směrnice Rady 91/271/EHS o čištění městských odpadních vod mohou být použity alternativní metody k 24 hodinovým vzorkům, pokud lze prokázat, že poskytují rovnocenné výsledky. Rozhodující tedy je, aby použití vzorku A nebylo v rozporu se směrnicí. Vzorek typu B pro menší čistírny má podle některých analytiků větší vypovídací schopnost o vypouštění znečištění než 2 hodinový vzorek typu A, u něhož jsou zjištěné údaje extrémně závislé na konkrétní době, kdy se vzorek odebírá. V zájmu vypovídací hodnoty výsledků je ze strany ČIŽP jednoznačná preference 24 hodinových vzorků také proto, že je předpoklad, že odběr bude dělat akreditovaná laboratoř a tento odběr tedy nebude ovlivněn provozovatelem ČOV. Dvouhodinové vzorky jsou silně odvislé na denní době odběru a právě v této velikostní kategorii se denní nerovnoměrnost značně projevuje. Zároveň se nejedná o tak malé ČOV, které by neměly již žádný vliv na znečištění toku a je tedy třeba mít o těchto zdrojích relevantní údaje.

Proti změně vzorku A na vzorek B se zvedla velká vlna odporu ze strany provozovatelů. Podle nich by se jednalo o zbytečnou a nepřiměřenou komplikaci a o zdražení provozu způsobené zavedením automatických odběrových zařízení s chlazením, popř. s ochranou vzorků před zamrznutím. V této velikostní kategorii ČOV se v naprosté většině případů jedná o ČOV typu "ideálně míchaná nádrž", kdy je v celém reaktoru stejná koncentrace látek jako na odtoku. Naprostá většina nově budovaných ČOV v této velikostní kategorii jsou nízkozatěžované systémy s dlouhou dobou zdržení odpadních vod. Vzhledem k míře kolísání zatížení těchto čistíren a hydraulickým dobám zdržení se vzorek typu A nebude významně lišit od vzorku typu B. K jejich monitorování lze tedy 2 hodinový směsný vzorek typu A považovat za dostatečně průkazný. Navíc je nejvyšší látkové a hydraulické zatížení na ČOV mezi 6 a 18 hodinou kdy se dvouhodinové vzorky odebírají. Z hlediska ochrany toku je tedy vzorek typu A příznivější, protože v době vyššího zatížení ČOV na přítoku lze předpokládat možnost mírně zvýšených odtokových koncentrací, které budou ve vzorku typu A zachyceny.

Výsledkem jednání je ponechání vzorku typu A pro kategorii ČOV 500 – 2 000 EO.

ČOV s diskontinuálním vypouštěním

Pod tabulkou 1 přílohy č. 4 k novele je zcela nová poznámka týkající se ČOV s diskontinuálním vypouštěním odpadních vod, která zní takto: Pro čistírny odpadních vod s diskontinuálním vypouštěním odpadních vod stanoví vodoprávní úřad způsob odběru vzorku individuálně.

Původní doporučení ze strany analytiků bylo, aby pro všechny kategorie ČOV nad 500 EO s diskontinuálním vypouštěním odpadních vod byl použit 24 hodinový vzorek typu C.

Tento návrh byl rozporován zástupci SOVAK. Ve stanovisku k dané problematice byly uvedeny následující argumenty. V případě ČOV s diskontinuálním vypouštěním odpadních vod se jedná o přibližně 2 – 4 % všech ČOV v České republice. U systémů SBR je délka fáze vypouštění vyčištěné odpadní vody obvykle 1 hodina z 8 hodin trvání celého cyklu (4 hodiny plnění, 4 hodiny fáze aktivčního a sedimentačního procesu). Cykly jsou proti sobě posunuty tak, že při plnění jedné nádrže reaktoru probíhá aktivční a sedimentační proces v nádrži druhé a naopak. Vlastní vypouštění tedy obvykle trvá 6 hodin (3 hodiny z každé ze dvou nádrží) za celý dne (24 hodin). Je zřejmé, že jakost vypuštěné vody je v každé nádrži v celém svém objemu stejná, neboť nádrže jsou v podstatě dokonale promíchané během aktivční fáze, kdy již žádná odpadní voda do nádrže nepřitéká. Z toho vyplývá, že 24hodinový vzorek je v podstatě technicky neproveditelný, protože není možné odebírat odtékající vodu každé dvě hodiny. Naopak 2hodinový vzorek je zcela reprezentativní, protože lze odebírat při fázi vypouštění 1 hodinu (každých 15 minut) z první nádrže a 1 hodinu (každých 15 minut) z nádrže druhé. Pokud by délka fáze vypouštění byla kratší než 1 hodina, lze v závislosti na konkrétní délce naprogramovat automatický vzorkovač tak, aby byl 2hodinový vzorek (typ A) během 24 hodin dosažen.

Přísně vzato by byl dostačující bodový vzorek odtoku odebraný a smíchaný ve stejném objemu z obou nádrží vždy v průběhu vypouštění, protože koncentrace vyčištěné odpadní vody je prokazatelně v celém objemu nádrže konstantní.

Bodový vzorek

Bodový vzorek zejména jako kontrolní především u malých zdrojů znečištění byl také diskutován a je stále aktuálním tématem v návaznosti na zániky povolení k vypouštění odpadních vod a řešení malých zdrojů znečištění (domovní ČOV a septiky s filtrem). Otázkou je, zda by měl být bodový vzorek jako pojem zaveden do legislativních předpisů a za jakých podmínek a za jakým účelem by byl používán.

NEFILTROVANÉ VZORKY

Ukazatel AOX se ve stávajícím nařízení a tedy i v novele objevuje v příloze 1, 3 i 4. V již zmiňovaném platném metodickém pokynu odboru ochrany vod MŽP - Analytické metody stanovení hodnot znečišťujících látek a jejich skupin v odpadních vodách (dále jen „ukazatelů znečištění“) pro účely stanovení výše emisních limitů vodoprávním úřadem, sledování jejich dodržování a kontrolu - ze dne 17.5.2005 se pro ukazatel AOX uvádí jako úprava vzorku jeho filtrace přes filtr ze skleněných vláken o velikosti pórů $1 \pm 0,3 \mu\text{m}$, analogicky s úpravou v poplatkové vyhlášce č. 293/2002 Sb. resp. 110/2005 Sb. Je třeba zdůraznit, že AOX je definován metodou svého stanovení popsanou v platné normě ČSN EN ISO 9562 a týká se zásadně původního nefiltrovaného vzorku. Filtrace vzorku pro účely zpoplatnění ukazatele AOX byla do české legislativy „zavlečena“ v souvislosti s přijetím zákona č. 58/1998 Sb. a vyhlášky č. 47/1999 Sb. Pro aplikaci stávajícího nařízení, respektive jeho novely je celoplošné předepsání filtrace vzorku před stanovením AOX nepřijatelné, protože např. ve směrnici Rady 86/280/EHS, která je také transponována do nařízení, je ukazatel AOX uvažován rozhodně v nefiltrovaném vzorku. Stanovení AOX po filtraci zachytí v průměru jen cca 20 % znečištění AOX, protože většina tohoto znečištění je nepolární povahy a je zachycena na pevných částicích. Je tedy nutné u každé tabulky, kde se v novele ukazatel AOX objeví, specifikovat, zda se jedná o ukazatel ve filtrovaném nebo nefiltrovaném vzorku. Jednodušším řešením je zcela vypustit filtraci pro ukazatel AOX a to nejen z nařízení, ale i z vyhlášky č. 293/2002 Sb. resp. 110/2005 Sb. a odpovídajícím způsobem zvýšit limitní koncentrace či roční množství vypouštěného znečištění. Tím by byl ukazatel AOX bez filtrace sjednocen pro veškerou českou legislativu a byl by jednoznačně definován postupem dle normy ČSN EN ISO 9562.

RYBNÍKY – FILTROVANÝ VZOREK

Nově byla do novely zařazena poznámka 7) týkající se stávajících biologických dočišťovacích nádrží. Jde o určitou výjimku, kterou povoluje směrnice Rady 91/271/EHS. Rozbory vzorků odtoků z těchto nádrží se provádějí po filtraci filtrem ze skleněných vláken se střední velikostí pórů $0,7 - 1,3 \mu\text{m}$, koncentrace celkových nerozpuštěných látek stanovených v nefiltrovaném vzorku však nesmí přesáhnout hodnotu 100 mg/l. V nefiltrovaném vzorku se stanoví koncentrace nerozpuštěných látek (NL), pokud hodnota nepřekročí 100 mg/l, jsou pak ostatní sledované ukazatele analyzovány ve vzorku filtrovaném.

Tato výjimka se vztahuje pouze na nádrže již existující. Budování nových biologických dočišťovacích nádrží, především na velkých čistírnách odpadních vod, není v zájmu ochrany vod a to vzhledem k tomu, že tyto nádrže jsou často nevhodně či nedostatečně spravovány provozovatelem či majitelem a jejich účinnost stav čištěné vody spíše zhoršuje.

Tato poznámka se nesetkala s kladným ohlasem analytiků, kteří se snaží o sjednocení vzorků tak, aby všechny vzorky byly nefiltrované a homogenní.

TĚKAVÉ LÁTKY

Stanovení těkavých zvláště nebezpečných látek se provádí podle ČSN EN ISO 10301 (757551).

Jedním z návrhů, jak řešit odběry odpadních vod s obsahem těkavých látek, bylo provedení vzorku bodového nebo řadou bodových vzorků.

Výsledným doporučením je stanovit u vypouštění odpadních vod přímo z výroby standardní slévavý 24 hodinový vzorek, ale přitom dodržet přesně způsob předúpravy pro těkavé látky (chlazení odebraného vzorku na $1 - 5 ^\circ\text{C}$ a dodržení času zpracování). Náhrada 24 hodinového slévavého vzorku vzorky bodovými by způsobila daleko větší chybu stanovení, než vytěkání části analytu. Uvedený problém odběru vzorků vod s obsahem těkavých látek se dotýká pouze u těchto šesti položek: tetrachlormetan, hexachlorbutadien, trichlormetan, 1,2-dichlorethan, trichlorethen, tetrachlorethen.

Doporučení pro odběr vzorků těkavých látek bylo ještě následně upřesněno tak, že je třeba definovat koncentrační hranici, kdy je lépe provést směsný odběr vzorku (pro nízké koncentrace) a jedno stanovení a kdy je lépe provést dvanáct jednorázových odběrů (pro vyšší koncentrace) vzorku a dvanáct stanovení.

PŘEDÚPRAVA VZORKŮ

K předúpravě vzorků před stanovením ukazatele odpadních nebo povrchových vod budou v novele místo metod pro stanovení jen odkazy na příslušné normy.

Skupina analytiků se shodla na tom, že je třeba v předpise pro předúpravu vzorků přesně definovat matici (o jakou odpadní vodu se jedná) a formu ukazatele (celkový, rozpuštěný, toxický...). Detailní postup pak bude uveden v příslušné normě.

ZAŘAZENÍ ČOV DO KATEGORIE PODLE POČTU EO

Poznámka 1 pod tabulkami 1a a 1b přílohy č. 1 k novele uvádí, že Kategorii ČOV se rozumí kategorie čistírny odpadních vod vyjádřená v počtu ekvivalentních obyvatel, přičemž EO je definovaný produkcí znečištění 60 g BSK₅ za den. Počet ekvivalentních obyvatel se pro účel zařazení čistírny odpadních vod do velikostní kategorie vypočítává z maximálního průměrného týdenního zatížení na přítoku do ČOV během roku, s výjimkou neobvyklých situací, přívalových dešťů a povodní. Tento výpočet byl převzat ze směrnice Rady 91/271/EHS. Otázkou zůstává, jak se maximální průměrné týdenní zatížení ČOV bude počítat v praxi.

Ve zmíněné poznámce pod tabulkami je také zařazena „výjimka“ pro ČOV pod 2 000 EO, která je obecně uvedena ve stávajícím metodickém pokynu k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. U kategorií ČOV pod 2 000 EO lze použít pro účel zařazení čistírny do velikostní kategorie (v tabulce 1a nebo 1b v příloze č. 1 a v tabulce 1 v příloze č. 4 k tomuto nařízení) výpočet z bilance v ukazateli BSK₅ v kg za kalendářní rok na přítoku do čistírny vydělený hodnotou 21,9. Tato „výjimka“ byla ze strany analytiků hodnocena záporně.

UKAZATEL TOC

Ukazatel TOC (celkový organický uhlík) by měl v budoucnu nahradit ukazatel CHSK_{Cr}, proto byl nově zařazen do novely jako emisní ukazatel pro kategorie ČOV nad 100 000 EO, u kterého vodoprávní úřad stanoví pouze četnost a způsob sledování podle ustanovení § 8 odstavce 3. V návaznosti na změnu znění § 8 byla doplněna četností stanovení TOC do tabulky 1 přílohy č. 4 k novele.

Původní záměr, zavést sledování TOC u všech kategorií ČOV nad 2 000 EO, byl nakonec kompromisně zúžen pouze na kategorii ČOV nad 100 000 EO.

TOC není novým ukazatelem, ve stávajícím nařízení je zařazen mezi imisní standardy v příloze č.3 k nařízení. Sledování TOC má za účel vytvoření časových řad nutných pro očekávaný přechod z CHSK_{Cr} na ukazatel TOC zejména z ekologických důvodů - likvidace vysoce toxických odpadů z analýz CHSK_{Cr}.

Protože je ukazatel TOC úměrný CHSK_{Cr}, má vypovídací schopnost o provozování čistírny. Poměr zmíněných ukazatelů je mj. závislý i na velikosti zdroje, a proto je nutné shromáždit data od všech kategorií ČOV, jež se významně podílejí na množství vypouštěného znečištění. Žádné další náklady na vzorkování a odběry by neměly vzniknout, vzhledem k tomu, že se používá stejný vzorek jako pro stanovení CHSK_{Cr}. Hlavní obavou je zde ekonomická náročnost analýzy. Jedná se o stanovení celkového organického uhlíku, tedy předúpravou není filtrace ale homogenizace a nejedná se tak o drahé či problémové stanovení (lze přirovnat k NEL či AOX). Stanovení je navíc rychlé, plně automatizované a nenáročné na spotřebu chemikálií. Současná cena by také měla klesnout s rostoucím počtem zpracovávaných vzorků.

Obavy jsou také z nutnosti dovozu vzorků do laboratorů vybavených přístrojem pro stanovení TOC. Vzhledem k tomu, že provozovatelé ČOV jsou většinou vodárenské společnosti, které provozují také zdroje a úpravy pitné vody, musí stejně zajišťovat analýzy TOC v pitné vodě dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. jako variantu vůči CHSK_{Mn} v rámci kráceného rozboru pitné vody nebo povinně v rámci úplného rozboru. I to je důvod, že přístroje pro stanovení TOC jsou dnes již poměrně rozšířeny (laboratoře hygienické, vodárenské i komerční, statní podniky Povodí atd.).

Provozovatelé ČOV jsou však jiného názoru a považují zavedení sledování ukazatele TOC za přenášení výzkumných prací, které přísluší výzkumným ústavům, na provozovatele. Provozovatelé nepovažují z analytického hlediska za vhodné provádět stanovení TOC v odpadní vodě na stejném přístroji jako vodu pitnou. Existuje nebezpečí kontaminace přístroje odpadní vodou (paměťový efekt). Aby mohla být na základě sledování TOC podchycena účinnost technologie, je nutné analyzovat souvztažné vzorky odpadní vody jak na přítoku tak na odtoku ČOV, tím se počet analýz zdvojnásobí. Pokud ale bude TOC sledován pouze na odtoku z ČOV, a to jen na základě povinnosti vyplývající z legislativy, bude toto sledování účelové a nepovede výhledově k útlumu stanovení CHSK_{Cr}, jak se ve výhledu předpokládá. Na základě uvedeného je evidentní, že povinnost sledovat TOC v odpadních vodách povede pouze k investicím – nákupu nových přístrojů na stanovení TOC. Laboratoře vybavených tímto přístrojem pro odpadní vodu je málo. Pokud přístroj na stanovení TOC v laboratoři provozovatelů existuje, je to převážně pro analýzu pitné vody.

Názory odborníků jsou velmi odlišné a nezbývá, než počkat, jaký bude mít sledování TOC skutečný přínos a dopad v praxi.

NEL VERSUS C₁₀₋₄₀

Nepolární extrahovatelné látky a jejich stanovení byly také velmi diskutovaným tématem se zcela odlišnými názory jednotlivých členů pracovní skupiny. Každá strana (zejména AČE a Povodí) má profesně jiný pohled na řešení problému a proto byl v původním návrhu novely ustaven jakýsi kompromis v souladu s ČSN 75 7505, která v jedné normě uváděla dvě stanovení lišící se stanovovaným druhem látek, tedy i nutně rozdílnou hodnotou výsledku, a nazývala je shodně NEL.

Původně tedy bylo doporučeno, aby údaje o NEL v připravované novele byly uváděny také jako dva limitující parametry podle účelu použití:

- jeden ukazatel NEL - ropné látky C₁₀-C₄₀ - pro odpadní vody a čistírenský proces s metodou stanovení dle normy ČSN EN ISO 9377-2 s poznámkou, že do ukončení platnosti vodoprávních rozhodnutí, v nichž se uvádí metoda IR, bude možné provádět analýzy i metodou dle ČSN 75 7505 Z1 a zároveň neodkladně řešit významné zdroje jiných - metodou C₁₀-C₄₀ nestanovitelných NEL např. z ČOV měst, parkovišť, benzinových pump, autoservisů, obaloven živců, rafinerií, výroben prefabrikátů a pod., současně i dalšími významnými parametry pro paliva a maziva, adheziva (např. benzenem a jinými možnými aditivy paliv, maziv a adhezi).
- a druhý ukazatel NEL pro povrchové vody (dodržení imisních limitů) a surové vody pro úpravu na vodu pitnou s metodou stanovení dle normy ČSN EN ISO 9377-1 zahrnující komplexní pohled na problematiku NEL. V reálném prostředí toků si analytik většinou nemá šanci „sáhnout“ na konkrétní látku a je nutné problém řešit sumárním parametrem NEL.

Finálně byl ukazatel NEL v celém nařízení vlády nahrazen novým ukazatelem s názvem „uhlovodíky C₁₀-C₄₀“, v návaznosti na změnu Z1 normy ČSN EN ISO 9377-2 (75 7505) Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek – Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem z října 2001. Ukazatel „uhlovodíky C₁₀-C₄₀“ nahrazuje ukazatel NEL tak, že limity pro NEL ve vodoprávních rozhodnutích lze ponechat v platnosti s tím, že novou metodou budou stanovovány spíše nižší hodnoty proti klasickému stanovení NEL (o 20 – 45 % dle typu znečištění).

Vodoprávní úřad by měl požadovat po dobu jednoho kalendářního roku u nových povolení vydaných před zavedením kombinovaného přístupu současné stanovení NEL a uhlovodíků C₁₀-C₄₀, aby bylo možné vyhodnotit souvislost mezi těmito ukazateli při uplatnění kombinovaného přístupu.

POPLATKY

Další řešenou problematikou byly ukazatele a limity poplatků ve vodním zákoně, v nařízení vlády a v poplatkové vyhlášce. Skupina analytiků se usnesla, že zastaralé jsou ukazatele a limity poplatků v příloze 2 B vodního zákona, nikoliv v nařízení vlády. Je tedy nutné dát ukazatele a limity v příloze vodního zákona k poplatkům do souladu s novelou nařízení a tedy i se směrnicí Rady 91/271/EHS, jedná se např. o ukazatel N_{celk}. Návrh úpravy poplatků v poslední verzi bude předložen jako podklad k „velké“ novele vodního zákona, která se chystá na 1. polovinu roku 2008.

Dále bylo doporučeno ponechat u současných ukazatelů hmotnostní i koncentrační limity ve stejné výši, u ukazatelů P_{celk} a N_{celk} zavést koncentrační limity pro ČOV do 100 000 EO a nad 100 000 EO v souladu s novelou a také upravit definici EO dle novely.

NEJISTOTY VÝSLEDKŮ ROZBORŮ ODPADNÍCH VOD

Na jednom z jednání analytické skupiny byla probírána problematika nejistot výsledků rozborů odpadních vod. Vzhledem k současnému stavu v praxi bylo doporučeno prozatím nejistoty ani v novele ani ve speciální metodice neošetřovat. Jako první fáze byla doporučena osvěta s vysvětlením důsledků aplikace interpretování nejistot na hodnocení správnosti souladu výsledků jednoho analytického stanovení včetně nejistoty ve srovnání se standardní hodnotou – limitem (je či není plněn limit ve vztahu ke konkrétní hodnotě stanovení s rozšířeným intervalem nejistoty).

Zatím bude stále platit výklad MŽP z roku 2004, kde se mj. uvádí, že při kontrole dodržování hodnot ukazatelů znečištění stanovených v povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových se nejistoty výsledků rozborů odpadních vod provedených pro jednotlivé ukazatele znečištění podle příslušné technické normy či způsobem individuálně stanoveným vodoprávním úřadem nezohledňují. Pokud se horní mez intervalu nejistoty naměřené hodnoty ukazatele znečištění pohybuje nad emisním limitem, mělo by být měření za účelem spolehlivého zjištění stavu věci v co nejkratší době dvakrát zopakováno a následně statisticky vyhodnoceno. Výsledek se porovná s emisním limitem stanoveným v povolení k vypouštění pro daný ukazatel znečištění, popřípadě s hmotnostním a koncentračním limitem zpoplatnění pro účely placení poplatků za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Cílem je vyloučit jednorázové odchylky a zmenšit statistickou chybu

stanovení. Týká se to pouze nepřekročitelných hodnot „m“, hodnoty „p“ jsou již stanoveny jako průměry či jsou statisticky ošetřeny. Teprve takto „ověřená“ hodnota by měla být podkladem pro případné sankční řízení.

Konečné znění novely nařízení vlády č. 61/2003 Sb. se všemi úpravami, stejně jako návrh Metodického pokynu k novele nařízení naleznete na stránkách odboru ochrany vod MŽP www.ochranavod.cz.

DALŠÍ VÝVOJ HYDROANALYTIKY Z POHLEDU RÁMCOVÉ SMĚRNICE O VODNÍ POLITICE

Jiří Medek, Martin Ferenčík, Pavel Hájek

*Povodí Labe, státní podnik
Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové 3
medek@pla.cz*

Rámcová směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a rady ze dne 23. října 2000 o vodní politice představuje zásadní zlom v přístupu členských zemí Evropské unie k trvale udržitelnému užívání vod, dosažení dobrého stavu vod i ekosystémů závislých na vodách, k jejich ochraně a zlepšování jejich stavu a kvality. Nedílnou součástí implementace na úrovni jednotlivých členských zemí i na úrovni významných mezinárodních povodí je problematika monitorování kvality vod a vodních ekosystémů, což má přímý dopad na činnost laboratorů, provádění zkoušek a vzorkování, tj. na celou hydroanalýtu.

Rámcová směrnice vymezuje základní principy monitoringu a určuje základní filozofii sledování jakosti vod a vodních ekosystémů. Programy pro sledování stavu vod mají zajistit souvislý a úplný přehled o stavu vod v každé oblasti povodí. Monitoring by neměl nadále vycházet z principu „všude sledovat všechno“, ale měl by se soustředit na sledování relevantních ukazatelů v konkrétních profilech, resp. vodních útvech. Posílena je role biologického monitoringu, protože právě stav a charakter oživení vodních ekosystémů může mít o kvalitě vodních ekosystémů větší vypovídací schopnost než pouhý přehled plnění či neplnění limitů a maximálních přípustných hodnot pro jednotlivé ukazatele. Hlavním úkolem monitoringu pro posouzení chemického či ekologického stavu je potom získání dostateku relevantních informací o výskytu jednotlivých látek, jejich koncentracích ve vodách, jejich zdrojích, jejich chování či stabilitě ve vodním ekosystému. To je významné jak z pohledu dodržení některých limitů, např. pro nebezpečné či prioritní látky, jejichž výskyt je třeba omezit či vyloučit v souladu s Rámcovou směrnicí či dalšími předpisy na národní či mezinárodní úrovni, tak z pohledu podpůrných informací pro biologické hodnocení stavu, neboť právě tyto informace mohou vysvětlit rozdíly, odchylky či anomálie v biologickém stavu. V neposlední míře slouží monitoring i jako zdroj informací pro návrhy opatření, které mají vést ke zlepšení stavu či jeho udržení, a pro hodnocení účinnosti těchto opatření.

Rámcová směrnice definuje 3 základní typy monitoringu a jeden typ doplňkový. Jedná se o monitoring:

- situační – s cílem získání informací pro hodnocení dopadů, návrh budoucích monitorovacích programů a hodnocení dlouhodobých změn přírodních podmínek včetně dlouhodobých antropogenních vlivů
- provozní – s cílem zjišťování stavu vodních útvarů, které byly identifikovány jako rizikové a vyhodnocení všech změn stavu ve vazbě na programy opatření
- průzkumný – s cílem vysvětlit příčiny mimořádných jevů, nedosažení environmentálních cílů či ke zjištění velikosti a dopadů havarijního znečištění
- doplňkový – s cílem zajistit dodatečné monitorovací požadavky pro chráněná území jako jsou místa odběru pitné vody či chráněné oblasti stanovišť a druhů.

V rámci implementace Rámcové směrnice v České republice byl ministerstvem životního prostředí schválen Rámcový program monitoringu a ve spolupráci s ministerstvem zemědělství byly schváleny i programy situačního a provozního monitoringu. Pro povrchové vody má program situačního monitoringu, který má mít charakter periodicky prováděné supervize, zajišťovat Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.M., v.v.i. Programy provozního monitoringu pro jednotlivé oblasti povodí mají zajišťovat jednotliví správci povodí, tj. státní podniky Povodí. Realizace těchto programů monitoringu byla v souladu s mezinárodními závazky zahájena k 01.01.2007, přičemž tento monitoring z větší části nahradil sledování kvality vod v tzv. státní síti zajišťované Českým hydrometeorologickým ústavem a doplňkový provozní monitoring správců povodí, resp. správců drobných vodních toků.

Co se týče výběru metod použitých pro monitorování typových ukazatelů, odkazuje Rámcová směrnice na výčet mezinárodních norem, resp. na národní normy, které zabezpečí získání dat stejné odborné kvality a srovnatelnosti. Pro fyzikálně chemické ukazatele se jedná o obecný odkaz na normy CEN/ISO, pro biologické složky jsou některé normy blíže specifikovány přímo v příloze Rámcové směrnice. Co se týče zabezpečení kvality výsledků dat pro účely Rámcové směrnice, lze očekávat postupný proces, který povede k požadavku, aby veškeré vzorkařské a laboratorní práce zajišťovaly subjekty akreditované národními akreditačními orgány, čímž má být dosažena odborná kvalita a vzájemná srovnatelnost veškerých dat o stavu vod a vodních ekosystémů v rámci celé Evropské unie.

Pokud se máme zamyslet nad otázkou, co přinese implementace Rámcové směrnice laboratořím, resp. jaké nové trendy v hydroanalytice či jaké nové požadavky na laboratoře lze očekávat, osobně se domnívám, že se nechystá žádná revoluce. Pouze dochází k potvrzení vývoje, který velké laboratoře očekávaly a na který postupně a průběžně reagovaly již v minulosti.

V oblasti biologického sledování se tradičně sledované komponenty jako je např. makrozoobentos či stanovení zooplanktonu doplňuje o další sledované skupiny organismů jako jsou bentické rozsivky, planktonní sinice, fytoobentos či makrofyta, což souvisí jednak s komplexnějším pohledem na stav a hodnocení vodního ekosystému, jednak je reakcí na některé významné problémy, např. s eutrofizací vodních toků a nádrží.

V oblasti chemických a fyzikálně chemických stanovení se sice pokračuje ve sledování tradičních základních ukazatelů, ukazatelů kyslíkového režimu, sledování základních anionů, kationů a živin, kde jsou dlouhodobé řady sledování, i když nelze očekávat převratné změny. Dynamický vývoj lze naopak očekávat ve sledování prioritních a nebezpečných látek, které jsou přímo či nepřímo uvedeny v přílohách Rámcové směrnice či v dalších platných směrnících a legislativních podkladech EU. Jedná se o celou řadu látek, které jsou vnášeny do vodního prostředí buď z komunálních či průmyslových zdrojů znečištění nebo v důsledku jejich plošného používání. V minulosti používané typy pesticidů a insekticidů jsou z důvodů legislativních, funkčních či ekonomických nahrazovány novými látkami a přípravky, na což musí reagovat i programy monitoringu a laboratoře. Postupně se budou objevovat nové látky či skupiny látek, které se používají či budou nově používat a které mohou proniknout do životního prostředí a ovlivnit jeho stav a které bude nutné sledovat. Vedle prostředků pro ochranu rostlin se jedná o léčiva, veterinární léčiva, látky používané ve stavebnictví a v domácnostech k ochraně materiálů, látky omezující hoření, látky používané v kosmetice, konzervační prostředky apod.

Určité změny lze očekávat i ve sledování kovů a metaloidů, kde vedle tradičně sledovaných základních kationů (Ca, Mg, Na, K) a těžkých kovů (Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, ...) se v měřících programech objevují další ukazatele jako např. bór či uran. Právě uran je příkladem toho, jak se mění důvody sledování ukazatele – původně klasický radiologický ukazatel se začíná sledovat ne s ohledem na svoji radioaktivitu, ale s ohledem na své toxické a ekotoxické vlastnosti. Vedle tradičního sledování celkových obsahů kovů se začínají sledovat i jejich jednotlivé formy ve vazbě na nové legislativní návrhy či mezinárodní dohody (např. rozpuštěný podíl či v kyselině rozpustný podíl). Z hlediska různé toxicity, a tedy různého dopadu na ekosystém hydrosféry se blíží doba, kdy bude pozornost věnována speciálním kovům, neboť u řady kovů a metaloidů bude tato informace podstatná pro hodnocení stavu hydrosféry.

V oblasti „skupinových“ ukazatelů je patrný přechod z ukazatele nepolární extrahovatelné látky k ukazateli uhlovodíky C10 – C40, který byl vynucen legislativními změnami v souvislosti s ochranou ozonové vrstvy. Z jiných legislativních důvodů (platná národní legislativa, resp. platná rozhodnutí a povolení vodoprávních úřadů) je však tento přechod relativně pomalý a postupný. Ze stejných důvodů se jen velmi pomalu a postupně prosazuje celkový organický uhlík, resp. rozpuštěný organický uhlík jako náhrada za tradiční ukazatele kyslíkového režimu (chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou).

Výše uvedené změny v požadavcích na sledované ukazatele se spolu s provozně-ekonomickými vlivy promítají i do nutných změn používaných metod a přístrojového vybavení moderních laboratoří. Při stanovení kovů se vedle techniky AAS v různých formách a klasické ICP začíná u velkých laboratoří objevovat technika ICP-MS. Stejně tak na úseku analýzy prioritních organických látek se objevuje nutnost doplnění technik plynové chromatografie a klasické HPLC o techniku LC-MS, neboť právě technika znamená zásadní změnu možností laboratoří při sledování nově požadovaných ukazatelů. V oblasti analýz anionů, živin, ale i AOX či BSK pokračuje trend, kdy je u velkých laboratoří klasická manuální analytika nahrazována výkonnou instrumentální technikou. A tak se ve vodohospodářských laboratořích můžeme setkat s robotizovanými pracovišti, průtokovými analyzátory či sekvenčními analyzátory, které zpravidla zvyšují kapacitu laboratoře a zvyšují standardnost prováděných analýz a současně šetří stále dražší lidskou práci.

Dovolte mi zmínit ještě jeden aspekt, který bude ovlivňovat další vývoj hydroanalytiky v procesu implementace Rámcové směrnice o vodní politice, a to je aspekt úzké mezinárodní spolupráce. Ochrana vod a cílové zlepšení stavu vod a vodních ekosystémů v celoevropském prostoru takovou spoluprací vyžaduje a předpokládá. To sebou přináší nejen koordinaci programů monitoringu, ale i programů opatření a společné stanovení priorit, cílů a postupů jejich dosažení v mezinárodním měřítku, a to zejména v mezinárodních povodích velkých řek jako je Labe, Dunaj či Odra a na přeshraničních vodních útvarech. Mezinárodní měřicí programy jako např. mezinárodní program měření Labe schvalovaný každoročně Mezinárodní komisí pro ochranu Labe a aktivity společných pracovních skupin expertů byly a jsou citlivým barometrem vývoje v této oblasti. Není náhodou, že se již několik let sleduje bór a celá řada pesticidních látek či že se od letošního roku sledování kovů rozšířilo o uran a o vybrané kovy v rozpuštěné formě (Cd, Ni, Pb, Hg). V návrhu společného měřicího programu pro rok 2008 se potom objevují další prioritní látky, např. vedle alfa-endosulfanu i beta-endosulfan, polybromované difenylethery mají být sledovány pomocí šesti ukazatelů (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 a BDE-154) a poprvé jsou do návrhu zařazeny některá léčiva, jejichž relevantní výskyt v celém toku řeky Labe se předpokládá (ibuprofen, diclofenac, carbamazepin). Jako výstup činnosti expertů pro jakost vody byly

připraveny pro jednotlivé mezinárodní měrné profily přehledné tabulky škodlivých látek pro posouzení chemického, resp. ekologického stavu za období od roku 2000. Při tvorbě těchto tabulek byly vybrány ukazatele, které se objevují v evropské legislativě, resp. pro které byly zpracovány německé normy pro životní prostředí. Pro každou sledovanou látku a pro každý rok jsou zde potom uvedeny charakteristické hodnoty koncentrací, které byly vypočteny uzanční metodou při opakovaném výskytu, resp. maximálně nalezená koncentrace při ojedinělém výskytu. I když tento přístup k ověření relevantnosti výskytu prioritních látek není jediný a i když výčet ukazatelů je poplatný době vzniku tabulek a z dnešního pohledu není možná již zcela úplný, uvádím tyto tabulky pro profil Labe - Valy (tab.1 a 2), neboť poskytují dobrý přehled o tom, jaké látky byly postupně zařazovány do sledování a v jakých koncentracích se vyskytují, ale také, o jakých látkách nemáme zatím dostatek informací a je potřeba hledat cesty k jejich zařazení do měřících programů, příp. ke zvládnutí jejich analytického stanovení.

Závěrem mi dovoluji vyjádřit přesvědčení, že české hydroanalytické laboratoře jsou technicky i odborně dobře připraveny, aby se vyrovnaly s novými úkoly a trendy, které ve sledování povrchových, resp. podzemních vod přináší implementace evropské legislativy. Odborná erudice pracovníků i špičkové vybavení řady laboratoří, které se přes velké ekonomické nejistoty a problémy každodenního života daří průběžně posilovat, vytváří dobré předpoklady pro plnou srovnatelnost českých dat z hydrosféry v celoevropském kontextu i pro kvalitní mezinárodní spolupráci, kde se české hydroanalytické laboratoře mohou stát vítanými partnery a hrát důstojnou roli.

Tab.1 Škodlivé látky pro posouzení chemického stavu – Labe – Valy – 2000-2006

Č.	Ukazatel	RS 2000/60 příl. X prioritní látky	RS 2000/60 příl. IX (dceřin.- RS 76/464)	RS 76/464 neupravená ná dceřin. RS	EU kvalit. Normy pro životní prostředí (UQN)	Jednotka	Valy 2000 [CZ]	Valy 2001 [CZ]	Valy 2002 [CZ]	Valy 2003 [CZ]	Valy 2004 [CZ]	Valy 2005 [CZ]	Valy 2006 [CZ]
1	Alachlor	1				µg/l				0,014 #	0,075 #	0,126 #	0,013 #
2	Anthracen	2°				µg/kg	722	590	239	182	132	152	165
3	Atrazin	3°			0,01	µg/l		0,0033	0,0016	0,0024	0,0089 #	0,0053 #	0,023 #
4	Benzen	4		7	10	µg/l	0,04	0,061	0,035	0,032	0,104	0,03	0,016
5	Bromovaný Difenyloether (Pentabromdifenyloether)	5*				µg/l	0,61	0,97	0,32	0,48	1,2 #	0,3	0,24
6	Kadmium	6*	12		1	µg/l	0,5 #	0,2 #	0,1 #	0,05	0,17	0,19	0,1
7	Chloralkány C 10-13	7*				µg/l							
8	Chlorofenylphos	8				µg/l							<0,005
9	Chlorpyrifos	9°				µg/l				<0,005	0,006 #	<0,005	<0,005
10	1,2-dichlorethan	10	59		10	µg/l	<0,1	0,16 #	<0,1	0,12 #	<0,1	<0,1	0,39 #
11	Dichlormetan	11		62	0,01	µg/l			0,29	2,2 #	1,5 #	1,1 #	0,84
12	Diethylnexyftalat DEHP	12°				µg/l							
13	Diuron	13		Liste II		µg/l							
14	a-Endosulfan	14°		76		µg/l				<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
15	Fluoranthen	15		99	0,025	µg/l	0,0394	0,0221	0,013	0,0141	0,0109	0,0149	0,04
16	Hexachlorbenzen	16*	83		0,03	µg/l	0,0019	<0,001	0,0012 #	0,001 #	0,0023 #	<0,001	<0,001
17	Hexachlorbutadien	17*	84		0,1	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
18	g-Hexachlorcyclohexan (Lindan)	18*	85		0,05	µg/l	0,0026	0,005 #	0,0015 #	0,0017 #	0,011 #	<0,001	0,0022 #
19	Isoproturon	19		Liste II		µg/l							
20	Olovo	20°		Liste II		µg/l	5 #	7 #	1,6	1,6	1,8	1,9	2,5
21	Rtuť	21*	92		1	µg/l	0,1 #	0,1 #	0,05 #	0,06 #	0,06 #	0,06 #	0,5 #

22	Naftalen	22°		96	1	µg/l	0,410 #	0,700 #	0,220 #	0,0702	0,0888	0,0815	0,058
23	Nikel	23		Liste II	0,01	µg/kg	6170	1100	802	399	434	479	1020
24	p-Nonylfenol	24*				µg/l	3,6	6,2	2,8	3,5	3	2,2	8,6
25	para-tert-Octylfenol	25°				µg/l							<0,1
26	Pentachlorbenzen (PCB)	26*		101		µg/l		0,022 #	0,0015 #	0,0022	0,004	0,016 #	<0,001
27	Pentachlorfenol (PCP)	27°	102		2	µg/l	<0,1	<0,1	<0,025	<0,025	<0,025	<0,1	<0,025
28	Benzo(a)pyren	28*		99	0,01	µg/l	0,019	0,0113	0,0052	0,008	0,0052	0,0057	0,0154
29	Benzo(b)fluoranthen	28*		99	0,025	µg/l	0,0131	0,0055	0,0041	0,0062	0,0053	0,0059	0,0149
30	Benzo(ghi)perylene	28*		99	0,025	µg/l	0,0146	0,0067	0,0044	0,0045	0,0026	0,0038	0,0153
31	Benzo(k)fluorethen	28*		99	0,025	µg/l	0,0073	0,004	0,0019	0,0031	0,0022	0,0033	0,0078
32	Indeno(1,2,3-cd)pyren	28*		99	0,025	µg/l	0,0118	0,0074	0,0036	0,0054	0,0035	0,0034	0,0099
33	Simazin	29				µg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,0082 #	<0,005	<0,005
34	Tributylcin-kation	30*				µg/l							
35	1,2,4-trichlorbenzen	31*			0,4 ¹⁾	µg/l	0,27 #	0,32 #	0,24 #	0,41 #	0,22 #	0,63 #	0,15 #
36	Trichlormetan (Chloroform)	32			12	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,12 #	<0,1	<0,1
37	Trifluralin	33*				µg/l				<0,005	0,006 #	<0,005	0,0086 #
38	1,2,3-trichlorbenzen		117		0,4 ¹⁾	µg/l	0,1 #	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1 #	<0,1
39	1,3,5-trichlorbenzen		117		0,4 ¹⁾	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
40	4,4-DDT (včetně DDD a DDE)		46		10	µg/l	0,0108 #	0,0063 #		0,0099 #	<0,001	0,001 #	<0,001
41	Aldrin		1		0,01 ²⁾	µg/l				0,0039 #	<0,001	<0,001	<0,001
42	a-Hexachlorcyclohexan		85		0,01	µg/l	0,0016	0,0019 #	0,0016 #	0,0028 #	0,0015 #	<0,001	<0,001
43	b-Hexachlorcyclohexan		85		0,01	µg/l	0,0229	0,051 #	0,015 #	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
44	d-Hexachlorcyclohexan		85		0,01	µg/l				0,0012 #	<0,001	<0,001	<0,001
45	Dieldrin		71		0,01 ²⁾	µg/l				<0,001	<0,001	0,0011 #	<0,001
46	Endrin		77		0,01 ²⁾	µg/l							
47	Isodrin		130		0,01 ²⁾	µg/l				<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
48	Tetrachlorethen		111		10	µg/l	0,47 #	0,15 #	0,17 #	0,82 #	0,11 #	<0,1	<0,1
49	Tetrachlormetan		13		12	µg/l	<0,1	0,22 #	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

50	Trichlorethylen		121		10	µg/l	1,6 #	0,1 #	0,11 #	0,67 #	<0,1	<0,1
51	Dusičnan		(RL 91/676)		50	mg/l	21,5	21,3	21,5	20,8	20,1	22,5

*	jen Pentabromdifenylylether
²⁾	suma Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin
*	HCH celkem (všechny isomery)
¹⁾	suma tři trichlorbenzenů

Tab.2 Škodlivé látky pro posouzení ekologického stavu – Labe – Valy – 2000-2006

EG- číslo	Látka	Pracovní cíl PC [CZ]	Normy pro živ. prostředí UQN [D]	Jed- notka	Valy 2000 [CZ]	Valy 2001 [CZ]	Valy 2002 [CZ]	Valy 2003 [CZ]	Valy 2004 [CZ]	Valy 2005 [CZ]	Valy 2006 [CZ]
2	2-amino-4-chlorfenol		10	µg/l							
4	arsen		40	mg/kg	23	29	23	16	12	24	44
		0,002	2	µg/l	5,3	3	2	2,9	2,8	2,8	3,4
5	azinphos-ethyl		0,01	µg/l							
6	azinphos-methyl		0,01	µg/l							
8	benzidin		0,1	µg/l							
9	benzylchlorid (a-chlortoluen)		10	µg/l							
10	benzylidenchlorid dichlortoluen	(a,a-	10	µg/l							
11	bifenylyl		1	µg/l							
14	chloralhydrát		10	µg/l							
15	alfa-chlordan		0,0015	µg/l							
15	beta-chlordan		0,0015	µg/l							
15	chlordan		0,003	µg/l							
16	kyselina chloroctová		10	µg/l							
17	2-chloranilin	0,3	3	µg/l				<0,1	<0,1		0,2 #
18	3-chloranilin		1	µg/l				<0,2	<0,2		<0,2
19	4-chloranilin		0,05	µg/l							
20	chlorbenzen	3,2	1	µg/l	0,84	0,67	0,35	1	0,53	0,82	0,42
21	1-chlor-2,4-dinitrobenzen	5	5	µg/l							<0,2
22	2-chlorethanol		10	µg/l							
24	4-chlor-3-methylfenol		10	µg/l							
25	1-chlornaftalen	0,1	1	µg/l				<0,1	<0,1		<0,1
26	chlornaftalen (techn.směs)		0,01	µg/l							
27	4-chlor-2-nitroanilin	1	3	µg/l				<0,2	<0,2		<0,2
28	1-chlor-2-nitrobenzen		10	µg/l	0,05 #	0,05 #	0,05 #	<0,05		0,05 #	
29	1-chlor-3-nitrobenzen	1	1	µg/l	<0,05	<0,05	0,6 #	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
30	1-chlor-4-nitrobenzen	2	10	µg/l	0,18 #	0,29 #	0,12 #	0,11 #	0,14 #	0,18 #	0,1 #
31	4-chlor-2-nitrotoluen	4	10	µg/l				<0,1	<0,1		<0,1
32	2-chlor-4-nitrotoluen	1	1	µg/l				<0,1	<0,1		<0,1
32	2-chlor-6-nitrotoluen		1	µg/l							

[illegible]

56	dichlorbenzidine			10	µg/l														
57	dichlorisopropylether			10	µg/l														
58	1,1-dichlorethan			10	µg/l														<0,1
60	1,1-dichlorethen (Vinylidenchlorid)			10	µg/l														
61	1,2-dichlorethen	0,1 * 6,8 **		10	µg/l														
63	1,2-dichlor-3-nitrobenzen			10	µg/l														
63	1,2-dichlor-4-nitrobenzen			10	µg/l														
63	1,3-dichlor-4-nitrobenzen			10	µg/l														
63	1,4-dichlor-2-nitrobenzen	0,1		10	µg/l														<0,1
64	2,4-dichlorfenol	5		10	µg/l														0,7 #
65	1,2-dichlorpropan			10	µg/l														
66	1,3-dichlorpropan-2-ol			10	µg/l														
67	1,3-dichlorpropen			10	µg/l														
67	1,3-dichlorpropen (cis)			5	µg/l														
67	1,3-dichlorpropen (trans)			5	µg/l														
68	2,3-dichlorpropen			10	µg/l														
69	Dichlorprop			0,1	µg/l														0,034 #
70	Dichlorvos			0,0006	µg/l														
72	diethylamin			10	µg/l														
73	dimethoat			0,1	µg/l														
74	dimethylamin			10	µg/l														
75	Disulfoton			0,004	µg/l														
78	epichlorhydrin			10	µg/l														
79	ethylbenzen	20		10	µg/l														
80	Fenitrothion			0,009	µg/l														
81	Fenthion			0,004	µg/l														
82	cis-heptachlorepoxid			0,05	µg/l														
82	heptachlor			0,1	µg/l														
82	heptachlorepoxid			0,1	µg/l														
82	trans-heptachlorepoxid			0,05	µg/l														
86	hexachlorethan			10	µg/l														
87	isopropylbenzen (Cumal)			10	µg/l														
88	Linuron			0,1	µg/l														
89	Malathion			0,02	µg/l														
90	MCPA			0,1	µg/l														<0,025

[illegible]

[illegible]

TECHNICKÁ NORMALIZACE V OBOU JAKOSTI VOD

Lenka Fremrová

*Hydroprojekt CZ a.s., Táborská 31, 140 16 Praha, tel. 261 102 437
lenka.fremrova@hydroprojekt.cz*

Technická normalizace v oboru jakosti vod se uskutečňuje na mezinárodní, národní a odvětvové úrovni. Zpracované normy jsou zařazovány do třídy norem 75.

NORMALIZACE NA MEZINÁRODNÍ ÚROVNI

Tvorbou norem z oboru jakosti vod na mezinárodní úrovni se zabývají dvě technické komise, **CEN/TC 230 Rozbor vod** a **ISO/TC 147 Jakost vod**.

Evropský výbor pro normalizaci (CEN) vznikl v roce 1975, jeho ústřední sekretariát je v Bruselu. Hlavním úkolem CEN je zpracování a vydávání evropských norem (EN), harmonizace národních norem členských států EU, a tím odstraňování technických překážek obchodu s výrobky a službami. Od ledna 2007 má Evropský výbor pro normalizaci 30 členů, národních normalizačních organizací Belgie, Bulharska, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Irsko, Islandu, Itálie, Kypru, Litvy, Lotyšska, Lucemburska, Maďarska, Maltu, Německa, Nizozemska, Norska, Polska, Portugalska, Rakouska, Rumunska, Řecka, Slovenska, Slovinska, Spojeného království, Španělska, Švédska a Švýcarska. Pracovními orgány CEN jsou technické komise (TC).

Technická komise **CEN/TC 230 Rozbor vod** byla založena v roce 1989. Její sekretariát je v SRN (normalizační organizace DIN). Tato technická komise pracuje ve dvou pracovních skupinách (WG). Pracovní skupina WG 2 Biologické metody se člení na šest odborných skupin (TG). Dále je uvedeno členění komise:

TC 230 Rozbor vod

WG 1 Fyzikální a chemické metody

WG 2 Biologické metody a metody pro hodnocení ekologického stavu

TG 1 Bezobratlí (dříve Biologická klasifikace)

TG 3 Vodní makrofyta a řasy

TG 4 Monitoring ryb

TG 5 Charakteristiky vodního útvaru

TG 6 Prokazování kvality (biologických metod)

TG 7 Biologické metody v mořském prostředí

Většina evropských norem pro rozbor vod vznikla převzetím existujících mezinárodních norem, které zpracovala Mezinárodní organizace pro normalizaci. V současnosti některé normy zpracovává ISO/TC 147 ve spolupráci s CEN/TC 230. Některé normy pro rozbor vod jsou samostatně zpracovány v CEN/TC 230.

Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO) vznikla v roce 1947, její sekretariát je v Ženevě. Cílem ISO je rozvoj normalizace za účelem výměny zboží a služeb a rozvoj kooperace ve sféře vědeckého a technického rozvoje. ISO má nyní 158 členů.

Technická komise **ISO/TC 147 Jakost vod** byla založena v roce 1971. Její sekretariát je v SRN (normalizační organizace DIN). Tato technická komise pracuje v pěti subkomisích (SC) s řadou pracovních skupin (WG) a jednou ad hoc skupinou (AHG). Dále je uvedeno členění komise:

TC 147	Jakost vod
WG 4	Radiologická měření
SC 1	Názvosloví
SC 2	Fyzikální, chemické a biochemické metody
WG 17	Fenoly
WG 19	Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)
WG 32	Metoda s indukčně vázaným plazmatem (ICP)
WG 33	Chromatografie iontů
WG 38	Průtoková analýza
WG 45	Dioxiny
WG 47	Microcystiny
WG 48	Přesnost a správnost
WG 49	Explozivní látky
WG 50	Bromfenylethery
WG 52	Arsen, selen a antimon
WG 53	Plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickým detektorem (GC-MS) pro skupiny nepolárních látek
WG 54	Kyselinová neutralizační kapacita v mořské vodě
WG 55	Glyphosat a kyselina (aminomethyl)fosfonová (AMPA)
AHG	Hodnota pH
SC 4	Mikrobiologické metody
WG 2	Koliformní bakterie (<i>E. coli</i> a jiné koliformní bakterie)
WG 5	Klostridia
WG 7	Salmonely
WG 10	Legionely
WG 12	Prokazování kvality mikrobiologických metod
WG 13	Kryptosporidie a giardie
WG 15	Stanovení mikroorganismů kultivačními metodami
WG 16	Odběr vzorků pro mikrobiologické rozbor
SC 5	Biologické metody
WG 1	Toxicita pro bakterie a biologická rozložitelnost
WG 2	Toxicita pro vyšší bezobratlé
WG 3	Toxicita pro ryby
WG 5	Toxicita pro řasy a vodní rostliny
WG 6	Biologická klasifikace
WG 9	Genotoxicita
SC 6	Odběr vzorků (obecné metody)
WG 1	Návrh programu odběru vzorků
WG 3	Konzervace vzorků
WG 4	Odběr vzorků z vpdních toků a vzorků podzemních vod
WG 6	Odběr vzorků pitné vody a vody pro výrobu potravin a nápojů
WG 11	Odběr vzorků kalů a sedimentů

Od roku 1990 probíhá systematické zavádění evropských a mezinárodních norem z oboru jakosti vod do soustavy ČSN.

Evropské normy se vydávají ve třech oficiálních verzích (anglické, německé a francouzské). Členové CEN jsou povinni převzít všechny vydané EN do svých národních normalizačních soustav, a to buď překladem do národního jazyka, převzetím originálu (tzn. že norma obsahuje úvodní strany v národním jazyce a úplné originální znění normy) nebo převzetím k přímému používání (tzn. že norma byla převzata do soustavy národních norem a je k dispozici v originálním znění).

Přejímání norem ISO do soustavy ČSN není povinné.

Normy z oboru jakosti vod jsou obvykle přejímány do soustavy ČSN překladem, protože se předpokládá velký počet jejich uživatelů.

V roce 2007 byly zatím vydány následující normy:

ČSN EN ISO 15839 (75 7305) Jakost vod – On-line senzorové analyzátory – Specifikace a zkoušení funkční způsobilosti

Tato norma předepisuje postup zkoušení funkční způsobilosti on-line senzorových analyzátorů. Norma se může použít pro většinu senzorových analyzátorů, ale je třeba podotknout, že některá senzorová analytická zařízení neumožňují některé zkoušky provádět. Tato norma definuje on-line senzorové analyzátory jakosti vody, uvádí názvosloví popisující charakteristiky funkční způsobilosti on-line senzorových analyzátorů a stanoví zkušební postupy (laboratorní i terénní), používané k vyhodnocení charakteristik on-line senzorových analyzátorů. Norma byla vydána tiskem v květnu 2007.

ČSN EN 1622 (75 7330) Jakost vod – Stanovení prahového čísla pachu (TON) a prahového čísla chuti (TFN)

Tato norma specifikuje kvantitativní metody stanovení TON a TFN ve vodách a také kvalitativní metodu stanovení abnormálního pachu, popřípadě chuti. Jsou popsány dvě kvantitativní metody:

- zkrácená metoda, která se použije, pokud vzorek buď nevykazuje žádný pach nebo chuť, nebo mají-li se pach a chuť porovnávat se specifickým prahovým číslem;
- úplná metoda, která se použije, má-li být určeno prahové číslo vzorku.

Pro obě kvantitativní metody jsou popsány dvě odlišné metodologie:

- metoda nenucené volby;
- metoda nucené volby, uvedená v normativní příloze B.

Obě metody lze použít ke kvantitativnímu vyjádření pachu a chuti pitné vody, popř. i vodných výluhů pocházejících z materiálů, které byly v kontaktu s vodou. Volba kvantitativní nebo kvalitativní metody závisí na národních předpisech a na druhu posuzované vody (surová voda, voda přiváděná ke spotřebiteli). Norma byla vydána tiskem v dubnu 2007 a nahradila normu ČSN EN 1622 z listopadu 1998.

ČSN EN ISO 17294-1 (75 7388) Jakost vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 1: Všeobecné směrnice

Tato část ČSN EN ISO 17294 určuje podstatu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a uvádí všeobecné pokyny k použití této metody pro stanovení prvků ve vodě. Toto měření se obvykle provádí ve vodě, ale je možné zahrnout také plyny, páry nebo jemné nerozpuštěné částice. Tato norma platí pro používání ICP-MS pro analýzu vody. Konečné stanovení prvků je popsáno v normě ČSN EN ISO 17294-2 Jakost vod – Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Část 2: Stanovení 62 prvků. Jednotlivé části této normy odkazují čtenáře na normu ČSN EN ISO 17294-1 obsahující podstatu metody a uspořádání přístroje. Zkratka ICP-MS znamená hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. V této souvislosti je plazma malý mrak horkého (6 000 K až 10 000 K) a částečně ionizovaného (přibližně 1 %) plynného argonu. Chladná plazmata mají teplotu pouze přibližně 2 500 K. Plazma je nesené radiofrekvenčním polem. Vzorek je zaveden do plazmatu jako aerosol. Kapalně vzorky jsou převáděny na aerosol s použitím zmlžovače. V plazmatu se rozpouštědlo ze vzorku odpaří a přítomné sloučeniny jsou rozloženy na atomy (disociace, atomizace). Atomy analytu jsou ve většině případů úplně ionizovány. V hmotnostním spektrometru jsou ionty separovány a prvky jsou identifikovány podle svých poměrů hmotnosti k nábojovému číslu, m/z , zatímco koncentrace prvku je úměrná počtu iontů. Metoda ICP-MS je poměrná metoda. Koeficient úměrnosti mezi odezvou a koncentrací analytu souvisí s tím, že pouze zlomek atomů analytu, které jsou nasáány, dosáhne

detektor ve formě iontů. Tento koeficient úměrnosti se stanoví měřením kalibračních roztoků (kalibrací). Norma byla vydána tiskem v červenci 2007.

ČSN EN ISO 18412 (75 7423) Jakost vod – Stanovení chromu(VI) – Fotometrická metoda pro slabě znečištěné vody

Tato norma specifikuje metodu stanovení chromu s oxidačním číslem VI (Cr(VI)) v pitné vodě ve hmotnostních koncentracích od 2 µg/l do 50 µg/l. Ke stanovení vyšších koncentrací se vzorek před analýzou ředí. Metodu lze také používat u slabě znečištěných podzemních a povrchových vod za předpokladu, že jejich matrice neobsahuje rušivé redukující složky. Tato metoda nebyla verifikována pro mořskou vodu a vodu estuárií, takže je na uživateli, aby metodu pro tyto matrice verifikoval. Fotometrické stanovení chromu(VI) v odpadních vodách se provádí podle normy ISO 11083 Jakost vod – Stanovení chromu(VI) - Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem. Norma ČSN EN ISO 18412 byla vydána tiskem v dubnu 2007.

ČSN EN ISO 18857-1 (75 7568) Jakost vod – Stanovení vybraných alkylfenolů – Část 1: Metoda pro nefiltrované vzorky s využitím extrakce kapalina-kapalina a plynové chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí

Tato část normy ČSN EN ISO 18857 specifikuje metodu stanovení 4-nonylfenolu (směsi izomerů) a 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenolu v nefiltrovaných vzorcích pitné, podzemní a povrchové vody. Metodu lze používat v koncentračním rozsahu od 0,005 µg/l do 0,2 µg/l pro 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenol a od 0,02 µg/l do 0,2 µg/l pro 4-nonylfenol (směs izomerů). Podle matrice lze metodu používat také u odpadních vod, které obsahují analyzované sloučeniny v koncentračním rozsahu od 0,1 µg/l do 50 µg/l. Vyšší koncentrace je možno stanovit po příslušném zředění vzorku. Norma byla vydána tiskem v dubnu 2007.

ČSN EN 15196 (75 7703) Jakost vod – Návod pro odběr a zpracování vzorků svleček kukel pakomárů *Chironomidae* (řád *Diptera*) pro ekologická hodnocení

Tato norma specifikuje vybavení a postupy pro odběr plovoucích svleček kukel (pupálních exuvií) skupiny *Chironomidae* (pakomáři) z vodních habitatů; z řek od pramene k ústí, kanálů, rybníků, jezer a mořského pobřeží. Je podán návod k přípravě vzorků pro následnou identifikaci. Tyto vzorky poskytují reprezentativní údaje o relativní druhové četnosti (abundanci), vhodné pro numerický rozbor, klasifikaci a monitorování environmentálních podmínek. Norma byla vydána tiskem v dubnu 2007.

ČSN EN 15204 (75 7718) Jakost vod – Návod pro počítání fytoplanktonu za použití inverzní mikroskopie (Utermöhlůva metoda)

Směrnice Evropského parlamentu a Rady ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky (2000/60/EC) vyvolala potřebu jednotného postupu hodnocení ekologické kvality povrchových vod využívající abundanci a složení fytoplanktonu. Norma ČSN EN 15204 splňuje tuto potřebu a pomáhá laboratorům zkvalitnit jejich analytické výsledky. Postup popsán v této normě je založen na validované sedimentační metodě, kterou definoval v roce 1958 Utermöhl. Tato norma popisuje obecný postup odhadu abundance a taxonomického složení mořského a sladkovodního fytoplanktonu za použití inverzní (převrácené) světelné mikroskopie a sedimentačních komůrek, včetně předcházejících kroků konzervace a uchovávání. Je kladen důraz na optimalizaci postupu přípravy mikroskopického vzorku. Mnohé ze všeobecných principů popsaného přístupu lze aplikovat také na jiné postupy počítání řas (nebo jiných organismů) využívající (konvenční) mikroskop, z nichž některé jsou popsány v informativní příloze E. Tato norma nezahrnuje terénní odběr vzorků nebo analýzu pikoplanktonu, kvantitativní analýzu volně plovoucích chomáčů cyanobakterií (*Cyanobacteria*, sinice) nebo specifické metody preparace rozsivek. Do normy byla doplněna národní poznámka, upozorňující na to, že ČSN EN 15204 nespecifikuje úpravu vzorků odstředováním a následné počítání organismů na ploše počítací komůrky Cyrus, které je uvedeno v ČSN 75 7712 Jakost vod – Biologický rozbor – Stanovení biosestonu. Norma byla vydána tiskem v dubnu 2007.

ČSN EN ISO 9509 (75 7732) Jakost vod – Zkouška toxicity pro hodnocení inhibice nitrifikace mikroorganismy aktivovaného kalu

Tato norma nahrazuje normu ČSN EN ISO 9509 z roku 1996. Proti předchozí normě došlo k několika změnám: byla doplněna kapitola 10 „Shodnost“ a příloha C „Zařízení pro kultivaci nitrifikujícího aktivovaného kalu“, byl zpřesněn postup zkoušky. Norma určuje metodu k posuzování krátkodobých inhibičních účinků vody, odpadních vod nebo zkoušených látek na nitrifikační bakterie v aktivovaném kalu. Odhad inhibičního účinku se vztahuje k expoziční době obvykle 3 h nebo až 24 h pro slabě nitrifikující kal. Při aplikaci metody se používá nitrifikující aktivovaný kal pocházející ze splaškových a syntetických odpadních vod a také kaly z průmyslových a smíšených splaškových a průmyslových odpadních vod. Nitrifikační aktivita aktivovaného kalu se ověří zkoušením v přítomnosti a nepřítomnosti specifického inhibitoru (např. *N*-allylthiomocoviny). Metoda je použitelná pro netěkavé ve vodě rozpustné látky a pro odpadní vody. Norma byla vydána tiskem v dubnu 2007.

ČSN EN ISO 20079 (75 7745) Jakost vod – Stanovení toxických účinků složek vody a odpadní vody na okřehek (*Lemna minor*) - Zkouška inhibice růstu okřehku

Tato norma určuje metodu stanovení inhibice růstu okřehku (*Lemna minor*) látkami a směsmi obsaženými ve vodě, ve vyčištěných městských odpadních vodách a v průmyslových odpadních vodách. Rostliny druhu *Lemna minor* se pěstují jako monokultury v různých koncentracích zkoušeného vzorku po dobu sedmi dnů. Cílem zkoušky je kvantifikovat účinky látek na vegetační růst v tomto období, založené na hodnocení počtu stélek a také na hodnocení biomasy (celkové plochy porostlé stélkami, sušiny nebo chlorofylu). Pro kvantifikaci účinků látek je růstová rychlost ve zkoušených roztocích porovnávána s růstovou rychlostí v kontrolách a koncentrace, která má za následek specifikovanou x % inhibici růstové rychlosti, je určena a vyjádřena jako $EC(r)_x$. Norma byla vydána tiskem v květnu 2007.

Do konce roku 2007 budou zavedeny překladem další normy:

EN ISO 8192 Jakost vod – Zkouška inhibice spotřeby kyslíku aktivovaným kalem při oxidaci uhlíkatých látek a amoniakálního dusíku

Tato norma určuje metodu pro posuzování inhibičního účinku zkoušené látky na spotřebu kyslíku mikroorganismy aktivovaného kalu. Tato metoda je určena pro napodobení podmínek v biologických čistírnách odpadních vod. Poskytuje informaci o inhibičních nebo stimulačních účincích zkoušených látek na mikroorganismy aktivovaného kalu po krátké expozici (obvykle 30 min až 180 min nebo i více). Tato metoda je použitelná pro zkoušení vod, odpadních vod, čistých látek a směsí látek. Metodu lze užít ke zkoušení látek rozpustných ve vodě za podmínek zkoušky. Zvláštní pozornost je třeba věnovat látkám málo rozpustným ve vodě, vysoce těkavým látkám a látkám, které spotřebovávají nebo produkují kyslík abioticky. Tato norma po zavedení do soustavy ČSN nahradí normu ČSN EN ISO 8192 z roku 1996.

EN ISO 1483 Jakost vod – Stanovení rtuti – Metoda atomové absorpční spektrometrie

Tato norma určuje dvě metody stanovení rtuti. V metodě popsané v kapitole 4 se používá jako redukční činidlo chlorid cínatý. V metodě uvedené v kapitole 5 slouží jako redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný. Výběr metody závisí na dostupném vybavení a na matici vzorku. Obě metody jsou vhodné ke stanovení koncentrace rtuti ve vodě, např. v podzemní, povrchové a odpadní vodě, v rozsahu od 0,1 µg/l do 10 µg/l. Vyšší koncentrace se stanoví po zředění vzorku. Tato norma po zavedení do soustavy ČSN nahradí normu ČSN EN 1483 z roku 1996.

NORMALIZACE NA NÁRODNÍ A ODVĚTVOVÉ ÚROVNI

V roce 2007 bylo vydáno několik českých technických norem (ČSN) a odvětvových technických norem vodního hospodářství (TNV), které zpracovali členové technické normalizační komise č. 104 „Jakost vod“:

Revize ČSN 75 7300:2004 Jakost vod – Chemický a fyzikální rozbor – Všeobecná ustanovení a pokyny

Do normy byla doplněna některá ustanovení týkající se chemického názvosloví. Byla uvedena další možnost vyjadřování koncentrace roztoků, a to pomocí objemového zlomku. Do normy byly doplněny tabulky, obsahující obecné zkratky a zkratky používané při chemickém a fyzikálním rozboru vod. Tyto tabulky obsahují seznam zkratek a odpovídající anglický a český název. V textech norem se dává přednost anglickým zkratkám před českými zkratkami. České názvy uvedené v tabulkách respektují rozdíly v terminologii používané v normách, odborné literatuře a laboratorní praxi. Proto je u některých zkratek uvedeno více českých názvů, popřípadě i doplňující výklad. Norma byla vydána tiskem v květnu 2007.

Změna ČSN ISO 10523:1995 (75 7365) Jakost vod – Stanovení pH

Z výsledků mezilaboratorních porovnávání zkoušek vyplynulo, že některé výsledky stanovení hodnoty pH podle této normy nebyly vztaženy k teplotě 25 °C. V normě uvedené zaokrouhlování výsledků na dvě desetinná místa je také nevhodné. Protože stanovení hodnoty pH je nezbytnou součástí všech rozborů vod, bylo nutné zpracovat změnu normy, která obsahuje upřesněný postup měření a jednoznačný pokyn k vyjadřování výsledků. Změna ČSN ISO 10523 je poměrně rozsáhlá (5 stran) a obsahuje také informativní národní přílohu, která popisuje stanovení hodnoty pH na místě odběru vzorku. Změna normy byla vydána tiskem v květnu 2007.

Změna ČSN ISO 7150-1:1994 (75 7451) Jakost vod – Stanovení amonných iontů – Část 1: Manuální spektrometrická metoda

V normě ČSN ISO 7150-1 je v článku 7.1 předepsána gravitační filtrace filtrem ze skleněných vláken. Na konferenci „HYDROANALYTIKA 2005“ byly prezentovány experimentální výsledky, které dokládají, že tento krok postupu je nevhodný, protože vede ke ztrátám analytu sorpcí na filtrační materiál. Chyba stanovení, způsobená adsorpcí amoniakálního dusíku na filtru, je nejzávažnější u málo koncentrovaných roztoků. Změna normy popisuje postup minimalizace těchto ztrát (promytím filtru zkoušeným vzorkem) a umožňuje také

pracovat za určitých podmínek bez použití vodní lázně nebo inkubátoru. Změna normy ČSN ISO 7150-1 byla vydána tiskem v květnu 2007.

Změna ČSN EN ISO 9377-2:2001 (75 7507) Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek - Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem

Na konferenci „HYDROANALYTIKA 2005“ byly prezentovány zkušenosti a experimentální výsledky, které dokládají, že srovnatelných výsledků lze touto metodou dosáhnout v případě, že bude postup doplněn (např. o použití kalibračního referenčního materiálu a minimalizaci ztrát při koncentrování extraktu). Proto byla zpracována změna normy, která obsahuje upřesnění postupu podle výsledků prezentovaných na konferenci. Místo termínu „nepolární extrahovatelné látky“ se bude používat termín „uhlovodíky C₁₀ až C₄₀“ (název originálu je „Determination of hydrocarbon oil index“), který je výstižnější (je použit v ČSN EN 14039 Charakterizace odpadů – Stanovení obsahu uhlovodíků C₁₀ až C₄₀ plynovou chromatografií). Změna ČSN EN ISO 9377-2 obsahuje tabulku s porovnáním výsledků stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou podle zrušené ČSN 75 7505 Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie a stanovení uhlovodíků C₁₀ až C₄₀ metodou podle ČSN EN ISO 9377-2. Změna normy byla vydána tiskem v květnu 2007 s názvem „Jakost vod – Stanovení uhlovodíků C₁₀ až C₄₀ - Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem“. Termín „nepolární extrahovatelné látky“ by se již neměl objevovat ani v legislativě.

ČSN 75 7626 Jakost vod – Stanovení polonia 210

Polonium 210 představuje jeden z nejzávažnějších radionuklidů z hlediska radiačního rizika jeho příjmu pitnou vodou, jak vyplývá z vyhlášky SÚJB č. 307/2002 Sb., o radiační ochraně, příloha č. 10, tabulka č. 5, kde mezní hodnoty jsou ve srovnání s ostatními radionuklidy stanoveny nejpřísněji, a to na úrovni 0,1 Bq/l pro balenou kojeneckou vodu, 0,4 Bq/l pro pitnou vodu pro veřejné zásobování, balenou stolní vodu a balenou pitnou vodu a 0,8 Bq/l pro balenou přírodní minerální vodu. Norma ČSN 75 7626 platí pro stanovení objemové aktivity polonia 210 ve vodách sorpční metodou. Metoda je určena ke stanovení objemové aktivity polonia 210 ve vzorcích s velmi nízkou koncentrací nerozpuštěných látek, např. ve vzorcích podzemních a pitných vod. Při stanovení je nutno dodržet ustanovení ČSN 75 7600 Jakost vod – Stanovení radionuklidů - Všeobecná ustanovení. Pro stanovení polonia 210 ve vodě je využito jeho selektivní sorpce na scintilátoru ZnS(Ag) v kyselém prostředí s hodnotou pH 2,0 až 2,2 a proměřování odezvy impulsů. Norma byla vydána tiskem v květnu 2007.

TNV 75 7315 Jakost vod – Úprava vzorků odpadních vod před chemickou analýzou

Hlavním zdrojem neporovnatelnosti výsledků analýzy odpadních vod je jejich heterogenita, tj. přítomnost tuhé fáze a kapalné s vodou nemísitelné fáze. Tam, kde je druhá fáze přítomna, může způsob odběru vzorku, způsob úpravy vzorku před analýzou včetně prvního kroku analýzy, způsob dělení vzorku a způsob odběru zkoušeného objemu vzorku významně ovlivnit analytické výsledky. Tato norma popisuje úpravu vzorků odpadních vod před analýzou a první krok analýzy s cílem usnadnit získání porovnatelných analytických výsledků i v případě, že vzorky obsahují nerozpuštěné látky. V normativní příloze A jsou uvedeny definice ukazatelů znečištění odpadních vod tak, že z nich postup úpravy před vlastním analytickým stanovením a první krok analýzy jednoznačně vyplývají. Norma byla vydána tiskem v květnu 2007.

TNV 75 7336 Jakost vod – Stanovení oxidačně-redukčního potenciálu

Velká část chemických a biochemických reakcí probíhajících ve vodách a při úpravě a čištění vod závisí kromě hodnoty pH také na hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu (ORP). Stanovení ORP je nezbytné pro výpočet forem výskytu těch složek vody, které se vyskytují ve více oxidačních stupních. Protože většina oxidačně-redukčních reakcí závisí na hodnotě pH, je nutné současně měřit i tuto hodnotu. Mezní hodnoty pro oxidačně-redukční potenciál uvádějí legislativní požadavky pro jakost vody umělých koupališť (bazénové vody). Norma TNV 75 7336 popisuje stanovení oxidačně-redukčního potenciálu ve všech typech vod, tj. v pitné vodě, přírodních vodách (povrchových a podzemních) a v odpadních vodách. Metoda umožňuje měření v rozsahu ± 1 500 mV. V informativní příloze jsou uvedeny příklady průběhu ustalování ORP vodovodní vody a bazénové vody. Norma byla vydána tiskem v lednu 2007.

Informace o normách z oboru jakosti vod můžete získat u Ing. Fremrové v HYDROPROJEKTU CZ a.s. (tel. 261 102 437, e-mail: lenka.fremrova@hydroprojekt.cz).

NORMY PRO ODBĚR VZORKŮ VOD

Lenka Fremrová

Hydroprojekt CZ a.s., Tábořská 31, 140 16 Praha, tel. 261 102 437
lenka.fremrova@hydroprojekt.cz

V Mezinárodním výboru pro normalizaci (ISO) pracuje technická komise **ISO/TC 147 Jakost vod**. Součástí této technické komise je subkomise **SC 6 Odběr vzorků**. Tato subkomise zpracovala řadu norem pro odběr vzorků vod i normy pro odběr vzorků kalů a sedimentů. Subkomise **SC 4 Mikrobiologické metody** potom připravila normu pro odběr vzorků určených pro mikrobiologickou analýzu.

Od roku 1994 probíhá zavádění těchto norem do soustavy českých technických norem. Některé z norem byly převzaty do soustavy evropských norem, a potom zavedeny do soustavy českých norem s označením ČSN EN ISO (nebo dříve ČSN EN). Normy pro odběr vzorků vod jsou uvedeny v tabulce 1. Všechny byly přeloženy do českého jazyka.

Tabulka 1 - Normy pro odběr vzorků vod

Označení normy (třídící znak)	Název normy	Měsíc a rok vydání
ČSN EN 25667-1 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Pokyny pro návrh programu odběru vzorků	03.1995
ČSN EN 25667-2 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 2: Pokyny pro způsoby odběru vzorků	03.1995
ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi	09.2004
ČSN ISO 5667-4 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 4: Pokyny pro odběr vzorků z vodních nádrží	02.1994
ČSN ISO 5667-5 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 5: Pokyny pro odběr vzorků pitné vody a vody užívané při výrobě potravin a nápojů	02.1994
ČSN ISO 5667-6 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 6: Pokyny pro odběr vzorků z řek a potoků	02.1994
ČSN ISO 5667-7 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 7: Pokyny pro odběr vzorků vody a páry v kotelnách	02.1996
ČSN ISO 5667-8 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 8: Pokyny pro odběr vzorků srážek	01.1996
ČSN ISO 5667-10 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod	01.1996 Změna 05.2007
ČSN ISO 5667-11 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 11: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod	01.1996
ČSN ISO 5667-14 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny pro zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi	05.2001
ČSN EN ISO 5667-16 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 16: Pokyny pro biologické zkoušení vzorků	10.1999
ČSN ISO 5667-18 (75 7051)	Jakost vod – Odběr vzorků – Část 18: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod na znečištěných místech	04.2002
ČSN EN ISO 19458 (75 7801)	Jakost vod – Odběr vzorků pro mikrobiologickou analýzu	04.2007

Starší mezinárodní a evropské normy se pravidelně prověřují a v případě potřeby se revidují.

Normy EN 25667-1 a EN 25667-2 byly revidovány a sloučeny do jediné normy, která se nyní zavádí překladem jako **ČSN EN ISO 5667-1 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a způsoby odběru vzorků**. Tato norma po schválení a zavedení do soustavy ČSN nahradí nynější normy ČSN EN 25667-1 a ČSN EN 25667-2. Při revizi došlo k některým technickým změnám. Například text kapitoly 9 „Jednotlivé situace odběru vzorků – Přírodní vody“ současné normy ISO 5667-1 byl zestručněn

použitím odkazů na platné normy ISO 5667-4, ISO 5667-6, ISO 5667-8, ISO 5667-9, ISO 5667-11, ISO 5667-12, ISO 5667-18 a ISO 5667-19. Byl podstatně rozšířen článek, týkající se automatických vzorkovačů, a do normy byly vloženy nové články a kapitoly „Příprava odběrových zařízení“, „Zamezení znečištění“ a „Doprava vzorků do laboratoře nebo do skladu a jejich uchovávání“ s odkazem na normu ISO 5667-3. Do normy byla doplněna informativní příloha, v níž jsou znázorněny typy periodických a spojitých vzorků. Norma ČSN EN ISO 5667-1 by měla být vydána ve 3. čtvrtletí roku 2007.

Byly zpracovány revize dalších dvou norem pro odběr vzorků vod, při revizi byly upraveny také jejich názvy:

ISO 5667-5 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 5: Návod pro odběr vzorků pitné vody z úpraven vod a vodovodních sítí

Při revizi byla norma rozšířena. Revidovaná norma podrobně popisuje odběr vzorků pitné vody u spotřebitele (včetně příkladu vzorkovacího kohoutku). Byl vypuštěn článek popisující odběr vzorků balené pitné vody a vody v nádržích ve vlcích, letadlech a lodích, a vložen nový článek, týkající se odběru vzorků v rozlehlých budovách. Norma obsahuje nové kapitoly „Čištění, dezinfekce a proplachování před odběrem vzorků“, „Analýzy vzorků na místě odběru“ a „Terénní měření a kontinuální on-line monitoring“. Kapitola týkající se prokazování kvality odběru vzorků byla podstatně rozšířena.

ISO 5667-6 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků

Při revizi byla norma podstatně rozšířena, některé články byly přepracovány v samostatné kapitoly. Norma obsahuje nové kapitoly „Příprava na odběr vzorků“, „Odběr vzorků na jednotlivých místech odběru“, „Metody odběru vzorků“, „Konzervace, doprava a uchovávání vzorků“, „Záznamy“, „Certifikace, registrace a akreditace“ a „Řízení kvality“.

Revidované normy ISO 5667-5 a ISO 5667-6 by měly být zavedeny do soustavy českých technických norem v roce 2008.

Je rozpracována revize norem **ISO 5667-11 a ISO 5667-18**. Při revizi norem došlo k jejich sloučení do jediné normy s názvem **Jakost vod – Odběr vzorků – Část 11: Návod pro odběr vzorků podzemních vod**. Tato norma poskytuje návod pro odběr vzorků podzemních vod. Informuje uživatele o tom, co je potřeba brát v úvahu při plánování a provádění odběru vzorků, které jsou zaměřeny na všeobecné sledování jakosti podzemních vod, na detekci a hodnocení znečištění podzemních vod a na sledování jakosti při ochraně podzemních vod. Norma se netýká odběru vzorků prováděného v rámci každodenní kontroly podzemní vody jímáné pro pitné a jiné účely. Norma zahrnuje odběr vzorků jak z nasycené zóny (pod hladinou podzemní vody), tak z nenasycené zóny (nad hladinou podzemní vody).

Byl zpracován návrh nové normy **ISO/DIS 5667-20 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 20: Návod k používání dat, získaných při odběru vzorků, k rozhodování – Shoda s limity a klasifikačními systémy**. Norma vychází z předpokladu, že je potřeba hodnotit chyby odběru vzorků (a chyby všeobecně) a brát je v úvahu při rozhodování. V normě jsou popsány druhy chyb, výpočet konfidenčních mezí a porovnání výsledků analýz s mezními hodnotami ukazatelů jakosti vod. Norma uvádí, za jakých podmínek je možno prohlásit, že určitá látka byla detekována nebo že došlo ke změně jakosti vody. V poslední kapitole normy je popsáno použití výsledků analýz pro klasifikaci jakosti vod. V informativních přílohách je uveden příklad výpočtu konfidenčních mezí, výpočet binomického rozdělení a postup hodnocení výsledků analýz vzorků s velkou chybou nebo udávaných jako méně než mez detekce.

V květnu 2007 byla vydána změna normy **ČSN ISO 5667-10 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod**. Změna normy obsahuje informativní národní přílohu, popisující vlastnosti vzorkovacího objektu, který se doporučuje instalovat k odstraňování nebo minimalizování látkové heterogenity, vyvolané přítomnými nerozpuštěnými látkami. Výčet vlastností je vodítkem pro návrh nebo výběr vzorkovacího objektu.

V dubnu 2007 byla vydána norma **ČSN EN ISO 19458 (75 7801) Jakost vod – Odběr vzorků vod pro mikrobiologickou analýzu**. Tato norma poskytuje návod pro plánování režimu odběru vzorků vody, pro odběr vzorků vody pro mikrobiologickou analýzu a pro jejich dopravu, manipulaci a uchování vzorků před začátkem analýzy. Je zaměřena na odběr vzorků pro mikrobiologická vyšetřování. Obecné informace o odběru vzorků z různých vodních útvarů jsou uvedeny v příslušných částech normy ISO 5667.

INFORMACE O TECHNICKÝCH NORMÁCH

Informace o technických normách vodního hospodářství lze získat v HYDROPROJEKTU CZ a.s. na telefonních číslech 261 102 437 nebo 261 102 435. Informace o normách naleznete také na internetu na adrese: www.hydroprojekt.cz pod ikonou ČSN ISO.

HYDROPROJEKT CZ a.s. vydává v lednu a v červenci každého roku aktualizovaný seznam technických norem vodního a odpadového hospodářství (rozsah přibližně 40 stran). Aktualizovaný seznam obsahuje i zahájené normalizační úkoly a poskytuje tak komplexní informace o platných a dokončených, ale i o připravovaných technických normách. HYDROPROJEKT CZ a.s. také zajišťuje distribuci norem TNV.

Ve Věstníku Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ) jsou zveřejňovány zahájené normalizační úkoly. Tvorba norem je veřejná. Každý, kdo má zájem se zúčastnit připomínkového řízení k návrhům konkrétních ČSN, se může přihlásit u zpracovatele návrhu normy. Přihlášený účastník obdrží návrh normy, je pozván na jeho projednání a může uplatnit své připomínky.

Informace o službách, které nabízí Český normalizační institut, naleznete na adrese www.cni.cz. Český normalizační institut prodává normy ČSN, ČSN EN, ČSN ISO a ČSN EN ISO, provozuje informačním centrem a pořádá semináře zaměřené na problematiku technických norem.

ÚPRAVA VZORKŮ ODPADNÍCH VOD PŘED CHEMICKOU ANALÝZOU

Alena Čapková, Lenka Fremrová*

Hydrac, Mozambická 623/6, 160 00 Praha 6, tel. 235 355 719

alena.capkova@iol.cz

*Hydroprojekt CZ a.s., Tábořská 31, 140 16 Praha, tel. 261 102 437

lenka.fremrova@hydroprojekt.cz

Cílem příspěvku je informovat o historii vzniku TNV 75 7315 Úprava vzorků odpadních vod před chemickou analýzou, o výsledcích ankety, která návrhu TNV předcházela a poděkovat těm, kteří se na zpracování normy podíleli.

HISTORIE VZNIKU TNV 75 7315

Úprava vzorků před analýzou a první krok analýzy úzce souvisí s definicí stanovovaného ukazatele. U vzorků odpadních vod, které jsou nehomogenní, jde o činnosti, které významně zvyšují riziko získání neporovnatelných výsledků, nejsou-li blíže specifikovány. Normy pro stanovení jednotlivých ukazatelů znečištění vod jsou koncipovány obecně a umožňují různé způsoby úpravy vzorků. Při stanovení ukazatelů znečištění odpadních vod pro účely zpoplatnění a porovnání s emisními limity a standardy se proto musí specifikace doplnit.

Specifikace postupu úpravy se dosud uvádí přímo v právním předpisu [1] nebo v metodickém pokynu k právnímu předpisu [2]. Tento stav není optimální, je předmětem oprávněné kritiky a vždy při novelizaci právní normy vede k obšírným diskusím o technických podrobnostech úpravy. Proto vznikla myšlenka, že bude vhodnější technické podrobnosti prodiskutovat v rámci technické normalizace a postup úpravy specifikovat v technické normě, na kterou právní předpis odkáže. V roce 2005 bylo navrženo řešení úkolu, jehož cílem bylo kriticky zhodnotit používané postupy úpravy vzorků odpadních vod a vybrat postupy vhodné ke sjednocení jako podklad pro zpracování TNV, na kterou bude možno odkazovat v normách, v legislativě i v související praxi.

Návrh zásad řešení:

1. Sjednotit požadavky na úpravu vzorků pro zpoplatněné ukazatele [1], ukazatele uvedené v nařízení vlády [3] a ve vyhlášce [4].
2. Upřesnit definice ukazatelů znečištění tak, aby z definice jednoznačně vyplynul postup úpravy.
3. Aktivně spolupracovat s Odbornou skupinou analytika a měření AČE ČR.
4. Využít zkušenosti a kritické připomínky z praxe.
5. Využít výsledky mezilaboratorního porovnávání odběru vzorků organizovaných CSlab.
6. Zformulovat požadavky, které musí splňovat vhodný vzorkovací objekt.
7. Navrhnout postup, který bude zahrnovat: manipulaci se vzorkem při odběru a bezprostředně po odběru s ohledem na typ vzorku (přítok na ČOV, odtok z ČOV), dělení vzorků, odběr zkoušeného podílu vzorku, směšování vzorků, úpravu vzorku vyplývající z definice ukazatele (celkový, rozpuštěný), konzervaci vzorku, první krok analýzy a validaci, tj. prokázání vhodnosti postupu úpravy pro konkrétní typ odpadní vody a konkrétní ukazatel.

Výsledky ankety

Z projednání návrhu zásad řešení vyplynulo, že některé problémy nebude možno vyřešit bez širší spolupráce s odbornou veřejností a potenciálními uživateli normy. Proto byl k připravované normě zpracován dotazník (anketa), který obsahoval otázky týkající se jak problematických technických podrobností, tak koncepce zpracovávání normy. Bylo rozesláno 44 dotazníků, vyplněných bylo vráceno 22.

Spektrum oslovených tvořily:

- vodárenské společnosti (rozesláno 18, vráceno 11),
- státní podniky Povodí (rozesláno 6, vráceny 3),
- soukromé a podnikové laboratoře (rozesláno 13, vráceno 5),
- instituce (MŽP, ČIŽP, VŠCHT, SZÚ, VÚV, ASLAB, CSlab) (rozesláno 7, vráceny 3).

Většina respondentů (73 %) se vyslovila pro to, aby se TNV zabývala i kapalnou fází nemísitelnou s vodou a pěnou. Pět z nich uvedlo, že mají s tímto typem vzorků praktické zkušenosti, čtyři navrhli vhodný postup úpravy vzorku.

Problematickým krokem je způsob oddělení hrubě dispergovaných částic tuhé fáze, které by mohly negativně ovlivnit reprezentativnost vzorku. Pro cezení vzorku přes síto zachycující částice:

- 1 mm na odtoku z ČOV bylo 82 % respondentů,
- 2 mm na odtoku bez ČOV bylo 68 % respondentů.

Pro cezení vzorků přítoků na ČOV se vyslovilo 32 % dotázaných. Většina dotázaných uvedla, že používá síta z plastu, ve třech případech se používají síta z koroziivzdorné ocele. Dva respondenti navrhli používat stejný způsob cezení vzorku na přítoku i na odtoku ČOV. Pouze dva se vyjádřili tak, že žádné síto není potřeba.

Použití přenosného mechanického míchacího zařízení při dělení vzorku není zatím v praxi obvyklé. Jeho použití uvedlo jen 36 % dotázaných. Čtyři z nich měli dobré zkušenosti s míchacími zařízeními Morava 1 a Morava 11, která jsou v TNV uvedena jako příklady. Zde je třeba poznamenat, že nová mezinárodní norma [5] řeší otázku neslučitelných požadavků na úpravu vzorku instalací většího počtu odběrových zařízení, nikoli dělením vzorků. To je však zatím v našich podmínkách obtížně realizovatelné.

Většina dotázaných (77 %) pokládá za užitečné, aby byly uvedeny požadavky na vzorkovací objekt, který umožní odběr reprezentativního vzorku odpadní vody. Dvanáct z nich uvedlo své zkušenosti a konkrétní požadavky, které by takový objekt měl splňovat.

Pokud jde o konzervaci vzorků, je potěšitelné, že většina dotázaných (86 %) používá v praxi postupy dle ČSN EN ISO 5667-3. Menší počet (55 %) pokládá tyto postupy za vhodné i pro vzorky, které obsahují nerozpuštěné látky.

S velmi malou pozitivní odezvou (pouze čtyři respondenti) se setkal dotaz na možnost praktické realizace oddělené analýzy každé fáze vzorku. Dva z nich uvedli jako vhodný způsob vyjádření výsledků součet koncentrací v obou fázích, zbývající dva dávají přednost uvedení dvou výsledků (pro každou fází zvlášť).

Na základě výsledků ankety byl zpracován první návrh TNV.

PROJEDNÁVÁNÍ NORMY

Připomínkové řízení bylo obtížné a časově náročné zejména proto, že připomínky a požadavky různých účastníků řízení byly často protichůdné. Postupně byly zpracovány a projednány čtyři návrhy normy (červen 2006, srpen 2006, říjen 2006 a březen 2007), což je zcela výjimečné. Písemné připomínky k jednotlivým návrhům zasílali i ti, kteří na oslovení anketními otázkami v prvním kole nereagovali. Tento zájem byl potěšitelný, ale projednání normy se tím zkomplikovalo a prodloužilo. Všechny připomínky byly projednány, většina akceptována a text normy postupně upravován. Přesto zůstalo několik nevyřešených otázek a neakceptovaných připomínek.

Jednou z nich je rozsah činností zahrnutých do „úpravy vzorku“. TNV specifikuje postupy, které tvoří rozhraní mezi odběrem a analýzou vzorku. Proto se logicky objevily připomínky, zda do TNV patří činnosti prováděné na konci odběru vzorku a na začátku jeho analýzy a zda uvést odkaz na tuto normu v Protokolu o odběru vzorku nebo v Protokolu o zkoušce. Jako reakce na tyto připomínky byly požadavky na zřízení vzorkovacího objektu a jeho vlastnosti z TNV vyňaty a vydány v květnu 2007 jako změna normy ČSN ISO 5667-10 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod. V TNV byl ponechán postup oddělení nehomogenizovatelných částí vzorku při odběru (jako normativní příloha C) a první krok analýzy (vzhledem k přímé souvislosti s definicí ukazatele).

Dále nebyl akceptován požadavek na vyjmenování konkrétních „nestabilních“ analytů, u kterých nelze odebrat reprezentativní směsný vzorek. V poznámce je uveden pouze příklad, protože jakékoli zobecnění v tomto případě představuje riziko. Možné změny koncentrace ukazatele nezávisí jen na jeho charakteru, ale i na jeho koncentrační úrovni, na charakteru matrice a na délce doby, po kterou je stabilita požadována. Stabilita vzorku vzhledem ke stanovovanému ukazateli se musí pro typické matrice ověřit. K postupu ověřování a validace uvedenému v TNV byly připomínky ojedinělé. Neobsahovaly technické námitky, ale vyjadřovaly obavy z finanční a časové náročnosti.

Nevyřešena je i otázka cezení vzorků přítoků na ČOV – zde se názory a zkušenosti odborníků velmi různí, proto je v TNV uvedeno, že se vzorky odebírají za česlemi a nejsou-li instalovány jemné česle, určí způsob odstranění hrubých částic osoba odborně způsobilá k odběru vzorků. V anketě a následně i v připomínkovém řízení bylo opakovaně navrhováno použít v tomto případě cezení stejným sítem (2 mm) jako u nečistěných vod. Vhodnost tohoto návrhu bude ověřena v praxi. Vzorkování přítoků na ČOV nelze ponechat zcela v kompetenci technologa

v případě, že výsledky neslouží jen pro technologické účely, ale i pro výpočet účinnosti ČOV při kontrole plnění účinnostních limitů.

Obecné řešení také nemá otázka odběru vzorků, které obsahují kapalnou fázi nemísitelnou s vodou. Proto TNV uvádí, že v tom případě postup odběru a vyjádření výsledku opět určí osoba odborně způsobilá k odběru vzorků.

PODĚKOVÁNÍ

Poděkování patří všem, kteří se svými praktickými zkušenostmi a názory na zpracování TNV podíleli. Zejména děkujeme za názory uvedené v anketě, za písemné připomínky k návrhům normy a za čas věnovaný aktivní osobní účasti při projednávání normy.

LITERATURA

- [1] Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 293/2002 Sb., o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových ve znění vyhlášky č. 110/2005 Sb.
- [2] Metodický pokyn č. 7 odboru ochrany vod MŽP k nařízení vlády č. 61/2003 Sb., Věstník MŽP č. 6/2005.
- [3] Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- [4] Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích ve znění vyhlášky č. 146/2004 Sb. a vyhlášky č. 515/2006 Sb.
- [5] EN ISO 5667-1 Water quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques

ODBĚRY VZORKŮ Z VODNÍCH NÁDRŽÍ

Luboš Zelený

*Povodí Vltavy, státní podnik, Vodohospodářská laboratoř Plzeň,
Denisovo nábreží 14, 304 20 Plzeň
zeleny@pvl.cz*

K problematice sledování jakosti vody v údolních nádržích je dispozici několik odborných publikací a normativních předpisů (viz. literatura). V případě vzorkování povrchových vod je nezbytné, aby se akreditovaná laboratoř těmito normami řídila. Uvedený příspěvek vychází ze zmiňované literatury a normativních předpisů a je doplněn o praktické zkušenosti při odběru vzorků vodohospodářské laboratoře Plzeň, Povodí Vltavy, státní podnik.

CÍLE MONITORINGU

Hlavní cíle sledování jakosti vody vodních nádrží jsou podle Durase (2006b) zejména zjištění aktuální jakosti vody, sledování trendů vývoje jakosti vody, popis základního chování nádrže, výpočet látkové bilance, hledání příčin a souvislostí a zkoumání vztahu nádrž-povodí. Zároveň musí být splněny požadavky monitoringu vodních útvarů dle Rámcové směrnice. To vše musí zahrnovat dobře zpracovaný program vzorkování povrchových vod v povodí příslušných nádrží. Důležité je mít rovněž přehled o zatížení nádrží těžkými kovy a organickými mikrokontaminanty. Výsledkem by mělo být dostatečné množství podkladů pro hodnocení ekologického potenciálu dle Rámcové směrnice pro vodní politiku ES (Duras 2006).

ODBĚROVÉ PROFILY

Odběrové profily jsou situovány na volné hladině, nad nejhlubším místem příčného profilu, ale zase ne moc blízko hráze a vypouštěcího zařízení. Zpravidla jsou označeny bójkou, k níž lze připoutat člun, nebo mohou být vyhledány pomocí GPS či charakteristických orientačních bodů. Ve výjimečných případech lze zvolit odběrové místo z hráze (platí pro drobné nádrže). Takovýto vzorek musí být odebrán pomocí odběráku na dlouhé násadě dostatečně daleko od břehu, ovšem ani tak nelze vyloučit rušivé vlivy. Odběrovým profilem je v každé svislici hloubka, ze které je vzorek odebrán. Kromě základní odběrové lokality u hráze vodní nádrže lze v průběhu sezóny volit další 3-4 odběrová místa v podélném profilu nádrže (letní období). Cílem je podchytit zasouvání přítokové vody, tvorbu kyslíkových deficitů, rozmístění fytoplanktonu, vodního květu sinic... Kromě prostých bodových vzorků je na každé nádrži odebírán směsný vzorek z hloubky 0-4 m zachycující poměry v epilimniu nádrže. Při každém odběru z vodní nádrže je vzorkován přítok, a to v místě ještě nezasaženém vzdutím. Odtok z nádrže je vzorkován bezprostředně pod hrázi nádrže, max. ale cca 100 m pod vývarem.

ČETNOST ODBĚRU

Odběry na vodních nádržích jsou uskutečňovány zejména v období vegetační sezóny (IV.-IX.), a to v pravidelných intervalech jedenkrát za měsíc. V ojedinělých případech (teplé jaro a podzim) lze odběry provést již v březnu a někdy ještě v říjnu a zcela výjimečně i v listopadu. Velmi důležité je podchytit jarní koncentraci živin a krátké jarní maximum fytoplanktonu. V letním období je vhodné na některých nádržích doplnit základní odběrové schéma o lokality v podélném profilu nádrže. Zpravidla bývají 3-4 a jsou uskutečňovány nejen podle charakteru dané nádrže, ale také v závislosti na kapacitě a personálním složení laboratoře. Rovněž důležité je podchytit podzimní cirkulace vody v jednotlivých nádržích. Odběry vzorků na přítoku a odtoku z nádrže se uskutečňují nejméně při každém vzorkování nádrže. Na některých nádržích odebírají během vegetačního období vzorky vody (teplota vody, P celkový, N-NO₃) na přítocích hrází (týdenní interval) při pravidelné návštěvě limnigrafů. To je velmi důležité pro sestavování látkové bilance nádrže. Hrázní rovněž v týdenním intervalu měří průhlednost vody.

TECHNICKÉ VYBAVENÍ

Požadavky na technické vybavení pro vzorkování vychází z požadovaného typu odběru a požadavků laboratoře na objem vzorku a rozsah analýz.

Loď s motorovým nebo ručním pohonem

Slouží k dopravě na místo odběru. Součástí loďky je lanko pro uvázání k bójce označující odběrový hloubkový profil. Loď s motorovým pohonem může obsluhovat jen držitel průkazu způsobilosti vůdce malého plavidla. K vybavení lodi patří mimo jiné i záchranná vesta.

Ocelová kotva

V případě, že se nelze při odběru hlubinného vzorku z nádrže vyvázat na bójku označující odběrový profil nebo vane příliš silný vítr, používá se kotva (různého typu). Na bahnitém dně, které je nejčastější, se výborně osvědčila kotva tvaru nepravidelného písmene U.

Echolot

Přestože jsou odběrové profily na každé nádrži většinou označeny bójkou, čímž je zajištěno, že odběr vzorků probíhá vždy na stejném místě, je přinejmenším vhodné mít s sebou ruční měřič hloubky (echolot). Měření hloubky ručním echolotem je vhodné zejména na nádržích, u kterých dochází k poklesu výšky hladiny v průběhu sezóny (nedostatečné srážky, vyšší odběr vodárnou...). Zjištěné výsledky pak slouží jako podklad pro měření hloubkovou sondou.

Naviják s kalibrovaným lanem

Pro odběr vzorku z hypolimnia nádrže je třeba mít vhodný naviják s lankem s vyznačenou délkovou stupnicí po 1 m (měřeno od středu hlubinného vzorkovače), který lze bezpečně připevnit na loď, ze které probíhá vzorkování. Zpravidla bývá složen ze dvou dílů, úchyt na loď a samotný naviják.

Hlubinný vzorkovač

Hlubinný vzorek z vodní nádrže se odebírá pomocí tzv. hlubinného vzorkovače. Existuje celá řada vzorkovačů. Pro odběr zónačních vzorků z vodních nádrží se nám jako nejvhodnější jeví proplachované vzorkovače Friedingerova typu. Jsou to válcové uzavíratelné nádoby různého objemu, které se na lanko nebo kabelu spouštějí kolmo do vody. Při dosažení potřebné hloubky dojde trhnutím za lanko k uzavření dna i víka, čímž máme zajištěno odebrání vzorku z požadované hloubky. Vypouštěcím zařízením se pak vzorek vody převede do příslušné vzorkovnice. U modernějších vzorkovačů je uvnitř nádoby vložen rtuťový teploměr. Pokud již máme změřený profil hloubkovou sondou, lze odečtením teploty vody zjistit, zda jsme skutečně nabrali vzorek z požadované hloubky.

Potřeby k odběru směsného vzorku z epilimnia nádrže

Pro odběr směsného vzorku z epilimnia nádrže je pro většinu nádrží vhodná plastová trubice o délce 4 m a průměru 3 cm. Na jednom konci trubice je upevněna destička z polystyrenu, která slouží jako plovák a brání utopení trubice. Pro odběr směsného vzorku je dále zapotřebí plastová zátka o průměru 3 cm, potřeby na čištění trubice (provázek dlouhý min. 4,5 m, větší kovová matka a štětka na mytí lahví), plastový barel o objemu min. 40 l na akumulaci vzorku a nádoba na rozlévání směsného vzorku do jednotlivých vzorkovnic. Ve zvláštních případech (výrazně odlišná hloubka epilimnia) lze směsný vzorek vytvořit přímo sléváním jednotlivých vzorků získaných hlubinným vzorkovačem, přičemž jednotlivé vzorky pokrývají celý vzorkovaný vodní sloupec.

Multiparametrická hloubková sonda

Pomocí hloubkové sondy se přímo v terénu měří základní parametry (teplota vody, pH, konduktivita, rozpuštěný kyslík, nasycení kyslíkem, ale i chlorofyl *a*, zákal a ORP).

Teploměr

V případě, že neprobíhá měření multiparametrovou sondou přímo ve vodním toku (platí pro přítok a odtok), měří se teplota vody kalibrovaným rtuťovým nebo digitálním teploměrem.

Terénní oxymetr

Pro měření kontrolního vzorku rozpuštěného kyslíku. Měří se z hladiny vodní nádrže, případně i z přítoků či na odtoku.

Secchiho deska

Jedná se o kovovou desku kruhového nebo čtvercového tvaru o průměru 30 cm, která je z horního pohledu rozdělena na čtyři kvadranty střídavě s černou a bílou plochou. Ve středu desky je přichyceno kalibrované lanko vhodné délky. Secchiho deska slouží k určení průhlednosti ve všech typech stojatých vod.

Planktonní síťka

Používá se pro odběr síťového planktonu v hlubokých i mělkých vodních nádržích. Standardně se pro kvalitativní stanovení používá planktonka s velikostí ok 40 μm (uhelon).

Síťka na zooplankton

Používá se pro semikvantitativní odběr zooplanktonu zejména v hlubokých vodních nádržích. Standardně se používá planktonka s velikostí ok 100 μm a Apsteinovým nástavcem.

Dělicí sítko s velikostí ok 710 µm

Slouží k třídění biologického materiálu zachyceného sítkou na zooplankton.

Zahušťovací sítko s velikostí ok 40 µm

Slouží k zahuštění roztříděného zooplanktonu.

Vzorkovnice

Používání vzorkovnic se řídí nejen jednotlivými analyty, ale odpovídá také organizační struktuře a analytické technice laboratoře. Pro odběry vzorků z vodních nádrží se používají vzorkovnice nejrůznějšího typu. Pro odběr vzorků na mikrobiologické a biologické zkoušky se používají sterilní skleněné vzorkovnice o objemu 250 ml se zabroušenou zátkou překrytou alobalem. Pro základní chemické zkoušky (BSK₅, NL, TOC, DOC, KNK, tvrdost, chloridy...) se používají PE vzorkovnice o objemu 1000 ml, pro stanovení parametrů CFA a Abs (N-NH₄, N-NO₃, N-NO₂, TN, PO₄-P, SO₄²⁻, A_I²⁵⁴...) plastové vzorkovnice o objemu 100 ml. Stejně vzorkovnice se používají pro odběr vzorků na stanovení chlorofylu *a* a mikrocytinu. Pro stanovení CHSK_{Mn} se používají skleněné vzorkovnice o objemu 250 ml. Vzorky pro stanovení speciálních organických parametrů se odebírají do skleněných vzorkovnic (světlých i tmavých) se zábrusem o objemu 1000 ml. Pro stanovení celkových forem fosforu a kovů (Fe, Mn, případně Al aj.) se používají speciální plastové ampule o objemu 50 ml, na rozpuštěné formy fosforu a kovů (Fe, Mn, případně Al, ve směsném vzorku Si) pak plastové epruvety o objemu 20 ml. Plastové vzorkovnice o objemu 100 ml pro stanovení síťového planktonu a zooplanktonu. Biomasa vodního květu sinic se odebírá do plastových vzorkovnic o objemu 50 ml.

Další potřeby

Sítka s velikostí ok 186 µm používané při odběru vzorku na stanovení celkových forem fosforu a kovů (Fe, Mn, případně Al aj.). Pomocí tohoto sítka se daný vzorek cedí, čímž se odstraní větší partikule, například zooplankton.

Plastová stříkačka o objemu cca 60 ml, stříkačkové filtry (nejlépe Profil-La-Pha-Pack materiál Nylon, porozita 0,45 µm) a plastová nádobka o objemu cca 200 ml pro odběr vzorků na stanovení rozpuštěných forem fosforu a kovů (Fe, Mn, případně Al, ve směsném vzorku Si).

Potřeby pro odběr vodního květu sinic

Planktonní sítko s velikostí ok 20 µm pro odběr biomasy vodního květu sinic, plastová lžička, jednorázové rukavice.

Dvě sběrné nádobky (plastové či skleněné) se širokým hrdlem na třídění zooplanktonu o objemu cca 500 ml.

Popisovací potřeby (lihový fix, propisovací tužka).

Formaldehyd, p.a. (roztok 36-40%) na fixaci vzorků zooplanktonu a síťového planktonu.

GPS přístroj pro zaměření odběrových profilů.

ODBĚR VZORKU**Odběr vzorků vody**

Odběry vzorků z hladiny a z hloubkových profilů jsou obvykle prosté (jednorázové). Z hladiny se odebírají vzorky ručně, přímo do vzorkovnic z hloubky cca 15 cm pod hladinou. Z jednotlivých hloubek se odběr provádí pomocí hlubinného vzorkovače. Vzorek vody, označený jako dno, se odebere cca 0,5 m nad skutečným dnem vodní nádrže. Tento vzorek nesmí být ovlivněn zvrženým sedimentem dna.

Vzorek vody pro mikrobiologické a biologické zkoušky je třeba odebrat sterilně (nedotýkat se vnitřních částí vzorkovnice a zátky, po odběru ihned vzorkovnice zazátkovat a překrýt hliníkovou fólií). Vzorek se odebírá jako první v pořadí a plní se cca do 2/3 vzorkovnice.

Vzorky na stanovení celkových forem fosforu a kovů (Fe, Mn...) se na místě cedí přes sítko o průměru ok 186 µm, čímž se odstraní ze vzorku nežádoucí zooplankton. Vzorky na stanovení rozpuštěných forem fosforu a kovů (Fe, Mn, případně Al, ve směsném vzorku Si) se filtrují přes speciální filtry o porozitě 0,45 µm. Plastovou stříkačku zprvu propláchneme daným vzorkem, poté opět naplníme vzorkem a nasadíme stříkačkový filtr. První podíl (cca 10 ml) slouží k proplachu filtru, dalších zhruba 20 ml se přefiltruje do předem připravené vzorkovnice. Pro každý vzorek se použije nový filtr.

Vzorkovnice pro speciální organické analýzy se odebírají zhruba do ¾ objemu. Ostatní vzorkovnice se odebírají plné.

Odběr směsného vzorku

Směsný vzorek vody z epilimnia se odebírá 4 metry dlouhou, speciálně upravenou plastovou trubicí. Z důvodu možné kontaminace prachem a dalšími nečistotami je zapotřebí trubici před každým odběrem důkladně promýt. Slouží nám k tomu provázek delší než 4 metry, na jehož jeden konec se přiváže kovová matka, na druhý pak obyčejná štětka na mytí lahví. Trubicí vložíme kolmo do vody a dovnitř spustíme provázek s kovovou matkou. Jakmile matka prošla trubicí, pomalým pohybem zatáhneme za provázek a protáhneme štětku vnitřkem trubice. Stejný postup zopakujeme ještě jednou z druhé strany. Jakmile je trubice vyčištěná, spustíme ji zvolna kolmo do vody až na úroveň vodní hladiny. Zazátkujeme zátkou a vytáhneme ven z vody. Voda z trubice se vypouští do předem vymytého plastového barelu. Po navzorkování reprezentativní části nádrže (cca 20 až 30 litrů vody = 5 odběrů) se voda v nádobě dokonale promíchá a převede do jednotlivých vzorkovnic.

Odběr síťového planktonu

Odběr vzorku provádíme vertikálním tahem (hluboké nádrže) z hloubky 5 m nebo horizontálním, případně šikmým tahem z mělkých nádrží a rybníků. Tah musí být rovnoměrný, aby nedocházelo k úniku pohyblivějších organismů, a poměrně pomalý, tak aby planktonka nehrnula výrazněji vodu před svým ústím. Po vytažení opláchneme stěny planktonky, aby se všechny zachycené materiál nakoncentroval v její dolní části a organismy vypouštěcím kohoutem pečlivě převedeme do 100 ml PE lahvičky. Nafixujeme formalínem na výslednou koncentraci 2-4%. Je-li planktonu málo, můžeme odběr zopakovat a převést organismy do stejné lahvičky. Tato skutečnost se však musí poznamenat na stěnu vzorkovnice k ostatním údajům, paralelně i do odběrové průvodky.

Odběr zooplanktonu

Zooplankton se získává vertikálním tahem planktonní sítí, a to zhruba z hloubky 0,5-1 m nade dnem až ke hladině. Důležité je nezachytit síť o dno, aby nedošlo k nabrání nežádoucího materiálu ze dna. Tah se provádí standardně planktonkou s velikostí ok 100 μm a s kónickým Apsteinovým nástavcem, který je buďto plechový nebo alespoň z velmi málo propustné tkaniny. Tah musí být přiměřeně rychlý, cca 0,3 m za sekundu tak, aby planktonka před ústím vodu ani nehrnula, ani ji do sebe nenásávala vytvářeným podtlakem.

Po vytažení planktonky nad hladinu pečlivě opláchneme stěny sítě opakovaným ponořením až k místu, kde nasedá kónický nástavec. Zachycené organismy se nahromadí ve spodní části planktonky. Vypouštěcím kohoutkem převedeme nachytaný materiál kvantitativně do plastové či skleněné sběrné nádoby se širokým hrdlem o objemu cca 0,5 l, přičemž si pomáháme stříčkou naplněnou nejlépe vodovodní vodou. Lze použít i vodu z dané nádrže, kterou přelijeme přes sítko s velikostí ok 40 μm . Pak ještě dvakrát opakujeme opláchnutí stěn planktonky a převedení planktonu do sběrné nádoby. Pokud je zachyceného materiálu málo, opakujeme ještě alespoň jednou vertikální tah.

Biologický materiál shromážděný ve sběrné nádobě se hned po odběru třídí na sítku s velikostí ok 710 μm . Obsah sběrné nádoby se opatrně přelije přes sítko tak, aby byla protékající voda s drobným planktonem jímána do další širokohrdlé nádoby. Materiál zachycený na sítku jemně promýváme, dokud prochází významné množství zooplanktonů. Drobný zooplankton z nádoby pod sítkem průběžně zahušťujeme na speciální sítku s oky 40 μm . Po skončení dělení zooplanktonu se materiál ze 40 μm sítka kvantitativně převede do 100 ml PE lahvičky a nafixuje se formalínem na výslednou koncentraci 2-4%. Poté se organismy zachycené na sítku 710 μm opláchnou proudem vody ze stříčky kvantitativně do prázdné nádoby, zahustí se na 40 μm sítku a převedou do další 100 PE lahvičky, kde se opět fixuje formalínem na výslednou koncentraci 2-4%.

Odběr vzorku pro stanovení mikrocystinů a biomasy vodního květu sinic

Biomasa vodního květu sinic se odebírá planktonní sítí o velikosti ok 20 μm . Může se použít opakovaný šikmý tah planktonkou, možné je i cedit vzorek rovnou přes síť. Důležité je odstranit ze vzorku co největší množství vody. Minimální odebrané množství biomasy sinic je 50 ml.

Pro stanovení mikrocystinů se odebírá hladinový vzorek vody přecezený přes planktonku s velikostí ok 20 μm .

MĚŘENÍ A ÚDAJE O ODBĚRU

Velmi důležité je co nejpodrobněji zachytit a zaznamenat aktuální podmínky při odběru. Do odběrové průvodky se zaznamenává datum odběru, čas odběru, počasí během odběru (oblačnost, srážky...) a teplota vzduchu. Důležité jsou i senzorické vlastnosti vody, zejména barva (zjišťovaná proti Secchiho desce), průhlednost a pach. Všimáme si rovněž rozložení vodního květu sinic, vegetačního zákalu vody, přítomnosti makrofyt. Zaznamenáváme i výšku hladiny vodní nádrže, na přítocích (pokud nejsou přesná hydrologická měření) odhadujeme momentální průtok.

Terénní měření hloubkovou sondou

Pro stanovení základních parametrů jakosti vody ve vertikálním profilu (koncentrace rozpuštěného kyslíku, teplota vody, vodivost a pH) používáme v naší laboratoři hloubkovou sondu (typ YSI 650 MDS). Velmi

přínosné je měření oxidačně redukčního potenciálu, samostatnou kapitolou je měření koncentrace chlorofylu *a*. Před započítím měření musíme nechat sondu dostatečně dlouho ponořenou ve vodním sloupci při hladině (důležité pro stabilizaci zejména pH elektrody). Na chlorofylový senzor se musí nasadit stínítko proti rušivým vlivům světla dopadajícího na fotodetekční článek. Po stabilizaci sondy proměříme požadované hloubky (nejlépe celou vertikálu po metru). Práce s hloubkovou sondou vyžaduje průběžnou kontrolu jejího stavu, stálou údržbu a kalibraci. Pro zajištění jakosti měření opakovaně proměříme zvolenou hloubku (standardně hladina), v odůvodněných případech zahrneme více duplicitních vzorků. Velmi důležité je doplnit údaje získané ze sondy vhodnou analýzou dalších vzorků.

Měření průhlednosti

Secchiho deska je ve stínu na označeném lanku spouštěna do vody do takové hloubky, v níž přestanou být vidět její obrysy a černobílá pole. Hodnota průhlednosti se odečte z označení lanka desky. Průhlednost se měří v metrech, výsledky jsou uváděny s přesností na 10 cm. Kromě průhlednosti se dá stanovit proti Secchiho desce ponořené (podle aktuálních poměrů na nádrži) do hloubky 30 cm i barva vody (zelená, hnědá...) a získat informace o přítomnosti větších partikul – vloček vodního květu, zooplanktonu...

DOPRAVA, UCHOVÁVÁNÍ A KONZERVACE VZORKŮ

Změnám vzorku během dopravy se kromě chemické konzervace zabráňuje uložením v temnu a chladu. Odebrané vzorky se dopravují do laboratoře v uzavřených přepravech, vzorky citlivé na světlo (speciální organické analýzy) se odebírají do tmavých lahví. V letním období naše laboratoř využívá automobil s aktivním chlazením nebo přepravu v tepelně izolovaných přepravech s chladicími vložkami. Po příjezdu do laboratoře, pokud nejsou vzorky ihned zpracovány, jsou uloženy v chladicím boxu nebo chladničkách k tomu určených. Předúpravy vzorků pro stanovení chlorofylu (filtrace a extrakce) se vždy provádějí hned po návratu z terénu do laboratoře. Vzorky pro stanovení celkových a rozpuštěných forem fosforu a kovů se konzervují po příjezdu do laboratoře přesně stanovenou dávkou koncentrované kyseliny dusičné. Vzorky pro stanovení CHSK_{Mn} se konzervují přidáním přesně stanovené dávky 7,5 mol kyseliny sírové.

OZNAČOVÁNÍ VZORKŮ A ZÁZNAMY

Každá odebraná vzorkovnice musí být jednoznačně a nesmazatelně označena, osvědčilo se popisování černým lihovým fixem (na víčko i tělo vzorkovnice). O každém odběru musí být řádně vyplněna odběrová průvodka.

ZABEZPEČENÍ JAKOSTI

V rámci měření hloubkovou sondou se provádí změřením alespoň jednoho vzorku v každé svislici duplicitně (standardně hladina) a alespoň jednou se změří vzorky kontrolní (pH, konduktivita). Duplicitně se rovněž měří hodnota rozpuštěného kyslíku terénním oxymetrem, a to zpravidla ve dvou profilech (standardně hladina a odtok z nádrže). Velký důraz je kladen na funkčnost a čistotu vzorkovacích přístrojů a pomůcek.

BEZPEČNOST PRÁCE

Odběry vzorků na vodních nádržích se provádějí zásadně ve dvoučlenném týmu. Pracovníci musí být vybaveni plavací vestou. Jestliže je pro odběr vzorku nutno použít malé motorové plavidlo, smí ho řídit pouze osoba s průkazem způsobilosti vůdce malého plavidla. Každé plavidlo, ze kterého je prováděn odběr, musí být dostatečně velké a stabilní. Každý pracovník provádějící odběr absolvuje jednou ročně školení bezpečnosti a ochrany zdraví při práci, jehož součástí je i bezpečnost práce při odběrech vzorků.

LITERATURA

- Duras J. (2004): Vodní nádrže – proč a jak je sledovat?! – In: Kalousková N. a Dolejš. P. (eds.), Sborník Pitná voda 2004, 7.-10.6. 2004, Tábor, str. 269-274.
- Duras J. (2005): Sběr dat z vodních nádrží. – SOVAK 14(2): 12-16.
- Duras J. (2006a): Program vzorkování vodních nádrží – 2006, oblast povodí Berounky. – Ms. [depon in: Povodí Vltavy, státní podnik, Denisovo nábřeží 14, Plzeň]. 18 str.
- Duras J. (2006b): Strategie sledování jakosti vody vodních nádrží. – Ms. [depon in: Povodí Vltavy, státní podnik, Denisovo nábřeží 14, Plzeň]. 18 str.
- Fiala L. a kol. (1984): Kontrola jakosti vody v údolních nádržích. – Vodní hospodářství 1/1984: 8-14.
- Fuksa J. K. (1995): Doporučené techniky odběru vzorků a jejich transportu do laboratoří. – Metodická příručka VÚV T. G. M. Praha, sešit 30, 56 str.

- Fuksa J. K. (2003): Příručka pro vzorkování vody a vodního prostředí (PVVVP). – Metodická příručka VÚV T. G. M. Praha, sešit 49, 94 str.
- Havel L. a kol. (1996): Metodika sledování a hodnocení vlivu účelového rybářského hospodaření ve vodárenských nádržích. – Metodická příručka VÚV T. G. M. Praha, sešit 32, 66 str.
- Langhans J. et Placer J. (2003): Vzorkování povrchových vod. – In: Helán V. (ed.), Odběry vzorků, str. 84-91.
- Straškraba M. a kol. (1992): Metodika sledování a hodnocení jakosti vody vodárenských nádrží. – Hydrobiologický ústav ČSAV České Budějovice, 93 str.
- Štrajt M. a Skalička M. (2005): Monitoring kvality vody v údolních nádržích. – Vodní hospodářství 4/2005: 85-86.

NORMATIVNÍ ODKAZY

- ČSN EN 25667-1 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 1: Pokyny pro návrh programu odběru vzorků.
- ČSN EN 25667-2 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 2: Pokyny pro způsoby odběru vzorků.
- ČSN EN ISO 5667-3 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi.
- ČSN ISO 5667-4 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 4: Pokyny pro odběr vzorků z vodních nádrží.
- ČSN ISO 5667-6 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 6: Pokyny pro odběr vzorků z řek a potoků.
- ČSN ISO 5667-12 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 12: Pokyny pro odběr vzorků dnových sedimentů.
- ČSN ISO 5667-14 Jakost vod. Odběr vzorků. Část 14: Pokyny k zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi.
- TNV 75 7340 Jakost vod – Metody orientační senzorické analýzy.
- ČSN 75 7342 Jakost vod – Stanovení teploty.
- ČSN EN 27888 Jakost vod – Stanovení elektrické konduktivity.
- ČSN ISO 10523 Jakost vod – Stanovení pH.
- ČSN EN 25814 Jakost vod – Stanovení rozpuštěného kyslíku. Elektrochemická metoda a membránovou sondou.
- ČSN 75 7712 Jakost vod – Biologický rozbor – Stanovení biosestonu.
- ČSN 75 7713 Jakost vod – Biologický rozbor – Stanovení abiosestonu.
- ČSN EN 15110 Jakost vod – Návod pro odběr vzorků zooplanktonu ze stojatých vod.
- ČSN EN 14184 Jakost vod – Návod pro sledování vodních makrofyt v tekoucích vodách.

VÝSLEDKY ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI V OBLASTI ODBĚRU ODPADNÍCH VOD

Alena Nižnanská, Pavel Kořínek

CSlab spol. s r.o., Bavorská 856, 155 00 Praha 5, cslab@cslab.cz

1. ÚVOD

Mezinárodní norma ČSN EN ISO/IEC 17025:2005 Posouzení shody - Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří [1], podle které akreditační orgány posuzují systém jakosti zkušebních a kalibračních laboratoří, doporučuje laboratořím pro zajišťování jakosti výsledků zkoušek a kalibrací, mimo jiné, účast v programech mezilaboratorního porovnávání (MPZ) nebo zkoušení způsobilosti (PT).

Metodické pokyny pro akreditaci MPA 30 – 03 - 07 [2], platné od 15. 4. 2007, obsahují politiku Českého institutu pro akreditaci, o.p.s (ČIA) v oblasti zkoušení způsobilosti. V jejich příloze v národním dodatku jsou mimo jiné uvedeny minimální četnosti stanovené ČIA pro potřeby monitorování činnosti akreditovaných laboratoří před získáním akreditace a v průběhu platnosti Osvědčení o akreditaci a doporučení laboratořím účast v těch programech PT, jejichž organizátoři jsou akreditováni podle mezinárodně uznávaných kritériálních dokumentů (ISO/IEC Guide 43-1 [4] a ILAC G13 [3]) v souladu s resolucí ILAC GA 9.13.

CSlab spol. s r.o. jako organizátor zkoušení způsobilosti v oblasti životního prostředí získal akreditaci ČIA v roce 2005. V současné době je držitelem Osvědčení o akreditaci č. 445/2006 pro organizátora zkoušení programů zkoušení způsobilosti č. 7003. Příloha osvědčení zahrnuje programy zkoušení způsobilosti v oblasti chemických, mikrobiologických a fyzikálně - chemických zkoušek ovzduší, vod, zemin a odpadů a odběrů vzorků odpadních vod - celkem 14 programů.

2. ORGANIZOVÁNÍ MEZILABORATORNÍ POROVNÁVÁNÍ ODBĚRŮ VZORKŮ ODPADNÍCH VOD

Cílem mezilaboratorních porovnávání odběrů vzorků odpadních vod je porovnat výsledky analýz vzorků, které si účastníci sami odeberou, a zároveň porovnat i práci jednotlivých odběrových skupin.

Pořadatelé při organizování mezilaboratorních porovnávání odběrů odpadních vod vycházejí z legislativního předpisu (vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 293/2002 Sb. ve znění vyhlášky Ministerstva životního prostředí č. 110/2005), na jehož základě se stanovuje výše poplatků za vypouštění odpadních vod do vod povrchových.

Tento předpis vyžaduje:

Odběr „A“: dvouhodinový směsný vzorek získaný sléváním 8 dílčích vzorků stejného objemu v intervalu 15 minut.

Odběr „B“: 24 hodinový směsný vzorek, získaný sléváním 12 objemově stejných dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin

Odběr „C“: 24 hodinový směsný vzorek získaný sléváním 12 objemově průtoku úměrných dílčích vzorků odebíraných v intervalu 2 hodin.

Účastníci si mohou volit typ odběru a v odebrané odpadní vodě stanovit většinou následující ukazatele: chemickou spotřebu kyslíku dichromanem draselným, rozpuštěné anorganické soli, nerozpuštěné látky, celkový fosfor, anorganický dusík, amoniakální dusík, dusičnanový dusík, absorbovatelné organicky vázané halogeny, kadmium a rtuť. Rozsah analýz se upřesňuje podle reálné situace u jednotlivých mezilaboratorních porovnávání odběrů tak, aby koncentrace ukazatelů byly nad mezí stanovitelnosti. Většinou na odtoku z ČOV jsou ze zpoplatněných ukazatelů nízké koncentrace nerozpuštěných látek, kadmia a rtuti.

Organizátor pro akci vytipuje lokalitu – čistírnu odpadních vod (ČOV), zvolí vhodné místo odběru (odtok z čistírny či nátok na čistírnu či na aktivaci podle místních podmínek tak, aby asi čtyřicet odběrových skupin si mohlo nainstalovat svá odběrová zařízení), získá písemný souhlas provozovatele ČOV s konáním akce, dále před vlastním porovnáváním získá informace o požadovaných ukazatelích, nákres čistírny a odběrového místa a při vlastním porovnávání informace o průtocích.

Součástí akce je odborný seminář, na kterém jsou účastníci seznámeni s chybami a nedostatky vlastního odběru a s novinkami v této problematice.

3. HISTORIE MEZILABORATORNÍHO POROVNÁVÁNÍ ODBĚRU ODPADNÍCH VOD

V roce 2001 bylo v rámci diplomové práce absolventky VŠCHT Praha uspořádáno první pilotní mezilaboratorní porovnávání odběrů odpadních vod na odtoku z čistírny odpadních vod. Této akce se zúčastnilo 7 odběrových skupin. Jednalo se o dobrovolnou akci, která byla motivovaná pouze zájmem jednotlivých odběrových skupin. V následujícím roce se uskutečnilo první oficiální porovnávání odběrů, kterého se účastnilo 41 laboratoří. Od roku 2003 se tyto akce pořádají pravidelně dvakrát ročně, a to vždy jednou v Čechách a podruhé na Moravě. Skupiny odebírají střídavě nátoky a odtoky z čistíren odpadních vod. Těchto porovnávání se účastní i odběrové skupiny ze Slovenské republiky. Počet účastníků je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Počet účastníků v mezilaboratorním porovnávání odběrů

Rok	Počet účastníků
2001	7
2002	41
2003	58
2004	86
2005	92
2006	90
2007 (jen jedno porovnávání)	50

4. HODNOCENÍ ODBĚRŮ

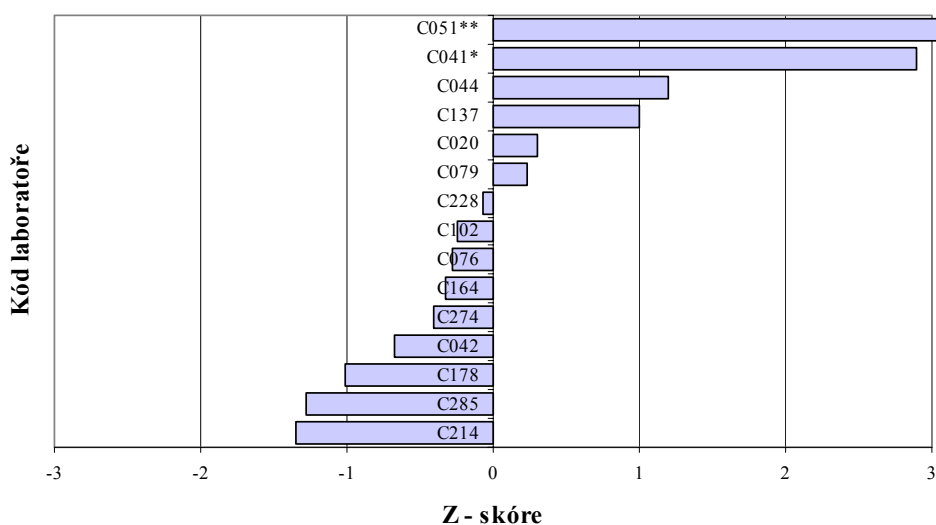
Hodnocení mezilaboratorních porovnávání odběrů se provádí podle laboratorních výsledků – pomocí Z-skóre.

Každá vzorkovací skupina obdrží Osvědčení o účasti ve zkoušení způsobilosti s přílohou, kde jsou uvedeny ukazatele, u kterých účastník dosáhl hodnot z-skóre < -2 , $+2$, dále závěrečnou zprávu a certifikát o účasti na vzorkování s výčtem pracovníků, kteří se ho zúčastnili.

Účastníci mohou od roku 2005 uvést do protokolu vedle svého výsledků i rozšířené nejistoty stanovení.

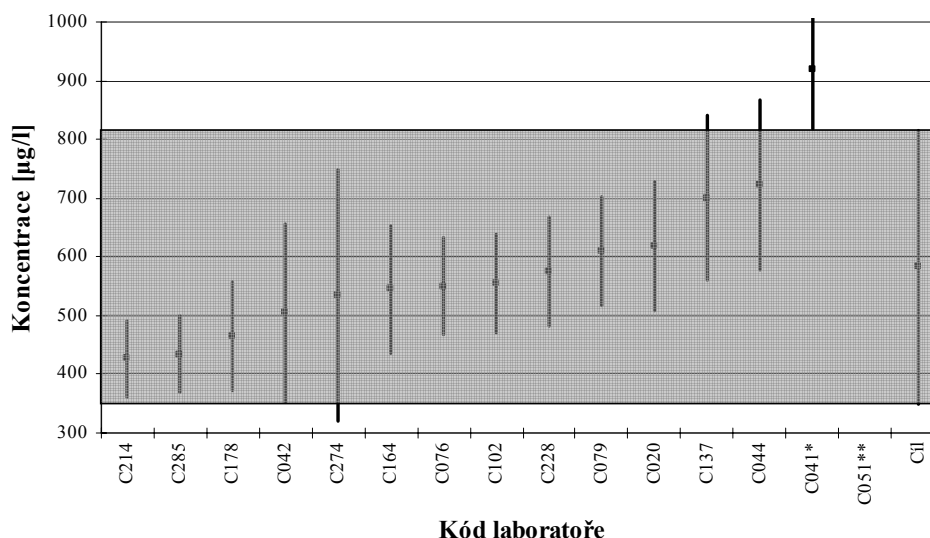
V závěrečných zprávách [5] jsou dodané výsledky včetně nejistot vyhodnoceny v tabulkách a grafech. Jedná se o grafy Z-skóre a grafy koncentrací jednotlivých ukazatelů spolu s rozšířenými nejistotami. Příklady těchto grafů jsou znázorněny na obrázcích 1 a 2. Na obrázku 2 je uveden cíl, tzn. interval hodnot, v kterém se udělovalo osvědčení a je znázorněn šedivým pásmem. Vztahná hodnota je uvedena v cíli jako bod.

AOX - vlastní odběr "A" - PT/S/OV/2/2006



Graf 1: Graf Z-skóre

AOX - vlastní odběr "A" - PT/S/OV/2/2006



Graf 2: Graf koncentrací

V tabulkách 2 a 3 jsou uvedeny některé výsledky z odběrů odpadních vod z let 2005, 2006 a 2007 a pro srovnání v tabulce 4 výsledky z programu zkoušení způsobilosti PT/CHA/8/2006 základního chemického rozboru na koncentrační úrovni odpadních vod (uměle připravené vzorky). Jedná se o porovnání některých ukazatelů, jejich rozšířených nejistot a směrodatných odchylek reprodukovatelnosti.

Hodnoty nejistot jednotlivých ukazatelů z PT odběrů ve srovnání s hodnotami nejistot získaných z PT/CHA/8/2006 ukazují, že nejistoty z porovnávání odběrů zahrnují pouze příspěvek vlastního analytického stanovení a ne celého odběru vzorku včetně analytického stanovení. U ukazatelů CHSK – Cr, N anorganického, N celkového, P celkového, RL, RAS se nejistoty pohybují kolem 10 až 13 % vztažné hodnoty.

Porovnáváme-li hodnoty variačních koeficientů reprodukovatelnosti, jsou vyšší u odběrů než u PT/CHA/8/2006. Rozptyl výsledků je způsoben vlastním odběrem, předběžnou úpravu vzorků a analytickou koncovku. Větší rozptyl je také u těch ukazatelů PT odběrů, kde se používá jako předběžná úprava vzorků protřepání (NL, BSK-5) nebo homogenizace (CHSK-Cr, P celkový).

Tabulka 2: Odběr tytu A, odtoky z ČOV, hodnoty z let 2005 a 2006

Ukazatel	Jednotka	*Počet laboratoří	Průměr	Vztažná hodnota	S _R	VC _R	**Počet laboratoří	Průměr U _{lab}	Průměr U _{lab} v %
pH VOA	-	36	7,3	7,3	0,3	4,1	30	0,2	2,7
pH VOA	-	42	7,5	7,5	0,2	2,7	38	0,2	2,7
AOX VOA	[mg/l]	14	0,038	0,038	0,014	36,8	13	0,007	18,4
Dusičnanový N VOA	[mg/l]	35	4,2	4,2	0,4	9,5	30	0,4	9,5
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	36	29	29	5	17,2	30	4	13,8
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	41	15	15	5	33,3	37	2	13,3
N anorganický VOA	[mg/l]	40	5,4	5,4	0,4	7,4	21	0,6	11,1
N anorganický VOA	[mg/l]	34	4,4	4,4	0,9	20,5	16	0,5	11,4
N celkový VOA	[mg/l]	33	6,4	6,4	0,6	9,4	27	0,8	12,5
N celkový VOA	[mg/l]	36	5,7	5,7	0,6	10,5	16	0,7	12,3
P celkový VOA	[mg/l]	40	0,33	0,33	0,06	18,2	35	0,03	9,1
P celkový VOA	[mg/l]	36	0,97	0,97	0,14	14,4	30	0,11	11,3
RAS VOA	[mg/l]	36	440	440	40	9,1	30	50	11,4
RAS VOA	[mg/l]	42	250	250	20	8	37	30	12,0

Počet laboratoří* – počet všech laboratoří, které uvedly odevzdaly výsledky

Počet laboratoří** – počet laboratoří, které uvedly do protokolu spolu s výsledky daného ukazatele i rozšířenou nejistotu

Průměr – průměr výsledků ukazatele vypočítaný ze všech dodaných hodnot po vyloučení odlehlých výsledků

Průměr U_{lab} – průměr rozšířené nejistoty, který byl vypočítaný z hodnot, které uvedly laboratoře

s_R – směrodatná odchylka reprodukovatelnosti

VC_R – variační koeficient reprodukovatelnosti

RL – rozpuštěné látky

VOA – vlastní odběr typu A

Tabulka 3: Odběr tytu A, nátoky na aktivaci, hodnoty z let 2005, 2006 a 2007

Ukazatel	Jednotka	*Počet laboratoří	Průměr	Vztažná hodnota	s_R	VC_R	**Počet laboratoří	Průměr U_{lab}	Průměr U_{lab} v %
pH VOA	-	47	7,71	7,71	0,18	2,3	38	0,18	2,3
pH VOA	-	40	7,18	7,18	0,16	2,2	39	0,16	2,2
pH VOA	-	42	7,5	7,5	0,1	1,3	40	0,2	2,7
AOX VOA	[µg/l]	15	583	583	132	22,6	15	110	18,9
AOX VOA	[µg/l]	16	91	91	24	26,4	16	16	17,6
BSK-5 VOA	[mg/l]	38	141	141	26	18,4	37	24	17,0
BSK-5 VOA	[mg/l]	41	316	316	85	26,9	39	52	16,5
EL VOA	[mg/l]	14	27,4	27,4	10,1	36,9	13	5	18,2
Hg VOA	[µg/l]	14	11,7	11,7	6,8	58,1	14	1,9	16,2
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	47	492	492	97	19,7	38	56	11,4
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	41	465	465	69	14,8	40	58	12,5
CHSK-Cr VOA	[mg/l]	42	566	566	52	9,2	40	68	12,0
N - NH ₄ VOA	[mg/l]	41	29,5	29,5	2,6	8,8	40	3,5	11,9
N - NH ₄ VOA	[mg/l]	41	39,9	39,9	4,5	11,3	39	4,1	10,3
N anorganický VOA	[mg/l]	45	40,8	40,8	5,3	13,0	19	4,6	11,3
N anorganický VOA	[mg/l]	39	30	30	2,6	8,7	28	3,7	12,3
N anorganický VOA	[mg/l]	36	40,3	40,3	4,1	10,2	25	4,9	12,2
N celkový VOA	[mg/l]	36	60,7	60,7	8,5	14,0	26	7,9	13,0
N celkový VOA	[mg/l]	29	41,6	41,6	6,3	15,1	26	5,7	13,7
N celkový VOA	[mg/l]	33	54	54	4,2	7,8	30	6,8	12,6
N organický VOA	[mg/l]	29	20,2	20,2	8	39,6	17	2,9	14,4
C ₁₀ – C ₄₀ VOA	[mg/l]	10	2,9	2,9	1,48	51	10	0,66	22,8
NEL-IR VOA	[mg/l]	13	7,11	N	6,3	88,6	13	1,28	18,0
NL VOA	[mg/l]	47	346	346	100	28,9	38	40	11,6
NL VOA	[mg/l]	40	397	397	64	16,1	39	50	12,6
NL VOA	[mg/l]	39	88	88	16	18,2	37	13	14,8
N-NH ₄ VOA	[mg/l]	47	40,5	40,5	5,1	12,6	38	3,8	9,4
P celkový VOA	[mg/l]	45	10,47	10,47	2,68	25,6	38	1,01	9,6
P celkový VOA	[mg/l]	39	7,93	7,93	1,85	23,3	37	1,02	12,9
P celkový VOA	[mg/l]	40	11	11	1,09	9,9	38	1,17	10,6
RAS VOA	[mg/l]	47	433	433	34	7,9	38	48	11,1
RAS VOA	[mg/l]	39	3190	3190	260	8,2	38	350	11,0
RAS VOA	[mg/l]	40	870	870	40	4,6	38	100	11,5
RL VOA	[mg/l]	46	578	578	60	10,4	37	58	10,0
TOC VOA	[mg/l]	7	97	97	43	44,3	7	15	15,5

N – ukazatel nezhodnocen

Výsledky ukazatelů $C_{10} - C_{40}$, NEL-IR, EL, Hg, TOC jsou z porovnávání PT/S/OV/2/2006 ČOV Neštěmice (Ústí nad Labem).

Tabulka 4: Hodnoty ukazatelů z PT/CHA/8/2006 Základní chemický rozbor vod na koncentrační úrovni odpadních vod

Ukazatel	Jednotka	*Počet laboratoří	Průměr	Vztažná hodnota	s_R	VC_R	**Počet laboratoří	Průměr U_{lab}	Průměr U_{lab} v %
pH	-	87	7,42	7,40	0,05	0,7	58	0,18	2,4
BSK-5	[mg/l]	90	20,3	20,0	2,4	11,8	63	3,3	16,3
CHSK-Cr	[mg/l]	96	251	250	9	3,6	66	29	11,6
Amoniakální dusík	[mg/l]	85	10,0	10,0	0,4	4,0	58	1,0	10,0
N anorganický	[mg/l]	79	15,1	15,0	0,6	4,0	41	1,9	12,6
Fosfor celkový	[mg/l]	84	3,02	3,00	0,12	4,0	60	0,31	10,3
TOC	[mg/l]	13	36,3	35,0	2,5	6,9	13	3,6	9,9
RL sušené	[mg/l]	94	1357	1400	43	3,2	65	128	9,4
RAS	[mg/l]	94	794	800	24	3,0	65	83	10,5
NL	[mg/l]	96	185	185	9	4,9	65	22	11,9

Kromě odevzdaných protokolů mohly všechny odběrové skupiny v roce 2005 a 2006 odevzdat plán a záznam o odběru. Ti, kteří podepsali souhlas se jejich zveřejněním, je obdrželi na CD. Tyto poskytnuté dokumenty mohly sloužit ostatním účastníkům ke zlepšování své dokumentace.

V roce 2007 zavedl CSLab spol. s r.o. pro účastníky porovnávání novou službu, a to posouzení provedení manuálního či automatického odběru skupinou posuzovatelů. V rámci akce PT/S/OV/1/2007, která probíhala na ČOV v Kroměříži ve dnech 12.6. a 13.6.2007, si třicet tři z padesáti zúčastněných odběrových skupin nechalo posoudit svůj odběr. Skupiny byly posuzovány vyškolenými posuzovateli podle kontrolního listu CSLab spol. s r.o. a obdrží certifikát pro předvedený typ odběru. Součástí hodnocení je i posouzení plánu a protokolu o odběru.

5. ZÁVĚR

Účast v mezilaboratorním porovnávání má mít především výchovný a vzdělávací charakter a slouží k získávání podnětů pro další zlepšování. U odběrů se jedná o sjednocování postupů odběrů a manipulace se vzorky, seznámení s přístupem ostatních účastníků a výměna zkušeností mezi účastníky.

Uvádění výsledků nejistot ve zkoušení způsobilosti má pouze výchovný charakter. Účastníci si mohou své nejistoty porovnat s ostatními a při extrémních hodnotách přezkoumat postup stanovení svých nejistot. V jednotlivých programech zkoušení způsobilosti stále některé laboratoře uvádějí velmi malé či naopak velmi velké nejistoty.

Porovnáním uváděných nejistot PT odběrů ve srovnání s klasickými PT je zřejmé, že nejistoty z porovnávání odběrů zahrnují pouze příspěvek vlastního analytického stanovení a ne celého odběru vzorku včetně analytického stanovení.

Na závěr bychom chtěli poděkovat firmám, které nám umožnily organizování porovnávání odběrů odpadních vod.

Rok 2004

Slovácké vodárny a kanalizace, a.s., ČOV Uherské Hradiště

Vodovody a kanalizace Mladá Boleslav, a.s., ČOV Mladá Boleslav

Rok 2005

Zlínská vodárenská, a.s., ČOV Zlín

Vodárny a kanalizace Karlovy Vary, a. s., ČOV Karlovy Vary

Rok 2006

Středomoravská vodárenská, a.s., ČOV Olomouc

Severočeské vodovody a kanalizace, a.s., ČOV Neštěmice

Rok 2007

Vodovody a kanalizace Kroměříž, a.s., ČOV Kroměříž

1. JVS a.s., ČOV Hrdějovice u Českých Budějovic

6. LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO/IEC 17025:2005 Posuzování shody - Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří. Český normalizační institut 2005.
- [2] MPA 30 – 03 – 07 Politika ČIA pro účast v národních a mezinárodních aktivitách v oblasti zkoušení způsobilosti. ČIA duben 2007.
- [3] Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes. ILAC G13:2000.
- [4] ISO/IEC Guide 43-1:1997
- [5] Nižnanská, A.: Zprávy z programů zkoušení způsobilosti. CSlab spol. s r.o. 2005, 2006 a 2007.

MPS - ZHODNOTENIE METÓD STANOVENIA NUTRIENTOV VO VODÁCH

Ladislav Šuster, Jana Tkáčová

*Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovenská republika
suster@vuvh.sk; tkacova@vuvh.sk*

1. ÚVOD

Výskumný ústav vodného hospodárstva (VÚVH) v Bratislave, pracovisko NRL (Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku) organizuje medzilaboratórne porovnávacie skúšky (MPS) pre ukazovatele patriace do základného a rozšíreného rozboru pitných, povrchových a odpadových vôd už viac ako dvadsať rokov. V roku 2006 sa NRL na túto činnosť akreditovalo v zmysle požiadaviek ILAC G13:2000.

Za obdobie organizovania MPS (t.j. skúšok spôsobilosti pre hydroanalytické laboratóriá) získali dlhoročné poznatky a skúsenosti a obrovské množstvo údajov. Skúšky spôsobilosti a porovnávacie merania predstavujú dôležitý faktor preukázania technickej spôsobilosti laboratórií. Ich účasť na MPS je dôležitou súčasťou preukazovania plnenia akreditačných požiadaviek akreditovanými laboratóriami alebo laboratóriami, ktoré sú v procese akreditácie. Účasť na MPS je dôležitá aj pre neakreditované laboratóriá, ktorým umožňuje porovnať svoju výkonnosť s inými laboratóriami a preukázať svoju spôsobilosť.

Cieľom tohto príspevku je získanie prehľadu o úspešnosti používaných metód a dosahovaných výsledkoch pri analýze vybraných ukazovateľov - zlúčenín dusíka a fosforu v modelových a prírodných vzorkách na koncentračnej úrovni pitných, povrchových a odpadových vôd stanovených v medzilaboratórnych porovnávacích skúškach konaných v rokoch 2000 - 2007.

2. PREHĽAD METÓD STANOVENIA FORIEM DUSÍKA A FOSFORU

Výber vhodnej metódy pre stanovenie jednotlivých foriem dusíka a fosforu je ovplyvnený rôznymi faktormi:

- fyzikálnymi a fyzikálno-chemickými vlastnosťami stanovovaného ukazovateľa,
- medzou stanovenia a citlivosťou metódy,
- jej presnosťou a správnosťou,
- stanovovanou koncentráciou ukazovateľa,
- prítomnosťou interferujúcich látok a pod.

Dôležitú úlohu pri výbere vhodnej metódy zohráva aj dostupnosť vhodnej techniky, jej pracnosť a aj cena analýzy a finančné náklady spojené so zavedením metódy. Na stanovenie jednotlivých foriem dusíka a fosforu vo vodách boli okrem nižšie vymenovaných metód používané aj komerčne dostupné sety.

2.1. Metódy stanovenia rôznych foriem dusíka

2.1.1 Amoniakálny dusík

Amoniakálny dusík sa vyskytuje vo vodách ako nedisociovaný NH_3 (ako $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a disociovaný NH_4^+ . Podiel týchto dvoch foriem závisí od pH a teploty vody. Pre rutinné stanovenie amoniakálneho dusíka vo vodách sa najčastejšie používajú:

- Odmerná metóda po destilácii (STN ISO 5664)
- Spektrofotometrická metóda s Nesslerovým činidlom (STN 83 0520-19b, STN 83 0530- 26b) neplatná STN
- Spektrofotometrická metóda s fenolom a chlórnanom (STN 83 0520-19a, STN 83 0530- 26a) neplatná STN
- Indofenolová spektrofotometrická metóda (STN ISO 7150-1)
- Potenciometrická metóda - ISE (STN ISO 6778)
- Kapilárna izotachoforéza - ITP (STN 75 7431)
- Iónová kvapalinová chromatografia - IC (STN EN ISO 14911)
- Kontinuálna a injekčná prietoková analýza - CFA, FIA (STN EN ISO 11732)

2.1.2 Dusičnany a dusitany

Používané metódy:

- Stanovenie dusičnanov spektrofotometrickou metódou s 2,6-dimetylphenolom (STN ISO 7890-1)

- Stanovenie dusičnanov spektrofotometrickou metódou s 4-fluórfenolom (STN ISO 7890-2)
- Stanovenie dusičnanov spektrofotometrickou metódou s kyselinou sulfosalicylovou (STN ISO 7890-3).
- Stanovenie dusitanov spektrofotometrickou metódou (STN EN 26777).
- Stanovenie dusitanov a dusičnanov kapilárnou izotachoforézou (STN 75 7430)
- Stanovenie dusitanov a dusičnanov iónovou kvapalinovou chromatografiou (STN EN ISO 10304-1 a 2)
- Stanovenie dusitanov a dusičnanov prietokovou injekčnou analýzou (STN EN ISO 13395)

2.1.3 Stanovenie celkového a organického dusíka

V aktuálnom zozname slovenských technických noriem (STN) a odvetvových technických noriem (OTN) vo vodnom hospodárstve platnom ku dňu 1.6.2007 sú na stanovenie dusíka uvedené tri normované metódy:

- Stanovenie dusíka podľa Kjeldahla ($\text{N-NH}_4^+ + \text{N}_{\text{org}}$) – metóda po mineralizácii so selénom. (STN EN 25663)
- Stanovenie dusíka (N_{celk}) metódou oxidačnej mineralizácie peroxodisíranom (STN EN ISO 11905-1)
- Stanovenie dusíka (N_{celk}) po oxidácii na oxidy dusíka – chemiluminiscenčná metóda (STN EN 12260)

Stanovenie organického dusíka sa robí výpočtom:

$$\rho(\text{N}_{\text{org}}) = \rho(\text{N}_{\text{celk}}) - \rho(\text{N-NO}_2^-) - \rho(\text{N-NO}_3^-) - \rho(\text{N-NH}_4^+) \quad \text{alebo} \quad \rho(\text{N}_{\text{org}}) = \rho(\text{N}_{\text{Kjeldahl}}) - \rho(\text{N-NH}_4^+)$$

kde jednotlivé formy dusíka sa stanovujú podľa vyššie uvedených metód.

Okrem uvedených noriem sa v rôznych vodospodárskych laboratóriách na stanovenie celkového a organického dusíka v odpadových vodách používajú aj staré neplatné normy rady 83 a to:

- Stanovenie organického dusíka odmernou destilačnou metódou po mineralizácii – Kjeldahlova metóda so zmesou Hg a Se (STN 83 0540-13a)
- Stanovenie celkového dusíka odmernou destilačnou metódou po redukcii - metóda s fluoroglucinolom (STN 83 0540-13b)
- Stanovenie celkového dusíka katalytická mineralizáciou po redukcii Devardovou zliatinou (STN ISO 10048)

2.2. METÓDY STANOVENIA RÔZNYCH FORIEM FOSFORU

2.2.1 Ortofosforečnany

- Stanovenie ortofosforečnanov spektrofotometrickou metódou s molybdénanom amónnym - redukcia vzniknutého komplexu s kyselinou askorbovou (STN EN ISO 6878, časť 4)
- Stanovenie ortofosforečnanov spektrofotometrickou metódou s molybdénanom amónnym - redukcia vzniknutého komplexu s chloridom cínatým (AmStM)
- Stanovenie ortofosforečnanov kapilárnou izotachoforézou (STN 75 7430)
- Stanovenie ortofosforečnanov iónovou kvapalinovou chromatografiou (STN EN ISO 10304-1 a 2)
- Stanovenie ortofosforečnanov prietokovou injekčnou analýzou (STN EN ISO 15681-1 a 2)

2.2.2 Celkový fosfor

- Stanovenie celkového fosforu po oxidácii s peroxodisíranom (STN EN ISO 6878, časť 7)
- Stanovenie celkového fosforu po oxidácii so zmesou kyseliny dusičnej a sírovej (STN EN ISO 6878, časť 8)
- Stanovenie celkového fosforu metódou AES-ICP (STN EN ISO 11885)
- Stanovenie celkového fosforu prietokovou analýzou (STN EN ISO 15681-1 a 2)

3. ROZSAH, ÚČASŤ, KRITÉRIÁ V MPS

Rozsah stanovovaných ukazovateľov sa rokmi menil, zvyšoval a dnes je pripravovaných a vyhodnocovaných okolo 150 ukazovateľov pre oblasť chemických a biologických rozborov vôd. Podľa typu vody sú oblasti ďalej členené na pitné, povrchové a odpadové vody.

Na stanovenie jednotlivých ukazovateľov účastníci MPS používajú rôzne metódy a ich úspešnosť sa mení v závislosti od náročnosti danej metódy, stanovovanej koncentrácie ukazovateľa, vhodnosti použitej metódy a mnohých iných faktorov. Na obmedzenie falzifikácie zasielaných výsledkov účastníkmi MPS sú pravidelne pripravované niektoré ukazovatele na dvoch koncentračných úrovniach a adresne distribuované.

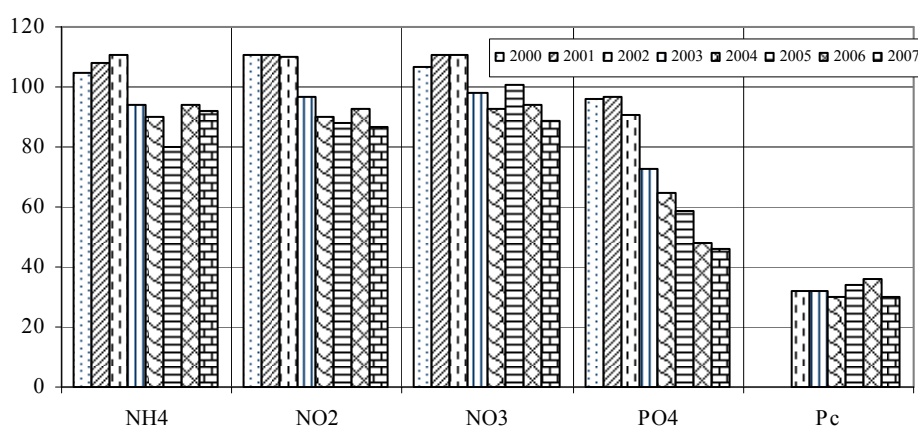
Formy dusíka a fosforu patria medzi základné zložky rozboru takmer všetkých druhov vôd a na ich analýzu sa uplatňuje celý rad rozličných metód. Z uvedeného dôvodu boli ukazovatele dusičnany, dusitany, amoniakálny

dusík resp. amónne ióny, celkový dusík, organický dusík, ortofosforečnany a celkový fosfor vybrané na zhodnotenie ich úspešnosti stanovenia hydroanalytickými laboratóriami v MPS organizovaných VÚVH.

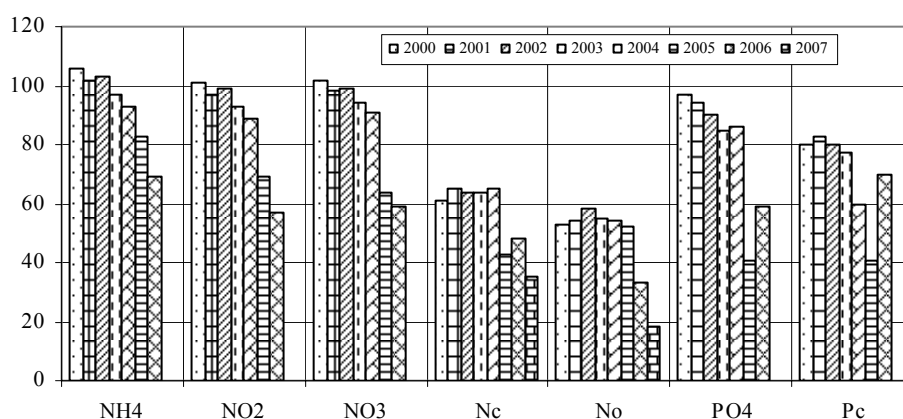
VÚVH začal organizovať MPS pre laboratória bývalých podnikov VaK a povodí. V roku 1993 sa do systému MPS zapojili aj laboratória ŠZÚ a od roku 1996 je účasť v MPS otvorená aj pre privátne laboratória resp. laboratória z rôznych rezortov, ktoré sa zaoberajú analýzou vody. V posledných rokoch počet účastníkov začal v dôsledku regulačných a racionalizačných opatrení niektorých rezortov klesať. Prehľad počtu účastníkov v sledovanom období počas rokov 2000 až jar 2007 pre pitné/povrchové (PV) a odpadové vody (OV) je na obrázkoch č. 1a 2.

Kritérium na hodnotenie výsledkov je ovplyvnené viacerými faktormi (koncentrácia, matrica, obtiažnosť stanovenia a pod.). Pre základnú chémiu pri analýze vôd sa bežne používa kritérium $\pm 20\%$ od prijatej referenčnej hodnoty.

V roku 2004 sme pri organizovaní MPS pristúpili k reorganizácii ukazovateľov a k sprísneniu kritérií pri hodnotení výsledkov. V tabuľke č.1 sú uvedené použité kritériá pre hodnotenie výsledkov MPS pre jednotlivé ukazovatele v sledovanom období. Na porovnanie sú uvádzané priemery prijatých referenčných hodnôt (X) a priemerné hodnoty kritérií (k) v percentách za obdobie rokov 2000 až 2003 a 2004 až 2007.



Obrázok 1: Priemerný počet účastníkov v MPS, ktorí stanovovali nutrienty v pitných/povrchových vodách za obdobie rokov 2000 – 2007



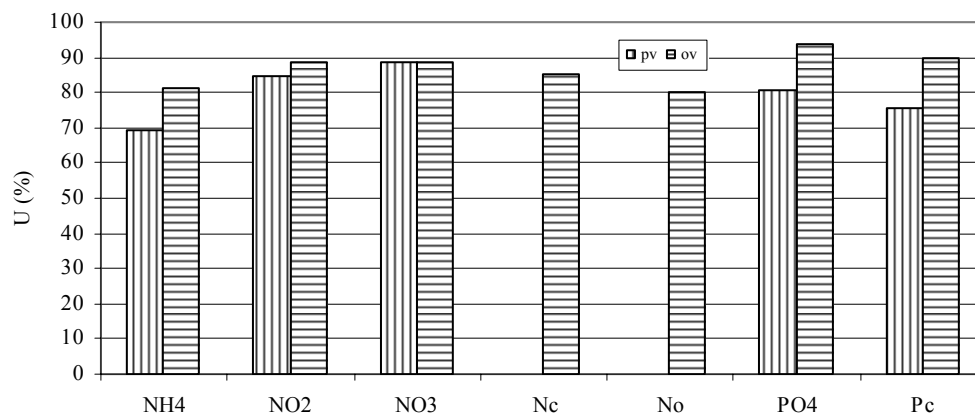
Obrázok 2: Priemerný počet účastníkov v MPS, ktorí stanovovali nutrienty v odpadových vodách za obdobie rokov 2000 – 2007

Tabuľka č.1 Referenčné hodnoty a kritéria v MPS

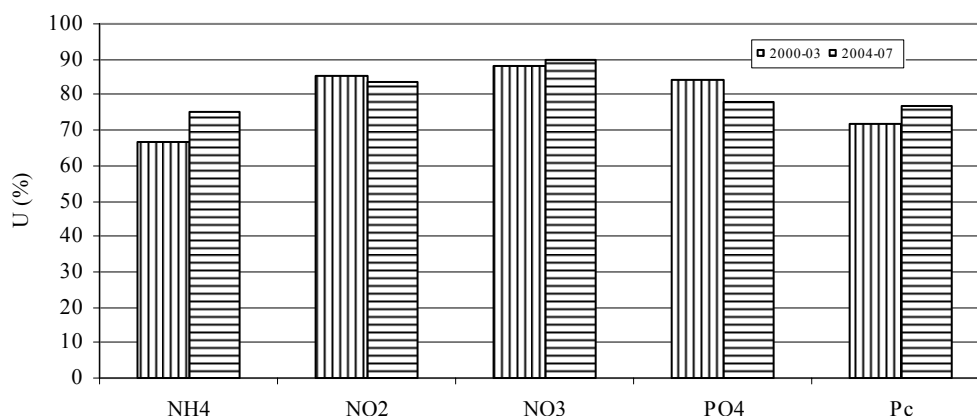
obdobie ukazovateľ	podzemná/povrchová voda				odpadová voda			
	2000 až 2003		2004 až 2007		2000 až 2003		2004 až 2007	
	X (mg/l)	k (%)	X (mg/l)	k (%)	X (mg/l)	k (%)	X (mg/l)	k (%)
NH ₄ ⁺	0,13	13,5	0,3	11	5,4	20,4	3,2	13,1
NO ₂ ⁻	0,11	16,3	0,16	12,8	1,22	11,3	0,57	10
NO ₃ ⁻	13,3	10,9	24	10	20	13,3	22,8	10
N _{celk.}					17,1	20	20,2	16,9
N _{org.}					11,1	20	11,2	20,7
PO ₄ ³⁻	0,22	15,6	0,19	15,7	5,4	11,9	4,6	12
P _{celk.}	0,64	17,5	0,29	15	8,2	16,9	5,5	14

4. PREHĽAD ÚSPEŠNOSTI STANOVENIA FORIEM DUSÍKA A FOSFORU POČAS ROKOV 2000 – 2007

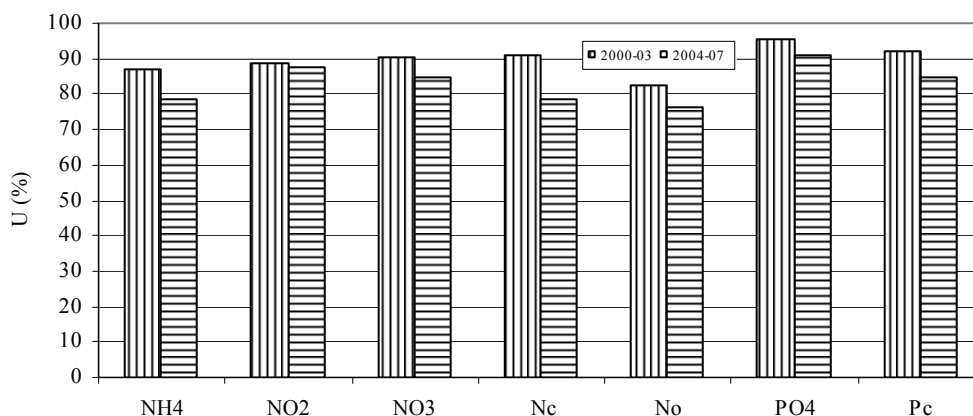
Sumárna úspešnosť pre sedem sledovaných ukazovateľov za posledných osem rokov, teda v rokoch 2000 – 2007 stanovených vo vzorkách na koncentračnej úrovni pitných a povrchových vôd (PV) a odpadových vôd (OV) je uvedená na obrázku č. 3. Ako je z obrázka zrejmé, úspešnosti stanovenia ukazovateľov ako dusičnany, dusitaný, ortofosforečnan a celkový fosfor dosahovali 75-95 %. Tieto stanovenia väčšinou nerobili účastníkom MPS závažné problémy a konečný výsledok je závislý hlavne od stanovovanej koncentrácie. Pri týchto ukazovateľoch je ich úspešnosť veľmi málo závislá od výberu metódy. Porovnaním dvoch období (2000 až 2003 a 2004 až 2007) sa najmä pri odpadovej vode prejavilo sprísnenie kritérií a distribúcia dvoch rôznych koncentrácií daného ukazovateľa a adresne distribuované účastníkom. Pokles úspešnosti bol o 5% (NO₃, PO₄) až 12% (Nc). Pri pitných vodách je dokonca pozorované zvýšenie úspešnosti pre NH₄ a Pc. Úspešnosť dusitanov sa v oboch matriciach prakticky nezmenila.



Obrázok 3: Sumárna úspešnosť sledovaných nutrientov v pitných, povrchových vodách (PV) a odpadových vodách (OV) za obdobie rokov 2000 – 2007



Obrázok 4: Priemerná úspešnosť stanovenia sledovaných nutrientov na koncentračnej úrovni pitných a povrchových vôd (PV) pre jednotlivé MPS za obdobie rokov 2000 – 2003 a 2004 - 2007



Obrázok 5: Priemerná úspešnosť stanovenia sledovaných nutrientov na koncentračnej úrovni odpadových vôd (OV) pre jednotlivé MPS za obdobie rokov 2000 – 2005

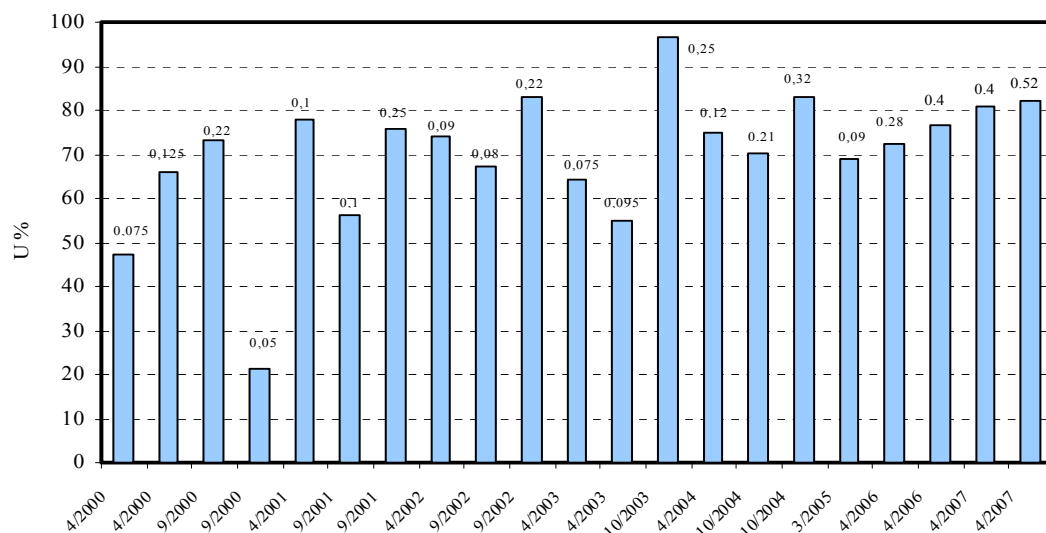
Úspešné zvládnutie MPS pri stanovení dusičnanov, dusitanov, ortofoforečnanov a celkového fosforu závislé hlavne od individuálnych schopností jednotlivých účastníkov ako majú jednotlivé metódy zvládnuté, či majú v laboratóriu zavedenú správnu laboratórnu prax a vnútorný systém kontroly kvality svojich výsledkov.

Ukazovatele celkový dusík a organický dusík sa do roku 2005 sledovali len v modelových vzorkách na koncentračnej úrovni odpadových vôd a vzorky neboli pripravované v dvoch koncentráciách. Dosahovaná úspešnosť bola viac ako 80 %. Až v roku 2005 pri jesennej MPS boli ukazovatele celkový dusík a organický dusík pripravené v dvoch rôznych koncentráciách na koncentračnej úrovni odpadových (nie povrchových) vôd a adresne distribuované. Vtedy klesla úspešnosť stanovenia uvedených ukazovateľov pod 80 %, a to pri N_{celk} na hodnotu 62 % a pri N_{org} na hodnotu 63 %. Tento pokles nebol spôsobený nižšou stanovovanou koncentráciou týchto ukazovateľov, ale skôr nedôverou niektorých účastníkov MPS ku vlastným výsledkom a ich následnému porovnávaní s výsledkami iných hydroanalytických laboratórií a korekcií vlastných výsledkov. Tento jav, teda zhoršenie úspešnosti daného ukazovateľa pri distribúcii dvoch rôznych koncentrácií, sa v MPS pravidelne opakuje. Podobný pokles úspešnosti nastal pri ukazovateli N_{celk} v jesennej MPS v roku 2005, keď bol po prvý raz N_{celk} pripravený na koncentračnej úrovni povrchových vôd (5 mg/l) a úspešnosť stanovenia N_{celk} klesla na hodnotu 50 %. Keď si pozrieme úspešnosť jednotlivých metód používaných na stanovenie N_{celk} v tejto MPS zistíme, že najnižšiu celkovú úspešnosť 30 - 40 % dosahovali titračné metódy, ktoré používala na stanovenie N_{celk} takmer polovica účastníkov. Limit stanovenia N_{celk} pri týchto metódach je 3 mg/l. Ak sa používajú titračné metódy na stanovenie nízkych koncentrácií celkového dusíka v povrchových vodách, je potrebné prispôsobiť danú metódu potrebnému limitu stanovenia (0,5 - 1 mg/l) nižšou koncentráciou titračného činidla, použitím

presnejších byriet menšieho objemu a spracovaním väčšieho množstva vzorky. Úspešnosť setov pri stanovení N_{celk} bola 60 %. Najlepšiu úspešnosť dosahovala spektrofotometrická metóda s peroxodisíranom a chemiluminiscenčná metóda (70-100 %). Posledné dve metódy sú pre stanovenie nízkych obsahov celkového dusíka (pod 5 mg/l) v povrchových vodách najvhodnejšie.

Zložitejšia situácia bola pri ukazovateli amónne ióny, kde sa celková úspešnosť za sledované obdobie osem rokov viackrát pohybovala pod hodnotou 70 %, a preto sa stanoveniu amónnych iónov v MPS budeme venovať detailnejšie. Pre vzorky pohybujúce sa na koncentračnej úrovni povrchových vôd (obrázok č.6) sa úspešnosť stanovenia amónnych iónov menila od 20 - 95 %. Najdôležitejšiu úlohu tu zohrala koncentrácia NH_4^+ . Pri koncentracii stanovovaných NH_4^+ iónov na úrovni limitu stanovenia niektorých používaných metód (0,05 mg/l) bola dosiahnutá 20 % U, pri hodnotách koncentrácie nad 0,2 mg/l bola dosiahnutá 70 – 95 % U. Dôležitú úlohu v dosahovanej úspešnosti stanovenia NH_4^+ zohrala aj distribúcia dvoch rôznych koncentrácií pre ten istý ukazovateľ (viď. porovnanie PV-4/2001 a PV-9/2001- pripravené dve rôzne koncentrácie) a použitá metóda.

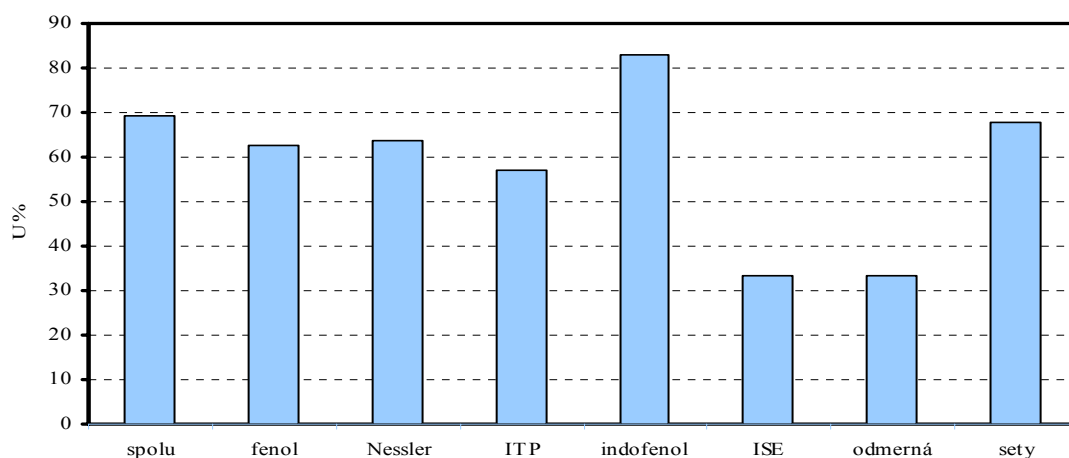
Podobná situácia je aj pre vzorky s koncentráciou NH_4^+ na úrovni odpadových vôd. Najdôležitejšiu úlohu zohrala distribúcia dvoch rôznych koncentrácií pre ten istý ukazovateľ a sprísnenie kritérií hodnotenia (tabuľka č.1). Metódy stanovenia amónnych iónov iónovou chromatografiou a prietokovou analýzou sa používali veľmi zriedkavo (max. 1-3 účastníci). Pri vzorkách na koncentračnej úrovni odpadových vôd výber metódy nezohrával takú významnú úlohu ako pri stanovovaní nižších koncentrácií amónnych iónov pod hodnotu 1 mg/l.



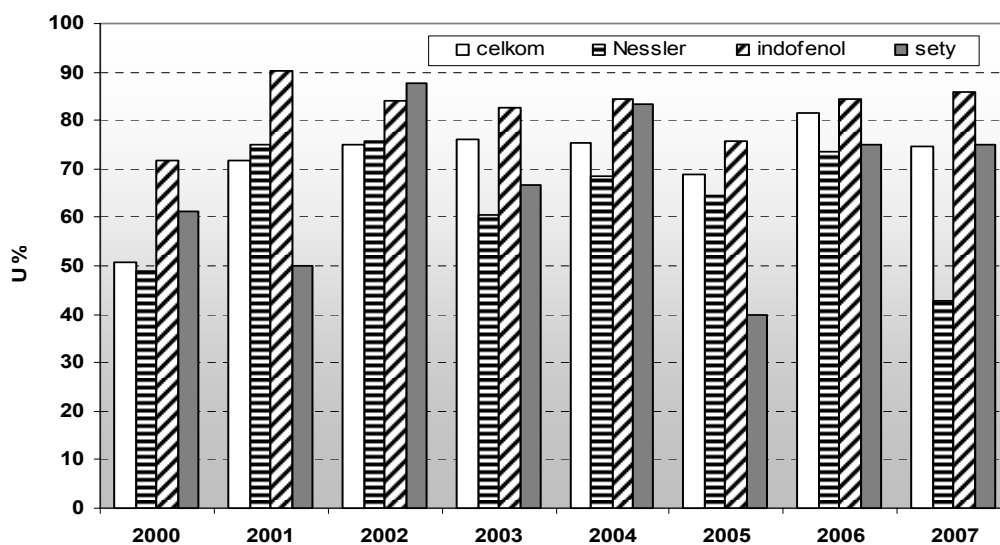
Obrázok 6: Priemerná úspešnosť stanovenia amónnych iónov na koncentračnej úrovni pitných a povrchových vôd (PV) pre jednotlivé MPS za obdobie rokov 2000 – 2007

Na obrázku č. 7 je uvedený sumárny prehľad úspešnosti stanovenia amónnych iónov pre PV za obdobie rokov 2000 - 2007 rozdelený podľa šiestich najpoužívanějších metód na stanovenie amónnych iónov uvedených v kap. 2.1.1. Metódy stanovenia amónnych iónov pomocou ITP, ISE a spektrofotometricky s fenolom boli používané len do roku 2003 a aj v tomto období boli používané maximálne 1 - 3 účastníkmi. V posledných dvoch rokoch začali používať niektorí účastníci aj odmernú metódu po destilácii. Z tohto sumárneho grafu je zrejmé, že najvyššiu úspešnosť dosahovala indofenolová metóda (80 %) a najnižšiu ISE a odmerná metóda (30 %). Pre zvyšné štyri metódy sa ich úspešnosť za roky 2000 - 2007 pohybovala v rozmedzí 60 – 70 %. Na ďalšom obrázku č. 8 je uvedená úspešnosť troch najpoužívanějších metód z nich a vyhodnotená podľa jednotlivých rokov. Opäť najvyššiu úspešnosť dosahovala indofenolová metóda 75 - 90 %, nižšie hodnoty boli dosahované pri distribúcii dvoch rôznych koncentrácií. Úspešnosť Nesslerovej metódy je značne závislá na stanovovanej koncentrácii amónnych iónov, od distribúcie dvoch rôznych koncentrácií pre ten istý ukazovateľ a pohybovala sa v rozmedzí 50 - 75 %. Pri stanovení amónnych iónov pomocou setov úspešnosť nie je jednoznačne závislá od ich koncentrácie. Niektoré laboratória dosahovali vysokú úspešnosť aj pri nízkych referenčných hodnotách koncentrácie NH_4^+ a naopak iné laboratória neboli úspešné aj pri vysokých koncentráciách referenčných hodnôt. Rozsah úspešnosti setov je veľmi široký a pohyboval sa od 40 % do 100 % a taktiež sa neprejavil vplyv distribúcie dvoch rôznych koncentrácií. Úspešnosť stanovenia NH_4^+ pomocou setov závisí hlavne od daného účastníka ako má metódu zvládnutú, či má zavedený systém kvality a kontroly kvality (príprava činidiel, ich

stabilita a skladovanie, kontrola platnosti kalibrácie pomocou referenčných materiálov, tvorba regulačných diagramov a pod.).



Obrázok 7. Sumárna úspešnosť pre jednotlivé metódy používané na stanovenie NH_4^+ za obdobie rokov 2000-2007



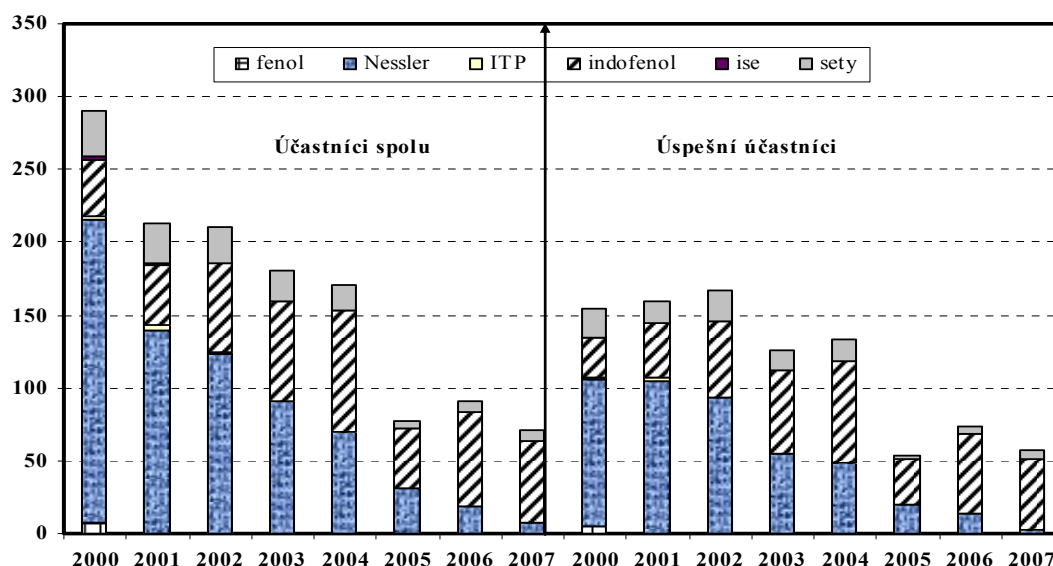
Obrázok 8. Úspešnosť troch najpoužívanějších metód na stanovenie NH_4^+ vyhodnotená podľa jednotlivých rokov

Narastanie počtu úspešných účastníkov stanovujúcich amónne ióny indofenolovou metódou a klesanie počtu úspešných účastníkov používajúcich Nesslerovu metódu a sety je zrejmé z obrázku č. 8. Na ďalšom obrázku č. 9 je uvedená úspešnosť troch najpoužívanějších metód pri stanovovaní amónnych iónov na koncentračnej úrovni pitných a povrchových vôd v závislosti od koncentrácie referenčnej hodnoty. Z obrázku je vidieť vhodnosť použitia indofenolovej metódy pre stanovenie nízkych koncentrácií NH_4^+ pod 0,2 mg/l. Pri týchto nízkych koncentráciách uvedená metóda dosahuje oveľa lepšie výsledky ako Nesslerova metóda alebo sety. Úspešnosť účastníkov stanovujúcich amónne ióny setmi je náhodná a nie je závislá od koncentrácie referenčnej hodnoty. Pri vyšších koncentráciách referenčnej hodnoty (0,2 – 0,6 mg/l) v úspešnosti Nesslerovej metódy a indofenolovej metódy nie je rozdiel taký výrazný.

5. ZÁVEREČNÉ ZHODNOTENIE ÚSPEŠNOSTI STANOVENIA FORIEM DUSÍKA A FOSFORU V MPS ZA OBDOBIE 2000 – 2007

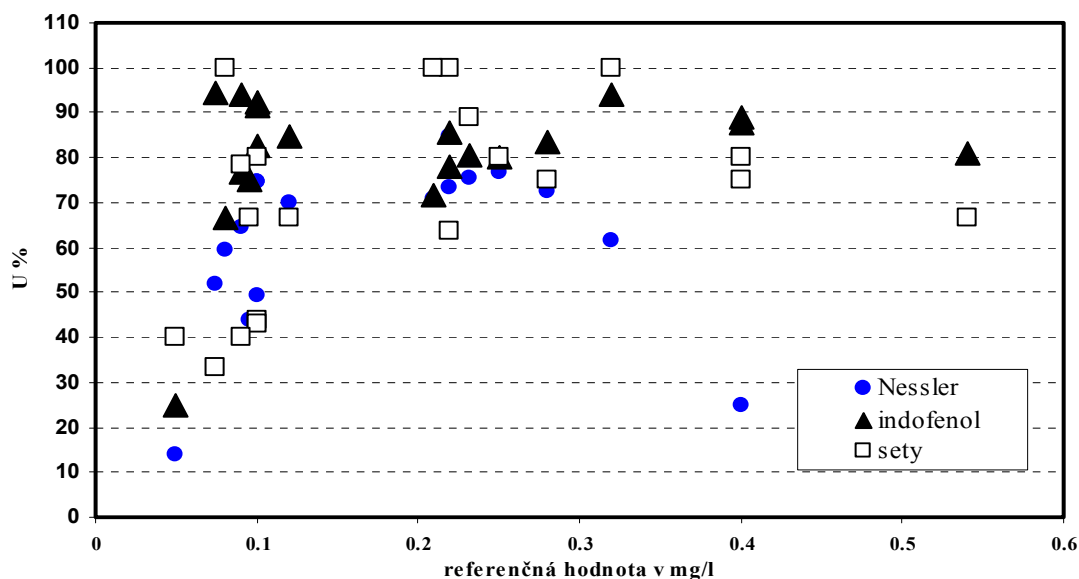
V medzilaboratórnych porovnávaciach skúškach organizovaných Výskumným ústavom vodného hospodárstva bola sledovaná sumárna úspešnosť pre sedem vybraných ukazovateľov za posledných osem rokov stanovovaných vo vzorkách na koncentračnej úrovni pitných a povrchových vôd a odpadových vôd. Jednalo sa o stanovenie rôznych foriem dusíka a fosforu (dusičnany, dusitany, amoniakálny dusík, ortofosforečnany, celkový fosfor, celkový a organický dusík) v modelových a prírodných vzorkách. Pri stanovení ukazovateľov ako dusičnany, dusitany, ortofosforečnany a celkový fosfor sa dosahovaná úspešnosť pohybovala v rozmedzí 75 % až 95 % a tieto stanovenia väčšinou nerobili účastníkom MPS závažné problémy.

Ukazovateľ celkový dusík a organický dusík sa do roku 2005 sledoval len v modelových vzorkách na koncentračnej úrovni odpadových vôd a dosahovaná sumárna úspešnosť bola viac ako 80 %. Na stanovenie nízkych obsahov celkového dusíka a organického dusíka v povrchových vodách (pod 5 mg/l) boli podľa výsledkov MPS najvhodnejšie dve metódy: spektrofotometrická metóda s peroxidodisíranom a chemiluminiscenčná metóda. Stanovenie amónnych iónov (amoniakálneho dusíka) bolo jedným z najviac problémových ukazovateľov vyhodnocovaných v MPS, a preto boli výsledky MPS za roky 2000 - 2007 pre tento ukazovateľ rozpracované detailnejšie. Zo šiestich najpoužívanějších metód (spektrofotometrické metódy s Nesslerovým činidlom, fenolom a indofenolová metóda, kapilárna izotachoforéza, potenciometrická metóda - ISE a komerčné sety). Najvyššiu sumárnu úspešnosť za roky 2000 - 2007 dosahovala indofenolová metóda (80 %) a najnižšiu ISE metóda (30 %, nevhodná pre nižšie koncentrácie pod 0,5 mg/l). Pre zvyšné štyri metódy sa ich úspešnosť za roky 2000 - 2007 pohybovala v rozmedzí 60 – 70 %. Úspešnosť troch najpoužívanějších z nich (Nesslerova a indofenolová metóda a sety) bola vyhodnotená podľa jednotlivých rokov.



Obrázok 9. Počty všetkých účastníkov a úspešných účastníkov používajúcich šesť najčastejšie používaných metód na stanovenie NH_4^+ vyhodnotené podľa jednotlivých rokov

Opäť najvyššiu úspešnosť dosahovala indofenolová metóda 75 - 90 %, nižšie hodnoty boli dosahované pri distribúcii dvoch rôznych koncentrácií pre ten istý ukazovateľ. Úspešnosť Nesslerovej metódy je značne závislá na stanovovanej koncentracii amónnych iónov, od distribúcie dvoch rôznych koncentrácií pre ten istý ukazovateľ a pohybovala sa v rozmedzí 50 - 75 %. Úspešnosť setov je náhodná a pohybovala sa od 40 % do 100 %. Pri stanovení amónnych iónov pomocou setov úspešnosť stanovenia NH_4^+ nie je závislá od ich koncentrácie. Závisí hlavne od toho, či má dané laboratórium zavedený systém kvality a kontroly kvality, alebo pristupuje k tomuto stanoveniu automaticky bez vnútrolaboratórnej kontroly svojich výsledkov.



Obrázok 10. Úspešnosť troch najpoužívanějších metód na stanovenie amónnych iónov vyhodnotená v závislosti od referenčnej hodnoty (vyhodnotené pre referenčné hodnoty v rozsahu 0,05 - 0,6 mg/l)

Na záver bola sledovaná závislosť úspešnosti troch najpoužívanějších metód pri stanovení amónnych iónov na koncentračnej úrovni pitných a povrchových vôd vo vzťahu ku koncentrácii referenčnej hodnoty (obrázok č.10). Zo sledovaných výsledkov bola zreteľná vhodnosť použitia indofenolovej metódy pre stanovenie nízkych koncentrácií NH_4^+ pod 0,2 mg/l. Pri týchto nízkych koncentráciách indofenolová metóda dosahuje oveľa lepšie výsledky ako Nesslerova metóda alebo sety. Pri vyšších koncentráciách referenčnej hodnoty (nad 0,2 mg/l) nie je rozdiel v úspešnosti Nesslerovej metódy a indofenolovej metódy taký zjavný. Úspešnosť účastníkov stanovujúcich amónne ióny setmi je náhodná a nie je závislá od koncentrácie referenčnej hodnoty, ale od vnútrolaboratórnej kontroly výsledkov uvádzaných týmito účastníkmi MPS.

6. LITERATÚRA

AmStM - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. American Public Health Association, Washington 2005.

Šuster L. a kol.: Medzilaboratórne porovnávacie skúšky - Základný fyzikálno-chemický rozbor, MPS-PV-4/2000, 9/2000, 4/2001, 9/2001, 4/2002, 9/2002, 4/2003, 10/2003, 4/2004, 10/2004, OV-3/2004, 10/2004, ZPV-3/2005, 3/2006, 3/2007, ZVU-4/2005, 4/2006, 4/2007, ZOV-9/2005, 10/2006, ZVU-10/2005, 10/2006.

Marcinčin K. a kol.: Medzilaboratórne porovnávacie skúšky - Základný fyzikálno-chemický rozbor, MPS-OV-5/2000, 10/2000, 5/2001, 10/2001, 4/2002, 10/2002, 3/2003, 9/2003

Šuster L., Tkáčová J.: Zhodnotenie používaných metód pre vybrané ukazovatele, Hydrochémia 2006

SUMMARY

In this paper are presented results of evaluation methods for determination of nutrients (different forms nitrogen and phosphorus) in water that are used by participants in interlaboratory comparison tests organized by WRI Bratislava from 2000 till 2007.

SKÚŠKY SPÔSOBILOSTI PRE STANOVENIE SULFIDOV VO VODÁCH

Jana Tkáčová, Ladislav Šuster, Daniela Lenártová, Angelika Kassai

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovenská republika
Tkacova@vuvh.sk

1. ÚVOD

Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku (NRL) Výskumného ústavu vodného hospodárstva v Bratislave je akreditovaný organizátor Programov skúšok spôsobilosti (PSS) Slovenskou národnou akreditačnou službou. NRL takmer dvadsať rokov organizuje PSS pre hydroanalytické laboratória v pôsobnosti ministerstva životného prostredia, ministerstva pôdohospodárstva a ministerstva zdravotníctva, ako aj pre privátne laboratória.

Jednotlivé kolá PSS - medzilaboratórne porovnávacie skúšky (MPS) predstavujú základný stupeň vonkajšej kontroly laboratórií. Účasť laboratórií v MPS je dobrovoľná a dosiahnuté výsledky sú anonymné. Cieľom medzilaboratórných porovnávacích skúšok je pravidelná externá kontrola a porovnanie výkonnosti jednotlivých hydroanalytických laboratórií. Po úspešnej účasti v MPS má laboratórium možnosť preukázať svoje schopnosti Osvedčením o účasti v medzilaboratórných porovnávacích skúškach.

Základné informácie

Sulfán a jeho iónové formy sú často prítomné v podzemnej vode a v sedimente. Niekedy sa nachádzajú aj v priemyselnej alebo komunálnej odpadovej vode. V anaeróbných prostrediach môžu sulfidy vznikať v splaškových vodách rozkladom organických látok a bakteriálnou redukciou síranov. Sulfán sa uvoľňuje do ovzdušia z vôd obsahujúcich sulfidy a spôsobuje závažné problémy (zápach, toxicita, erózia a pod). Prahová koncentrácia pachu H_2S je cca $10 \mu\text{g/l}$. Plyný sulfán je veľmi toxický pre ľudí a atakuje kovy a kanalizáciu, a to buď priamo alebo nepriamo cez biologickú oxidáciu až na kyselinu sírovú na stenách rúr. Taktiež je toxický pre ryby a vodné organizmy.

Stanovenie celkových sulfidov na koncentračnej úrovni povrchových a odpadových vôd je požadované Nariadením vlády SR č. 296 z roku 2005 ustanovujúcim požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.

MPS označované ako *MPS-Sulfidy-10/2006* – sa konali v októbri 2006 spolu so základným chemickým rozborom vybraných ukazovateľov v povrchovej a odpadovej vode MPS-ZVU-10/2006. Medzilaboratórne porovnávacie skúšky pre stanovenie celkových sulfidov v obohatenej prírodnej vode boli zorganizované hlavne na overenie revidovanej normy (STN 83 0530-31) na stanovenie celkových sulfidov a stanovenie jej štatistických parametrov.

Príprava vzoriek

Na distribúciu bola pripravená konzervovaná vzorka povrchovej vody z jazera Draždiak (Bratislava-Petržalka) obohatená čerstvo pripraveným zásobným štandardným roztokom sulfidu sodného na koncentračnú úroveň odpadových vôd. Na jej prípravu a testovanie bol použitý sulfid sodný analytickej čistoty. Vzorka povrchovej vody bola obohacovaná navažovaním zásobného roztoku sulfidu priamo do vzorkovnice s reálnou vodou, ihneď konzervovaná a doplnená touto vodou doplna. Hmotnosť pridávaného zásobného roztoku bola prepočítaná na objem pomocou korekcie na teplotu roztoku a tlak vzduchu. Koncentrácia celkových sulfidov v pripravených vzorkách bola kontrolovaná pred ich distribúciou.

Pripravené vzorky boli testované na homogenitu. Testy potvrdili, že vzorky boli homogénne. Stabilita vzoriek bola zabezpečená ich konzerváciou podľa normy STN EN ISO 5667-3 a požiadavkou záväzného dodržania termínu spracovania vzoriek uvedenou v priložených pokynoch. Podrobná dokumentácia o spôsobe prípravy vzoriek, výsledkoch kontrolných analýz a testoch homogenity sú archivované v NRL.

Účasť

Každému laboratóriu, ktoré sa zúčastnilo tejto MPS, bolo pridelené náhodné číslo (RK). Vzorky vôd spolu s pokynmi, metódou stanovenia (viď príloha) a rozborovými listami na zaslanie výsledkov stanovenia boli odovzdané 10.10.2006 účastníkom MPS v troch distribučných centrách - Bratislava, Banská Bystrica a Košice. Požadovaný termín analýzy vzoriek bol 11.10.2006. Termín na zaslanie výsledkov na VÚVH bol do 20.10.2006. Počet laboratórií, ktoré stanovujú celkové sulfidy vo vodách nie je vysoký a nie všetky oslovené laboratória boli ochotné zúčastniť sa tohto kola MPS. Aj z tohto dôvodu sa MPS-Sulfidy-10/2006 zúčastnilo 7 laboratórií. Jedno laboratórium z technických dôvodov v požadovanom termíne vzorky nespracovalo a neposlalo výsledky.

2. VYHODNOTENIE MEDZILABORATÓRNYCH POROVNÁVACÍCH SKÚŠOK

Štatistické spracovanie výsledkov

Získané výsledky boli štatisticky spracované v súlade s STN ISO 5725 "Presnosť (správnosť a zhodnosť) metód a výsledkov merania". V tabuľke č.1 sú uvedené jednotlivé výsledky stanovenia celkových sulfidov všetkých zúčastnených laboratórií.

Odfahlosť výsledkov bola overovaná Cochranovým testom (vnútrolaboratórny rozptyl) a Grubbsovým testom (medzilaboratórny rozptyl). Odfahlé výsledky boli zo štatistického súboru vylúčené (RK 6) a podozrivé výsledky boli do výpočtov zahrnuté (RK 4). V tabuľke č. 2 sú uvedené laboratóriá s odľahlým výsledkom navrhnutým na vylúčenie (C,G) a s podozrivým výsledkom (c,g).

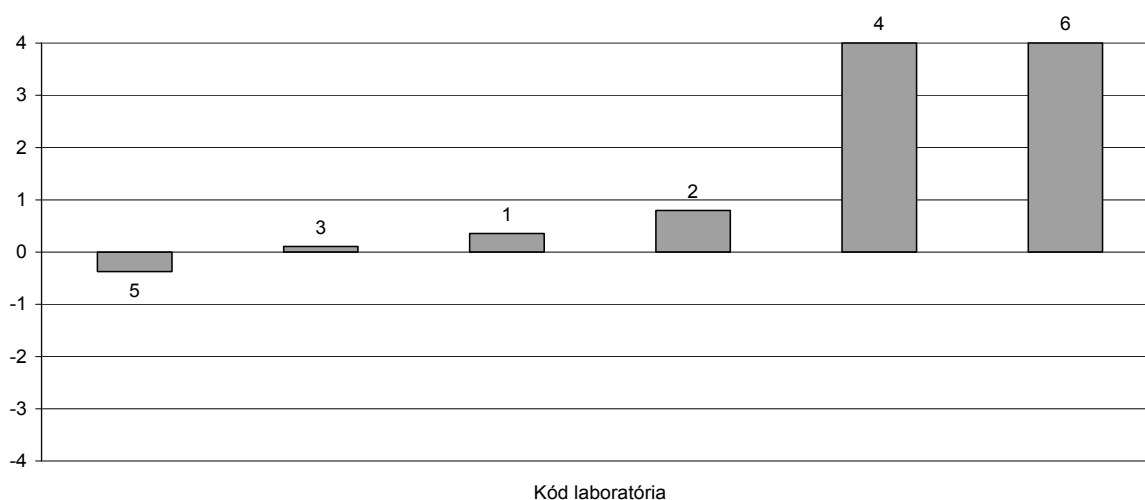
V tabuľke č.2 sú uvedené aj Mandelove charakteristiky, ktoré slúžia na posúdenie medzilaboratórnej (h) a vnútrolaboratórnej konzistencie súborov (k). Označené sú laboratóriá so štatisticky významnými hodnotami (vyššími ako sú ich kritické hodnoty) na hladine 5% (h, k) a na hladine 1% (H, K).

Sumárny prehľad výsledkov pre základný súbor a pre súbor po vylúčení odľahlých hodnôt je uvedený v tabuľke č.3. V tejto tabuľke je uvedený aj interval vyhovujúcich výsledkov.

Súhrnné výsledky sú prehľadne znázornené v grafe z-skóre (graf č. 1). Z grafu z-skóre je zrejme umiestnenie laboratória vzhľadom k ostatným a k vzťažnej hodnote. Zároveň je možné posúdiť presnosť výsledkov všetkých laboratórií pre daný ukazovateľ.

Hodnota z-skóre je vypočítaná z nameranej hodnoty (x), referenčnej hodnoty (X) a cieľovej smerodajnej odchýlky (σ) t.j.: $z = (x - X) / \sigma$. Hodnota σ je daná koeficientom spôsobilosti (k_s) a prijatou referenčnou hodnotou t.j.: $\sigma = 0,5 * k_s * X$. Za týchto podmienok je interval z-skóre uspokojivých výsledkov určený rozmedzím <-2 až $+2>$.

z-skóre Sulfidy



Graf č. 1

Referenčná hodnota, kritériá

Prijatá *referenčná hodnota* bola stanovená výpočtom z obohatenia prírodnej vzorky štandardným roztokom sulfidu, ktorého koncentrácia bola stanovená jodometricky tesne pred obohatením vzoriek. Táto hodnota bola navýšená o priemernú hodnotu celkových sulfidov stanovených v pôvodnej prírodnej vzorke (matrica). Prijatá referenčná hodnota bola overená v laboratóriu NRL tesne pred distribúciou vzoriek a v deň stanovenia vzoriek určeného v priložených pokynoch.

Koeficient spôsobilosti v MPS-sulfidy-10/2006 bol 0,20 z prijatej referenčnej hodnoty. Kritérium posudzovania výsledkov vo vzťahu k referenčnej hodnote bolo $\pm 20\%$.

Tabuľka 1.: Výsledky všetkých zúčastnených laboratórií MPS-Sulfidy-10/2006

Obohatená povrchová voda												
Ukazovateľ	RK	Výsledky [mg/l]				s _r [mg/l]	CV _r [%]	X [mg/l]	Relatívna chyba [%]	k [%]	z-skóre	V[%]
		1.	2.	3.	Priemer							
S ²⁻	1	19,5	19,6	19,6	19,6	0,06	0,3	18,9	3,5	20	0,35	104
	2	20,9	20,5	19,8	20,4	0,56	2,9		7,9		0,79	108
	3	18,5	19,5	19,3	19,1	0,53	2,8		1,1		0,11	101
	4	27,3	29,8	30,7	29,3	1,76	9,3		54,9		5,49	155
	5	18,8	17,4	18,4	18,2	0,72	3,8		-3,7		-0,37	96
	6	32,4	44,2	33,1	36,6	6,62	35,0		93,5		9,35	194
X = referenčná hodnota					V = výťažnosť							
k = kritérium					s _r = smerodajná odchýlka opakovateľnosti							
RK - generované číslo laboratória					CV _r = relatívna smerodajná odchýlka opakovateľnosti							

Tabuľka 2: Laboratória s odľahlými (C, G) a podozrivými výsledkami (c, g) podľa Cochran a Grubbsa

Ukazovateľ	Cochran		Grubbs		Mandelove charakteristiky			
	c	C	g	G	h [$h_{krit}=1,7$]	H [$H_{krit}=1,9$]	k [$k_{krit}=1,64$]	K [$K_{krit}=1,9$]
S^{2-}		6			4	6	4	6

Tabuľka 3.: Štatistické parametre súborov a medze vyhovujúcich hodnôt MPS-Sulfidy-10/2006

PRÍRODNÉ OBOHATENÉ VZORKY														
MPS-Sulfidy-10/2006		Základný súbor			Súbor po vylúčení odľahlých hodnôt									
Ukazovateľ	merná jednotka	n	x _p	CV _R [%]	n	x _p	X	CV _r [%]	s _R	CV _R [%]	DM	HM	U[%]	V[%]
S ²⁻	mg/l	6	23,9	30,9	5	21,3	18,9	3,6	3,7	19,5	15,1	22,7	66,7	112,7
n =počet laboratórií							U = úspešnosť			V = výťažnosť				
x _p = priemerná hodnota							s _R = štandardná odchýlka reprodukovateľnosti							
X = referenčná hodnota							s _r = štandardná odchýlka opakovateľnosti							
DM = dolná medza vyhovujúcich výsledkov							HM = horná medza vyhovujúcich výsledkov							
CV _R = RSD _R = relatívna s _R							CV _r = RSD _r =relatívna s _r							

STRUČNÉ ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV

Testy homogenity preukázali, že vzorky boli homogénne a ich stabilita bola zabezpečená konzerváciou vzorky. Výsledky jednotlivých laboratórií – výsledky laboratória, priemerná hodnota, z-skóre, percentuálna odchýlka od vzťažnej hodnoty, kritérium, hodnoty s_r , s_L , s_R boli uvedené v prílohe k osvedčeniu.

V medzilaboratórnej porovnávacej skúške MPS-sulfidy-10/2006 uspeli štyri zo šiestich laboratórií. Priemerná celková úspešnosť bola 67 %, čo je pri takom malom počte účastníkov vysoká úspešnosť. Zo šiestich laboratórií, jedno laboratórium dodalo výsledky o 50 % vyššie ako referenčná hodnota a jedno laboratórium dodalo výsledky o 100 % vyššie ako referenčná hodnota. Zvyšné štyri laboratória mali výsledky takmer zhodné. Priemerná hodnota po vylúčení odľahlých hodnôt (jedného laboratória - RK 6) bola 21,3 mg/l. Pre štyri laboratória, ktoré uspeli v tejto medzilaboratórnej porovnávacej skúške bola dosiahnutá priemerná hodnota výsledkov 19,3 mg/l oproti referenčnej hodnote 18,9 mg/l, dosiahnutá výťažnosť mala hodnotu 102 %. Dosiahnutý variačný koeficient reprodukovateľnosti (CV_R) pre štyri úspešné laboratória bol 4,9 %.

ZÁVER

Účasť laboratórií v medzilaboratórnych porovnávacích skúškach je jedným z prvkov vonkajšieho kontrolného systému kvality. Účastníci MPS si na základe dosiahnutých výsledkov overujú alebo vylepšujú už zavedený systém kvality v laboratóriu. Laboratóriá majú možnosť porovnať svoje výsledky s výsledkami iných hydroanalytických laboratórií a zistiť prípadnú systematickú chybu stanovenia. MPS poskytuje laboratóriám objektívny dôkaz o úrovni spoľahlivosti nimi produkovaných výsledkov.

Na oddelení základných fyzikálno - chemických metód pripravujeme MPS pre takmer 50 ukazovateľov. Pri príprave vzoriek MPS uprednostňujeme v rámci technických možností použitie reálnych vzoriek. Stanovenie jednotlivých ukazovateľov v reálnych maticiach je náročnejšie oproti stanoveniam týchto ukazovateľov v modelových vzorkách. Dosiahnuté výsledky jednotlivých účastníkov lepšie odzrkadlia ich schopnosť stanovovať dané ukazovatele v ich laboratóriu. Počas dvadsiatich rokov organizácie PSS sme sa snažili pravidelne rozširovať rozsah ponúkaných ukazovateľov a matic podľa požiadaviek zákazníkov. Po prvý raz sme zorganizovali medzilaboratórnu porovnávaciu skúšku pre stanovenie celkových sulfidov v prírodnej obohatenej vzorke. Viedol nás k tomu fakt, že mnohé laboratóriá majú problém s uvedeným stanovením kvôli jeho pracnosti, náročnosti na čas a hlavne laboratórnu zručnosť personálu. Doteraz sme sa v programoch skúšok spôsobilosti organizovanými rôznymi zahraničnými inštitúciami s ukazovateľom podobných vlastností nestretli. Pre stanovenie celkových sulfidov neexistuje žiadny komerčne dostupný referenčný materiál. Išlo o značne nestabilný ukazovateľ a veľmi malý súbor výsledkov, preto sme mali určité obavy, či bude možné uvedenú MPS vyhodnotiť. Dosiahnuté výsledky MPS však potvrdili, že má zmysel organizovať aj medzilaboratórne porovnávacie skúšky pre málo frekventované ukazovatele, ktoré stanovuje len malá časť laboratórií a tieto laboratóriá nemajú možnosť overiť si správnosť nimi produkovaných výsledkov.

LITERATÚRA

- [1] STN EN ISO 5667-3, január 2005: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 3: Pokyny na konzerváciu vzoriek vody a manipuláciu s nimi.
- [2] STN ISO 5725-1 až 4, r. 2000: Presnosť (správnosť a zhodnosť) metód a výsledkov merania.
- [3] Horáková M. a kol.: Analytika vody. VŠCHT Praha, 2000.
- [4] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. vydanie, APHA, Washington 2005.
- [5] Záverečná správa z medzilaboratórnych porovnávacích skúšok. Základný fyzikálno-chemický rozbo. MPS-Sulfidy-10/2006.

PRÍLOHA

Metóda stanovenia celkových sulfidov po vytesnení do absorpčného roztoku

1 Predmet

Celkové sulfidy predstavujú rozpustené sulfidy vrátane sulfánu a sulfidov kovov v nerozpustenej forme, rozpustných v kyslom prostredí. Sulfidy medi a striebra sú málo rozpustné, a preto sa týmito metódami nestanovia. Z praktického hľadiska je možné ich koncentrácie zanedbať.

Jodomerická metóda špecifikuje postup na stanovenie celkových sulfidov s hmotnostnými koncentraciami nad 1 mg/l.

2 Rušivé vplyvy

Veľkú časť rušivých vplyvov spôsobených siričitanmi, tiosíranmi, jodidmi a mnohými ďalšími (ale nie feroxyanidmi) je možné odstrániť už prvým vyzrážaním ZnS, opatrným odstránením supernatanu bez straty zrazeniny a jeho nahradením deionizovanou vodou.

Jodometrické stanovenie rušia siričitany, kyanidy a látky, ktoré sa uvoľňujú kyselinou, absorbujú v roztoku hydroxidu sodného a reagujú s jódom. Ich rušivý vplyv sa odstráni vyzrážaním sulfidov iónmi Cd^{2+} v absorpčnom roztoku hydroxidu sodného. Zrazenina sa odfiltruje skleneným filtrom, premyje vodou a priamo aj s filtrom sa titruje odmerným roztokom podľa nižšie uvedeného postupu.

3 Podstata skúšky

Celkové sulfidy, ktoré obsahuje vzorka vody, sa stabilizujú prídavkom octanu zinočnatého a úpravou pH nad hodnotu 9. Zrazenina sulfidov a hydroxidov sa rozpustí priamo vo vzorke kyselinou a uvoľnený sulfán sa zo vzorky prevedie prúdom dusíka do absorpčného roztoku. Zachytený sulfán sa stanoví jodometrickou titráciou.

3.1 Jodometrické stanovenie

Sulfán sa v kyslom prostredí v nadbytku jódu oxiduje na síru. Nespotrebovaný jód sa po oxidácii stanoví titráciou štandardným roztokom tiosíranu sodného. Jód spotrebovaný na oxidáciu sulfánu a sulfidov sa zistí z rozdielu pridaného a nespotrebovaného množstva jódu.

4 Chemikálie

Ak nie je určené inak, používajú sa len analyticky čisté chemikálie (p. a.) a deionizovaná voda s vodivosťou do 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alebo voda rovnakej kvality.

4.1 Kyselina sírová, koncentrovaná, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

4.2 Hydroxid sodný, roztok 6 mol/l

V 100 ml odmernej banke sa rozpustí 24 g hydroxidu sodného (NaOH) v asi 50 ml vody a po ochladení sa roztok doplní po rysku vodou.

4.3 Hydroxid sodný, roztok 0,1 mol/l

V 1 000 ml odmernej banke sa rozpustia 4 g hydroxidu sodného (NaOH) v asi 500 ml vody a po ochladení sa roztok doplní po rysku vodou.

4.4 Octan zinočnatý, 20 % roztok

20 g dihydrátu octanu zinočnatého $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ sa rozpustí v 100 ml odmernej banke a doplní po rysku vodou. Môže sa objaviť zákal, ktorý však neruší stanovenie.

4.5 Jodičnan draselný, štandardný roztok, $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 10 \text{ mmol/l}$

0,3567 $\pm$ 0,0003 g jodičnanu draselného (KIO_3) vopred vysušeného pri 180 °C do konštantnej hmotnosti sa naváži do asi 100 ml vody v 1 000 ml odmernej banke a po rozpustení sa vodou doplní po rysku.

4.6 Kyselina sírová, roztok 1 mol/l.

8,5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej (4.1) sa opatrne nariedi do 50 ml vody a roztok sa po ochladení doplní na 100 ml.

4.7 Indikátor, čerstvo pripravený roztok škrobu: 10 g/l

4.8 Jodid draselný, roztok 10 %

10 g jodidu draselného (KI) sa rozpustí v 100 ml vody.

4.9 Tiosíran sodný odmerný roztok 10 mmol/l

V 1 000 ml odmernej banke sa približne v 100 ml vody rozpustí 2,5 g tiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Pridá sa 0,4 g NaOH a po jeho rozpustení sa roztok doplní vodou po rysku. Roztok sa uchováva vo fľaši z tmavého skla.

4.10 Tiosíran sodný, štandardný roztok 10 mmol/l

Do zábrusovej kužeľovitej banky s objemom 250 ml sa naleje asi 100 ml vody, pridá sa 5 ml roztoku KI (4.8), 5 ml H_2SO_4 (4.6) a po premiešaní sa pridá presne 20,0 ml (V_0) štandardného roztoku jodičnanu draselného (4.5). Roztok sa zriedi približne na 200 ml a uvoľnený jód sa ihneď titruje odmerným roztokom tiosíranu sodného (4.9). Pred koncom titrácie sa pridá roztok indikátora (4.7), aby sa dosiahlo modré sfarbenie a titruje sa do úplného odfarbenia, spotreba (V_1) v ml $\approx$ 20.

Presná koncentrácia štandardného roztoku c_1 v mmol/l sa vypočíta podľa vzorca:

$$c_1 = \frac{V_0 \times c_0 \times f_t}{V_1}, \quad (1)$$

kde V_0 je objem odmerného roztoku jodičnanu draselného v ml (20 ml);

c_0 koncentrácia štandardného odmerného roztoku KIO_3 v mmol/l (10/6 = 1,667 mmol/l);

f_t prepočítavací titračný faktor ($f_t = 6$); súčin c. $f_t = 10$;

V_1 objem roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ spotrebovaného na titráciu v ml.

4.11 Kyselina chlorovodíková, roztok asi 2 mol/l

V asi 50 ml vody sa zriedi 17 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Po ochladení sa roztok doplní na 100 ml.

4.12 Odmerný roztok jódu, $c(1/2 I_2) = 0,0125$ mol/l

9 g až 11 g KI sa rozpustí v 30 ml až 40 ml vody a potom sa v tomto roztoku rozpustí 1,6 g presublimovaného jódu. Doplní sa na objem 1 000 ml. Presná koncentrácia odmerného roztoku jódu sa stanoví titračne:

Do zábrusovej kužeľovitej banky s objemom 250 ml sa napipetuje presne 10 ml roztoku jódu (4.12), 3 ml HCl (4.11) a asi 90 ml vody. Titruje sa štandardným roztokom 10 mmol/l tiosíranu (4.10) na indikátor škrob (4.7). Spotreba V_2 je asi 12,5 ml. Presná koncentrácia odmerného roztoku jódu sa vypočíta podľa rovnice:

$$c_2 = \frac{c_1 \times V_1}{V_2}, \quad (2)$$

kde c_2 je presná koncentrácia odmerného roztoku jódu v mol/l;
 V_2 objem odmerného roztoku jódu v ml (10 ml);
 V_1 spotreba odmerného roztoku tiosíranu v ml;
 c_1 presná koncentrácia štandardného roztoku tiosíranu v mol/l.

4.13 Fenoltaleín, roztok, $w = 0,1$ %, v etanole.**4.14 Zásobný roztok sulfidu.**

Odváži sa asi 0,5 g sulfidu sodného $Na_2S \cdot 9H_2O$, s obsahom S^{2-} asi 35 %. Kryštáliky sa opláchnu vodou, rozpustia v roztoku NaOH (4.3) v 500 ml odmernej banke. Obsah banky sa doplní roztokom hydroxidu po rysku. Roztok sa nechá sa stáť v tme 5 minút. Pripravuje sa vždy čerstvý.

4.15 Štandardný roztok sulfidu, asi 100 mg/l S^{2-} .

Presná koncentrácia roztoku (4.14) sa stanoví titračne štandardným roztokom tiosíranu sodného (4.10):

Do zábrusovej kužeľovitej banky s objemom 250 ml sa napipetuje presne 10 ml odmerného roztoku jódu (4.12), pridá sa 80 ml vody, 3 ml HCl (4.11) a 5 ml roztoku sulfidu (4.14) automatickou pipetou (pipetovať čo najrýchlejšie, aby sa zabránilo stratám sulfidu). Obsah banky sa uzatvorí a opatrne premieša. Potom sa banka otvorí, zátko s hrdlom sa opláchnu vodou. Nespotrebovaný jód sa titruje 0,01 mol/l roztokom tiosíranu sodného. Pred koncom titrácie sa pridá roztok indikátora (škrob), aby sa dosiahlo modré sfarbenie a titruje sa do úplného odfarbenia.

Koncentrácia sulfidu sa vypočíta podľa rovnice:

$$c(S^{2-}) = \frac{16000 \times [(V_2 \times c_2) - (V_1 \times c_1)]}{V_{S^{2-}}}, \quad (3)$$

kde $c(S^{2-})$ je presná koncentrácia štandardného roztoku sulfidu v mg/l;
 V_2 objem odmerného roztoku jódu v ml (10 ml);
 c_2 presná koncentrácia odmerného roztoku jódu v mol/l;
 V_1 spotreba odmerného roztoku tiosíranu v ml;
 c_1 koncentrácia štandardného roztoku tiosíranu v mol/l;
 $V_{S^{2-}}$ objem štandardného roztoku sulfidu v ml (5 ml).

Roztok sa skladuje v tmavohnedých fľašiach. Roztok je stabilný 1 až 2 dni. Jeho stabilitu je potrebné pred každým použitím overovať.

4.16 Kyselina sírová, zriedený roztok (1 + 2)

Zmieša sa 1 objemový diel kyseliny sírovej (4.1) a 2 objemové diely vody.

4.17 Hydroxid sodný, roztok 0,1 mol/l NaOH s glycerolom

V 1 000 ml odmernej banke sa rozpustia 4 g hydroxidu sodného (NaOH) v asi 500 ml vody, po ochladení sa pridá 50 ml glycerolu a roztok sa doplní po rysku vodou.

4.18 Octan zinočnatý, roztok 2 %

20 g octanu sa rozpustí v 1 000 ml odmernej banke a doplní po rysku vodou. Vytvorený slabý zákal neinterferuje.

*5 Prístroje a zariadenia***5.1 Reagenčné fľaše** so zábrusovou sklenenou zátkou, s objemom 500 ml

5.2 Vytesňovacie zariadenie na separáciu sulfidov pozostáva z reakčnej banky s objemom 250 (500) ml, s bočným zábrusovým pripojením na kvapkový lievik (s objemom 100 ml) a vybavený rúrkou na privod plynu, ktorá končí na dne banky, z vertikálne namontovaného chladiča alebo sklenej rúrky a absorpčnej nádoby.

5.3 Odmerné banky s objemom 50 ml, 100 ml, 500 ml a 1 000 ml**5.4 Zábrusové kužeľovité banky** s objemom 250 ml**5.5 Delené odmerné pipety** s objemom 1 ml, 5 ml a 10 ml**5.6 Nedelené pipety** s objemom 5 ml, 10 ml, 20 ml, 50 ml a 100 ml**5.7 Odmerné valce** s objemom 100 ml**5.8 Privod dusíka**, s vysokou čistotou 99,996 % (V/V)**5.9 Zariadenie na meranie prietoku plynu**, vhodné pre objemový prietok 40 l/h**5.10 Vodný kúpeľ****5.11 Presná byreta** s objemom 25 ml a rozlíšenie 0,01 ml, spĺňajúca kritériá normy ISO 385-1.*6 Odber vzoriek a príprava vzorky na mieste*

Vzorky sa odoberú podľa príslušných noriem STN ISO 5667-4, STN ISO 5667-6, STN ISO 5667-7 a STN ISO 5667-11; manipuluje sa s nimi podľa STN EN ISO 5667-3.

Pri odbere vzorky je potrebné manipulovať s ňou opatrne, aby nedochádzalo k jej prevzdušneniu. Na konzerváciu celkových sulfidov sa do reagenčnej fľaše odpipetuje 0,2 ml (4 kvapky) roztoku octanu zinočnatého (4.4) a 0,1 ml (2 kvapky) roztoku NaOH (4.2) na každých 100 ml analyzovanej vzorky. Vzorkovnica sa naplní vzorkou, pridá sa ešte 0,1 ml (dve kvapky) roztoku NaOH (4.2). Vzorkovnica sa uzatvorí (bez bubliniek pod zátkou) a dôkladne sa premieša. Výsledné pH vzorky by malo byť vyššie ako 9. Na zistenie pH vzorky sa môže po pridaní octanu zinočnatého (4.4) a počiatočného množstva hydroxidu sodného (4.2) ku vzorke pridať aj niekoľko kvapiek roztoku fenolftaleínu (4.13). Potom sa pridávajú ďalšie kvapky roztoku NaOH (4.2), až kým roztok nezíska slaboružové sfarbenie. So vzorkou sa manipuluje čo najmenej, aby sa zabránilo stratám sulfidov. Vzorka konzervovaná podľa uvedeného postupu sa analyzuje čo najskôr, do 72 h. Vzorka sa až do analýzy skladuje v chlade pri teplote 4 °C.

*7 Postup skúšky***7.1 Vytesnenie sulfánu do absorpčného roztoku**

Pri odobratí 100 ml konzervovanej vzorky podľa kapitoly 6 sa celý obsah vzorkovnice kvantitatívne preniesie do reakčnej banky. Pri odobratí väčšieho množstva konzervovanej vzorky sa vzorka dôkladne premiešava 5 min magnetickým miešadlom. Počas miešania sa odoberie alikvotné množstvo vzorky (maximálne 100 ml) a pridá sa do reakčnej banky.

Do absorpčnej nádoby sa pri jodometrickom stanovení odmeria 20 ml 0,1 mol/l NaOH s glycerolom (4.17). Zostaví sa vytesňovacie zariadenie a cez roztok sa nechá prechádzať prúd dusíka rýchlosťou 40 l/h počas 10 min. Potom sa prikvapávacou nálevkou pridá 5 ml H₂SO₄ (4.16).

Kvapkový lievik sa premyje malým množstvom vody a cez reakčný roztok sa 1 hodinu opäť nechá prechádzať prúd dusíka rýchlosťou 40 l/h, počas ktorej sa destilačná banka zahrieva na teplotu 50 až 60 °C.

7.2 Jodometrické stanovenie obsahu sulfidov vo vzorke nad 1 mg/l

Do zábrusovej kužeľovitej banky sa napipetuje presne 10 ml odmerného roztoku jódu (4.12) a 3 ml HCl (4.11) a ihneď sa pridá celý obsah absorpčnej nádoby s vytesneným sulfánom. Banka sa dobre uzatvorí a premieša. Potom sa banka otvorí, zátko s hrdlom sa opláchnie vodou. Nespotrebovaný jód sa titruje štandardným roztokom

tiosíranu sodného (4.10). Pred koncom titrácie sa pridá roztok indikátora (4.7), aby sa dosiahlo modré sfarbenie a titruje sa do úplného odfarbenia.

POZNÁMKA – Ak sa predpokladajú vyššie obsahy uvedených interferentov vo vzorke, na absorpciu sulfánu sa aj pri jodometrickom stanovení použije 2 % roztok octanu zinočnatého (4.18). Vzniknutá zrazenina sulfidov sa opatrne prefiltruje cez filter zo sklenených vlákien (zrazenina na filteri sa môže ešte opatrne premyť vodou. Filter so zrazeninou sa vloží priamo do zábrusovej kužeľovitej banky, kde bolo tesne predtým napipetované presne 10 ml odmerného roztoku jódu (4.12) a 3 ml HCl (4.11). Banka sa dobre uzatvorí a premieša. Ďalej sa pokračuje podľa vyššie uvedeného postupu. Ak sa kvôli vyššej koncentrácii sulfidov vo vzorke pridaný obsah jódu spotrebuje, pridá sa ešte raz 10 ml odmerného roztoku jódu (4.12) a v titracii sa pokračuje.

7.2.1 Výpočet pre jodometrické stanovenie

Hmotnostná koncentrácia sulfidov a sulfánu sa vypočíta zo vzorca:

$$\rho_{S^{2-}} = \frac{16000 \times [(V_2 \times c_2) - (V_1 \times c_1)]}{V_v - V_{\check{c}}}, \quad (4)$$

kde $\rho_{S^{2-}}$ je hmotnostná koncentrácia sulfidov a sulfánu vo vzorke v mg/l;

V_2 objem odmerného roztoku jódu (4.12) v ml;

c_2 presná koncentrácia odmerného roztoku jódu v mol/l;

V_1 spotreba štandardného roztoku tiosíranu (4.10) v ml;

c_1 presná koncentrácia odmerného roztoku tiosíranu v mol/l;

V_v objem vzorkovnice;

$V_{\check{c}}$ objem pridaných konzervačných činidiel v ml.

Ak je obsah sulfidov vo vzorke nad 15 mg/l, netitruje sa celý obsah absorpčnej nádoby, ale tento sa kvantitatívne prenesie do vhodnej odmernej banky s objemom V_3 a doplní po rysku s 0,01 mol/l NaOH s glycerolom (4.17). Podľa obsahu sulfidov vo vzorke sa z tohto roztoku zoberie na titráciu potrebný objem vzorky (V_4). Presný obsah sulfidov vo vzorke sa prepočíta na toto zriedenie podľa vzorca:

$$\rho_{S^{2-}} = \frac{16000 \times [(V_2 \times c_2) - (V_1 \times c_1)]}{V_v - V_{\check{c}}} \times \frac{V_3}{V_4}, \quad (5)$$

kde V_3 je objem použitej odmernej banky v ml;

V_4 objem vzorky odobratý na titráciu v ml.

Správnosť uvedeného postupu (výťažnosť analýzy) sa overí na pripravenom štandardnom roztoku sulfidu sodného s presnou koncentráciou, prípadne reálnej vzorky vody obohatenej známym prídavkom štandardu sulfidov. Akceptovateľná je dosiahnutá výťažnosť v rozmedzí $100 \pm 10 \%$.

8 Vyjadrenie výsledkov

Hmotnostná koncentrácia celkových sulfidov sa vyjadruje s presnosťou na 0,01 mg/l, ale maximálne na dve platné číslice.

PRÍKLAD – Celkové sulfidy 0,55 mg/l.

NEUTRALIZAČNÍ KAPACITA VERSUS ALKALITA

Pavel Pitter

*Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha
Pavel.Pitter@vscht.cz*

Na první konferenci Hydroanalytika byla věnována pozornost aplikaci různých zkratk používaných v hydrochemii a hydroanalytice a s tím související terminologii. Tyto otázky byly shrnuty v normách ČSN 75 7300 Jakost vod – Chemický a fyzikální rozbor – Všeobecná ustanovení a pokyny a ČSN 65 0102 Chemie – Obecná pravidla chemického názvosloví, označování čistoty chemikálií, vyjadřování koncentrace, veličin a jednotek. Tyto dvě normy shrnují základní poznatky o aplikaci různých zkratk a vyjadřování výsledků chemického rozboru, které odpovídají současným normám ISO 31 Veličiny a jednotky. Jde zejména o ČSN ISO 31-0 a ČSN ISO 31-8 (01 1300), týkající se všeobecných zásad a fyzikální chemie. Lze konstatovat, že ve většině případů byl již dosaženo shody mezi přístupem ISO a českými zvyklostmi, s určitými výhradami, které se týkají dílčí terminologie statistického vyhodnocení analytických dat.

Mezi dosud nejednotně používané názvy, a to jak v ČR, tak i v mezinárodních souvislostech, patří beze sporu termín neutralizační kapacita versus alkalita či acidita. Přesto, že termín kyselinová neutralizační kapacita již v ČR pronikl do vodohospodářské a hydroanalytické literatury a i praxe, stále ještě v některých odborných kruzích a u některých pracovníků existuje určitá nostalgie po názvech alkalita a acidita. Nutno dodat, že ani v mezinárodním měřítku nebylo dosaženo jednotnosti. Z uvedených důvodů předkládám v referátu přehled o současném stavu. Současně uvádím některé argumenty, které zdůvodňují oprávněnost přechodu na terminologii neutralizačních kapacit, a které mohou být využity jako přesvědčovací argumenty pro dosud kolisající pracovníky.

Hned na začátku bych chtěl uvést, že v květnu 2007 bylo možné ve vyhledávači Google nalézt skoro 1 000 000 odkazů na „acid neutralizing capacity“ a asi 650 000 odkazů na „base neutralizing capacity“, a to v různých oborech. Používají se nejenom v hydroanalytice, ale i pro kvantifikaci neutralizačních schopností pevných látek, např. popelovin, půd, zemin, hornin, odpadů a jejich výluhů aj. [1, 2, 3, 4, 5]. Termín se používá i v lékařství při posuzování antacid a kyselosti biologických exkrementů [6, 7]. Není to tedy termín nijak nezvyklý.

Poprvé v hydroanalytických normách byl zaveden termín neutralizační kapacita v německé normě DIN 38 409, část 7, v roce 1979 (německé termíny jsou Säurekapazität a Basekapazität). Tato norma byla zachována i při její novelizaci v roce 2005. První česká norma zabývající se stanovením neutralizační kapacity vyšla v roce 1982 ČSN 83 0540, část 7. Později v roce 1996 a 2001 vyšly překlady dvou norem zabývajících se stanovením kyselinové kapacity (ČSN EN ISO 9963-1 a 9963-2) a dále česká norma zabývající se stanovením zásadové neutralizační kapacity (ČSN 75 7372).

Také v zahraniční hydroanalytické literatuře má používání termínu „acid neutralizing capacity“ (ANC) a „base neutralizing capacity“ (BNC) dlouholetou tradici. Jako příklad bylo vybráno několik publikací z osmdesátých a devadesátých let minulého století [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Do učebnic hydrochemie byl v ČR termín neutralizační kapacita zařazen již v roce 1981 [14] a obdobně tomu bylo v roce 1981 i v zahraničí [15]. Později k tomu došlo v oblasti hydrogeochemie [16] a environmentální chemie [17]. Oba termíny „acid neutralizing capacity“ a „base neutralizing capacity“ s příslušnými zkratkami ANC a BNC se dostaly i do slovníku US EPA (<http://www.epa.gov/OCEPATerms/> - 2007).

Zdánlivě v hydroanalytice nemá stanovení neutralizačních kapacit širší uplatnění. Avšak v požadavcích na jakost vody pro energetická zařízení a chladicí okruhy patří KNK mezi hlavní ukazatele jakosti. Rovněž při úpravě vody se první odhad dávky koagulačních činidel odvozuje z hodnoty $KNK_{4,5}$. Ve vyhlášce č. 252/2004 Sb. týkající se pitné vody je u chloridů připojena poznámka, že voda by neměla působit agresivně vůči materiálům rozvodného systému s odkazem na TNV 75 7121 „Požadavky na jakost vody dopravované potrubím“, kde hodnota $KNK_{4,5}$ je opět jedním ze základních ukazatelů. Neutralizační kapacity se týkají všech vod, kde je nutné hodnotit jejich agresivní nebo inkrustační účinky, např. posouzení inkrustů uhličitánového typu v termálních vysokomineralizovaných vodách.

V ČR se na pracovištích zabývajících se acidifikací nádrží, jezer a vybraných toků (Hydrobiologický ústav AV ČR v Českých Budějovicích) důsledně používá stanovení kyselinové neutralizační kapacity (ANC) tzv. Granovou titrací [18, 19], protože v těchto případech je klasické stanovení do hodnoty pH 4,5 zavádějící. Důvody pro nahrazení názvů alkalita a acidita názvy kyselinová a zásadová (neutralizační) kapacita byly již několikrát publikovány [20, 21, 22].

Pro objektivitu hodnocení je nutné uvést i publikace, kde se dosud udržují názvy alkalita a acidita. Došlo však k určitému posunu při vysvětlení použitých názvů alkalita a acidita. Například v posledních dvou vydáních Amerických standardních metod [23] je sice dosud zachován termín „alkalinity“ a „acidity“, avšak hned první

věta pod názvem „alkalinity“ zní: „*Alkalinity of a water is its acid-neutralizing capacity*“. Také hned v prvním odstavci u metody pro stanovení hodnoty pH se píše: „*Alkalinity and acidity are the acid and base neutralizing capacities of a water*“. Z toho je patrné, že i v těchto standardních metodách se považují názvy *alkalita* a *acidita* za synonyma pro *kyselinovou a zásadovou neutralizační kapacitu*. Podstatou je, že jestliže je zapotřebí vysvětlit význam termínů alkalita a acidita, je nezbytné je považovat za příslušnou kapacitu vody vázat vodíkové či hydroxidové ionty, čili příslušnou neutralizační kapacitu.

V této souvislosti se nabízí historické srovnání. V první polovině minulého století se běžně používal název „oxidovatelnost“ pro stanovení organických látek v pitné a povrchové vodě jejich oxidací manganistanem draselným (tzv. Kubelovou metodou). Jestliže bylo zapotřebí vysvětlit a definovat oxidovatelnost nezbylo nic jiného, než hovořit o chemické spotřebě kyslíku manganistanem. Čili pro tutéž hodnotu byly k dispozici dva názvy, přičemž název oxidovatelnost byl uměle vytvořen a srozumitelný jen pracovníkům v oboru hydrochemie a hydroanalitiky. Proto bylo toto stanovení zcela jednoznačně a srozumitelně přejmenováno na stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSK_{Mn}) a od názvu „oxidovatelnost“ bylo upuštěno.

Je zajímavé, že tento problém nevznikl v minulém století u stanovení BSK „biochemické spotřeby kyslíku“. Po původním váhání koncem předminulého století navrhl v roce 1914 Lederer název „biochemická spotřeba kyslíku“, který se pak ujal po celém světě a který jasně definoval princip metody. Naštěstí se nikdo nepokusil prosadit např. název „biooxidovatelnost“ jako synonymum.

Ještě bych si dovolil dvě srovnání. Celkem bez námitek a k obecné spokojenosti byly ve druhé polovině minulého století do hydrochemie a hydroanalitiky převzaty zkratky TOC, TIC a DOC pro celkový organický, anorganický a rozpuštěný organický uhlík. Opět naštěstí nikdo se nepokusil o vytvoření synonyma např. „uhlíkatost“ a hovořit o celkové organické, anorganické a rozpuštěné uhlíkatosti se samostatnými zkratkami COU, CAU a CRU. Totéž se týká celkových organicky vázaných halogenů, pro které se vžila zkratka TOX. Jistě by nikdo neuvítal návrh, že by se mělo hovořit o celkové organické halogenosti.

V posledních letech požaduje Český normalizační institut, aby se při překladech norem ISO a EN používaly převážně anglické zkratky odborných názvů. To se týká i neutralizačních kapacit. Proto je i v české literatuře tendence nahrazovat dosavadní zkratky KNK (kyselinová neutralizační kapacita) a ZNK (zásadová neutralizační kapacita) anglickými ekvivalenty ANC (acid neutralizing capacity) a BNC (base neutralizing capacity) [18, 19].

Na závěr bych stručně shrnul důvody, které vedly k postupnému prosazování názvů neutralizačních kapacit:

1. Neutralizační kapacita je obecnou vlastností nejenom vod, ale i ostatních tuhých a kapalných látek, kdy je zapotřebí posoudit jejich acidobázické vlastnosti. To se týká i odpadů a jejich výluhů, včetně výluhů ze skládek [1 až 5 aj.]. Vzhledem k tomu, že se jedná o acidobázické rovnováhy, lze přívlastek „neutralizační“ pro jednoduchost vynechat a *hovořit jen o kyselinové nebo zásadové kapacitě*.
2. Stanovovat neutralizační kapacitu lze provádět titrací do různých hodnot pH, které závisejí na složení vody, nebo dané tuhé fáze a mají buď analytický (hodnota pH bodu ekvivalence), nebo technologický význam (např. odhad spotřeby neutralizačního činidla při vypouštění některých průmyslových odpadních vod do kanalizace nebo povrchové vody). Například pro stanovení kyselinové kapacity výluhů z popílků se doporučuje hodnota pH 7,5 (ANC_{7,5}) [1] a pro odhad využitelné tlumivé kapacity kalové vody z anaerobních reaktorů hodnota pH 5,75 (ANC_{5,75}) [24]. Tyto hodnoty pH se uvádějí jako index u příslušné zkratky.
3. Přednost uvádění hodnot pH jako index u zkratky má výhodu v tom, že není zapotřebí pro jednotlivé neutralizační kapacity vymýšlet samostatné názvy (které nebývají mezinárodně shodné), protože *pro jednoznačnou interpretaci výsledků je zásadní hodnota pH, do které se titrace provádí*. Například dřívější název „celková acidita“ není totožný s anglických ekvivalentem „total acidity“, protože jsou definovány pro různé oblasti titrační křivky uhlíčitanového systému.
4. Formální poznámka: Někdy bývá kritizována délka názvů neutralizačních kapacit. Jak již bylo uvedeno v bodě 1) přívlastek „neutralizační“ lze vynechat a hovořit jen o kyselinové nebo zásadové kapacitě. Hlavním argumentem jsou však zkratky KNK(ANC), resp. ZNK(BNC), které tuto námitku řeší. Například místo slovního vyjádření „kyselinová kapacita do pH 4,5“ se použije zkratka KNK_{4,5} (ANC_{4,5}), která je na počet slabik o jednu kratší, než název „celková alkalita“. Lze proto doporučit jak v písemné, tak i ústní formě používat výhradně uvedené zkratky, stejně jako je tomu u CHSK či BSK₅.

ZÁVĚR

V referátu je pojednáno o vývoji terminologie neutralizačních kapacit v mezinárodním kontextu. Ukazuje se, že termíny kyselinová a zásadová kapacita se stále více používají v odborné literatuře pro své nesporné přednosti a to nejenom v hydroanalytice, ale i v chemii odpadů, výluhů z odpadů a skládek, v hydrogeochemii, medicíně aj. Lze doporučit aplikaci anglických zkratk ANC pro KNK a BNC pro ZNK, což je v souladu s požadavky Českého normalizačního institutu. Ukazuje se, že zavedení termínu neutralizační kapacita do české terminologie má své oprávnění a odpovídá celkovému trendu. NAZÝVEJME ANALYTICKÁ STANOVENÍ PŘÍMÝMI NÁZVY A NEVYMÝŠLEJME SI RŮZNÁ NEJASNÁ SYNONYMA.

LITERATURA

- [1] Johnson C.A. a kol.: Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.* 29, 142 (1995).
- [2] Stegemann J.A., Cote P.L.: Test methods for solidified waste evaluation. Method 11. Acid neutralizing capacity. Environment Canada. Wastewater technology centre. Burlington, Ontario, Canada (1991).
- [3] Nederlands Normalisatie-instituut (NEN). CEN/TC 292 N 760 Characterization of waste – Leaching behaviour test – Acid and base neutralizing capacity test (2004).
- [4] ČSN P ENV 12920 Charakterizace odpadů – Metodologie pro stanovení vyluhovacích schopností odpadů za speciálních podmínek.
- [5] Yager D.B. a kol.: Net acid production, acid neutralization capacity, and associated geophysical, mineralogical, and geochemical characteristics of river watershed rocks. Report 2005-1433. USGS, Denver 2005.
- [6] Miederer S.E. a kol.: Acid neutralization and bile acid binding capacity of hydrotalcite compared with other antacids. *Chinese Journal of Digestive Diseases* 4, 140 (2003).
- [7] Helm J.F. a kol.: Acid neutralizing capacity of human saliva. *Gastroenterology* 83, 69 (1982).
- [8] Kapp H.: Zur Interpretation der Säurekapazität des Abwassers. *Gas und. Wasserfach* 124, 127 (1983).
- [9] Sullivan T.J. a kol.: Influence of aqueous aluminium and organic acids on measurement of ANC in surface waters. *Nature* 338, 408 (1989).
- [10] Brakke D.F., Loranger T.J.: Acid neutralizing capacity of lakes in the north cascades area of Washington state. *Water, Air, and Soil Pollution* 30, 1045 (1986).
- [11] Reuss J.O., Christophersen N., Seip H.M.: A critique of models for freshwater and soil acidification. *Water, Air Soil Pollut.* 30, 909 (1986).
- [12] Neal C. a kol.: Acid neutralization capacity measurements in surface and ground waters in the Upper River Severn, Plynlimon. *Hydrology and Earth System Science* 3, 687 (1997).
- [13] Lien L. a kol.: A critical limit for acid neutralization capacity in Norwegian surface waters. *The Science of the Total Environment* 177, 173 (1996).
- [14] Pitter P.: *Hydrochemie*. Vyd. 1. SNTL, Praha (1981).
- [15] Stumm W., Morgan J.J.: *Aquatic Chemistry*. Vyd. 2. Wiley, New York (1981).
- [16] Rounds S.A., Wilde F.D.: Alkalinity and acid neutralizing capacity. In: *Techniques and water resources investigations*. Book 8. Chapter 6.6. U.S. Geological Survey (2001).
- [17] Williams M., Seibold C.: Acid neutralizing capacity. Gran titration. Kiowa environmental chemistry laboratory. University of Colorado. Boulder (2006).
- [18] Kopáček J. a kol.: Water chemistry of surface tributaries to the acidified mountain lakes in the Bohemian forest. *Silva Gabreta* 2, 175 (1998).
- [19] Kopáček J. a kol.: Chemical composition of the Tatra Mountain lakes. Recovery from acidification. *Biologia (Bratislava)*, 61 (Suppl. 18), S21 (2006).
- [20] Pitter P.: Teorie a aplikace neutralizační kapacity v hydrochemii. *Vodní hospodářství* 32B, 155 (1982).
- [21] Pitter P.: Vztah mezi neutralizační kapacitou, alkalitou a aciditou. *Sborník Hydrochémiá* 82, 145 (1982).
- [22] Pitter P.: Koncepce neutralizačních kapacit v hydrochemii a technologii vody. *Chem. Listy* 93, 509 (1999).
- [23] APHA, AWWA, WEF: Standard methods for the examination of water and wastewater. Vyd. 20 a 21. Washington 2000 a 2005.
- [24] Jenkins S.R., Morgan J.M., Sawyer C.L.: Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. *J. Water Pollut. Control Fed.* 55, 448 (1983).

STANOVENÍ KNK V ACIDIFIKOVANÝCH VODÁCH

Hana Kujalová, Barbora Chovancová (roz. Zimová), Vladimír Sýkora

*Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
hana.kujalova@vscht.cz*

KLÍČOVÁ SLOVA

kyselinová neutralizační kapacita, Granova titrace, titrační exponent

1. ÚVOD

Pojem kyselinová neutralizační kapacita (KNK) znamená schopnost vody vázat ionty H^+ a stanovuje se neutralizační titrací odměrným roztokem silné jednosytné kyseliny do příslušné hodnoty pH (tzv. titrační exponent). Bod ekvivalence lze indikovat vizuálně pomocí vhodného acidobazického indikátoru, nebo potenciometricky.

Při stanovení $KNK_{4,5}$ přecházejí uhličitany přítomné ve vzorku na hydrogenuhličitany. Hodnota titračního exponentu ovšem závisí na koncentraci veškerého CO_2 ve vzorku, a proto nenabývá vždy „předepsané“ hodnoty 4,5, která je dána barevnou změnou indikátoru. Ve vodách postižených acidifikací dochází k vyčerpání tlumivé kapacity dané uhličitanovým systémem, a tím i k poklesu koncentrace veškerého CO_2 . V důsledku toho bývá titrační exponent u acidifikovaných vod odchýlen od předpokládané hodnoty 4,5. Určíme-li bod ekvivalence pomocí acidobazického indikátoru, jsou v těchto případech hodnoty $KNK_{4,5}$ zatíženy chybou a nemohou být podkladem pro správnou bilanci forem CO_2 ve vzorku.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Acidifikace vod

Acidifikace povrchových vod může být způsobena geologickým podložím, vyluhováním huminových látek z rašeliníšť, kyselými srážkami nebo některými specifickými procesy (např. hydrolyza iontů kovů, nitrifikace, aerobní či anaerobní biologický rozklad, vylučování uhličitanů aj.) [1]. Projevuje se snížením hodnot pH a $KNK_{4,5}$, vizuálně též zvýšenou průhledností vody [1].

Hodnota pH přírodních vod se obvykle pohybuje v rozmezí od 4,5 do 9,5 a je dána především uhličitanovou rovnováhou, ale svůj vliv mohou uplatňovat i jiné tlumivé systémy, např. amoniakální dusík, fosforečnany, křemičitany, boritany, huminové látky, snadno hydrolyzovatelné kationty (zejména Al^{3+} a Fe^{3+}), aj. [1, 2]. Pokles pH pod 4,5 bývá způsoben přítomností organických či anorganických kyselin [1]. Srážkové vody z čistých oblastí mívají hodnotu pH mezi 5 a 6, avšak v důsledku znečištění atmosféry oxidy dusíku a síry může pH klesnout až na 3 [1].

K zeslabení účinků kyselých dešťů přispívají slabé kyseliny přítomné ve vodách, které tlumí pokles pH: hydroxokomplexy hliníku a dalších amfoterních kovů, huminové kyseliny, fulvokyseliny aj. [3].

2.1 Princip stanovení KNK

Při stanovení KNK se vzorek titruje odměrným roztokem kyseliny do předepsané hodnoty pH (zpravidla 4,5 nebo 8,3), která odpovídá příslušnému bodu ekvivalence uhličitanového systému. Při titraci do prvního bodu ekvivalence (Y) dochází k neutralizaci iontů OH^- (jsou-li přítomny) a k přeměně uhličitanů na hydrogenuhličitany. Při titraci do druhého bodu ekvivalence (X) jsou hydrogenuhličitany převedeny na volný CO_2 . Hodnota pH vzorku se obvykle předpokládá v rozmezí 4,5 až 8,3, a proto se většinou stanovuje pouze $KNK_{4,5}$ (je-li $pH < 8,3$, nelze stanovit $KNK_{8,3}$). Rovněž v tomto textu již $KNK_{8,3}$ není dále věnována pozornost.

Hodnoty pH odpovídající bodům ekvivalence ovšem nejsou konstantní, závisí na koncentraci veškerého CO_2 [1, 2] a také na iontové síle [2]. Proto bodu ekvivalence X (resp. Y) nemusí vždy přesně odpovídat hodnota pH 4,5 (resp. 8,3), která je dána používaným acidobazickým indikátorem. Určitý rozdíl mezi bodem ekvivalence skutečným a předpokládaným (určeným dle pH) je příčinou zkreslené bilance forem výskytu CO_2 . Dalším zdrojem nepřesnosti může být vliv jiných tlumivých systémů než uhličitanového [2]. Při stanovení KNK reagují s ionty H^+ všechny anionty slabých kyselin ve vodě přítomné, jejichž disociační konstanta $pK_a \geq 4$ [4]. Uvedené problémy se však vztahují pouze k bilanci CO_2 a nemají vliv na správnost stanovení $KNK_{4,5}$.

Bod ekvivalence (resp. konec titrace) lze indikovat buď vizuálně pomocí vhodného acidobazického indikátoru, nebo potenciometricky. Jako indikátor se používá methyloranž, methylčerven nebo tzv. směsný indikátor, který obsahuje methylčerven a bromkresolovou zeleň. Norma [2] doporučuje používat výhradně směsný indikátor (0,2 g bromkresolové zeleně a 0,015 g methylčervene ve 100 ml ethanolu).

Ve vodách s vyšší hodnotou titračního exponentu je vhodné stanovovat $\text{KNK}_{5,4}$ (tzv. uhličitánová KNK), aby se omezil vliv jiných akceptorů H^+ než uhličitánového systému [5]. Titrace se provádí za současného odstraňování CO_2 ze vzorku, a to probubláváním dusíkem nebo vzduchem, který byl předem zbaven CO_2 v adsorpční trubici naplněné např. natronovým vápnem a vyčištěn v promývačce s destilovanou vodou [5]. V tomto případě se používá směsný indikátor jako při stanovení $\text{KNK}_{4,5}$, ale s jiným poměrem složek (0,04 g bromkresolové zeleně a 0,015 g methylčerveně do 100 ml ethanolu) [5].

Určitou kombinaci stanovení $\text{KNK}_{4,5}$ a $\text{KNK}_{5,4}$ představuje metoda popsaná v lit. [6], podle níž se probublávání vzorku vzduchem aplikuje alespoň ke konci titrace. Účelem je odstranění případného plynného CO_2 , aby přeměna uhličitánů a hydrogenuhličitánů na volný CO_2 nebyla inhibována přesycením vzorku plynným CO_2 [6]. Podle tohoto postupu se navíc spotřeba titračního činidla nekoriguje slepým stanovením, ovšem v dalších aspektech již metodika odpovídá normě [2], včetně složení směsného indikátoru.

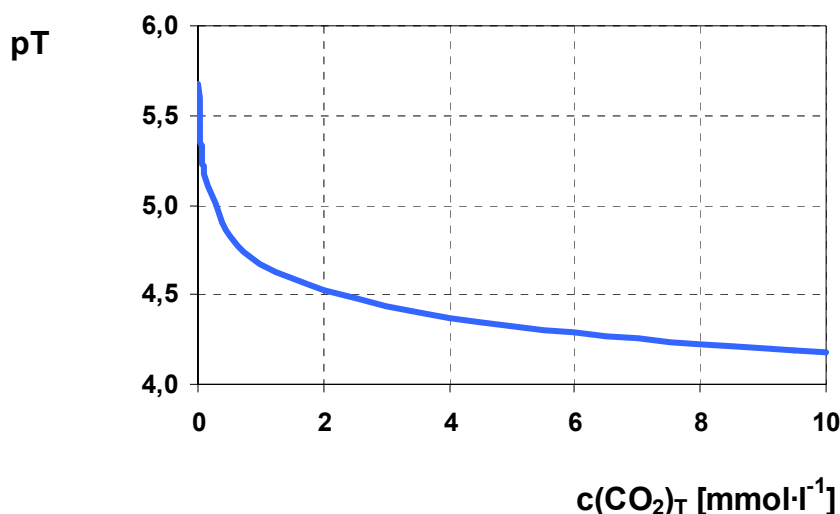
Při stanovení KNK s vizuální indikací bodu ekvivalence uplatňuje rušivý vliv výraznější zbarvení nebo zákal vzorku, což lze eliminovat pomocí aktivního uhlí nebo filtrací (případně kombinací obou způsobů), a dále volný chlor, který je třeba odstranit ekvivalentním množstvím thiosíranu sodného, aby nerozkládal indikátor [6]. Potenciometrická titrace je k rušivým vlivům méně náchylná [2].

2.2 Titrační exponent

Hodnota pH odpovídající bodu ekvivalence, tj. titrační exponent (pT) závisí především na koncentraci veškerého CO_2 [1]. Z protonové bilance pro bod ekvivalence X, kdy dojde k vytitrování HCO_3^- , a z rovnice pro první disociační konstantu kyseliny uhličitě K_1 lze odvodit [1] následující vztah:

$$pT = -0,5 \cdot [\log K_1 + \log c(\text{CO}_2)_T]$$

Graficky je tato závislost znázorněna (pro teplotu 25 °C) na obr. 1. Uzančně udávaná hodnota titračního exponentu 4,5 odpovídá koncentraci veškerého CO_2 kolem 2 mmol·l⁻¹; se snižující se koncentrací veškerého CO_2 hodnota titračního exponentu roste (viz obr. 1). V případě acidifikovaných vod obvykle titrační exponent nabývá hodnot 5,0 až 5,3 a KNK nepřesahuje hodnotu 200 μmol·l⁻¹ [4].



Obr. 1: Závislost titračního exponentu na koncentraci veškerého CO_2 při teplotě 25 °C

2.3 Potenciometrická titrace

Při potenciometrickém stanovení KNK existují 3 základní možnosti vyhodnocení:

- zjišťuje se spotřeba titračního činidla právě do dosažení požadované hodnoty pH, např. pro $\text{KNK}_{4,5}$ pH (4,5 ± 0,05) [2];
- sestrojuje se titrační křivka (tzn. závislost pH či E na objemu titračního činidla V) a bod ekvivalence se určuje podle maximální směrnice (tj. inflexního bodu) titrační křivky [7];
- vynáší se diferenciální titrační křivka (tzn. závislost ΔpH nebo ΔE na ΔV), bod ekvivalence odpovídá jejímu maximu [7].

Všechny výše uvedené metody mají určité nevýhody a v některých případech je nelze použít. Problém nastává např. při titraci slabých kyselin nebo tehdy, není-li titrační křivka symetrická [7, 8]. Potíže s určením bodu

ekvivalence lze obvykle překonat různými matematickými úpravami závislosti pH (nebo ΔpH) na V (nebo ΔV), nebo vynášením $\Delta V/\Delta\text{pH}$ („*inverted peak curve*“) [8]. Některé titrační křivky lze takto transformovat na dvě větve, z nichž alespoň jednu lze považovat za lineární a jejichž průsečík odpovídá bodu ekvivalence; často je však odečet bodu ekvivalence zatížen velkou nejistotou [7, 8].

V roce 1950 poprvé publikoval Gunnar Gran metodu (později označovanou „Gran I“), jejíž podstatou je vynášení závislosti $(\Delta V/\Delta\text{pH})/V$ na V pro oblast před bodem ekvivalence resp. $(\Delta V/\Delta\text{pH})/(V_0+V)$ na V pro oblast za bodem ekvivalence a proložení takto získaných bodů přímkou [9]. Princip metody je aplikovatelný na titrace neutralizační, srážecí, komplexometrické i oxidačně-redukční; odvození vztahů potřebných pro výpočty při jednotlivých titracích lze nalézt v lit. [9].

V roce 1952 pan Gran představil novou modifikaci této metody („Gran II“) [7], která se používá i v současné době jako „Granova acidobazická titrace“ nebo „Granova metoda“ při titracích různého typu. Konkrétní tvar závislosti, která se vynáší proti objemu titračního činidla ($V_0 + V$), závisí na typu titrace, avšak vždy se jedná o součin dvou členů: $f(V) \cdot 10^{g_1(\text{pH})}$ pro oblast před bodem ekvivalence a $f(V) \cdot 10^{g_2(\text{pH})}$ pro oblast za bodem ekvivalence; ve funkci g může místo pH figurovat oxidačně-redukční potenciál [7]. Podstatně méně známé jsou další modifikace uvedené metody lišící se matematickými úpravami (Hofstee, Pehrsson, Johansson aj.).

2.4 Granova metoda

Granova acidobazická titrace je založena na transformaci titrační křivky v určitých oblastech na dvě lineární závislosti [4, 7]:

$$F_1 = (V + V_0) \cdot 10^{-\text{pH}} ; \quad F_2 = (V + V_0) \cdot 10^{\text{pH}-14},$$

kde je

V	...	spotřeba titračního činidla [ml]
V_0	...	výchozí objem vzorku [ml].

V případě, že se titruje zásadou, odpovídá větev F_1 části titrační křivky před bodem ekvivalence a analogicky F_2 za bodem ekvivalence [3]. Postup odvození uvedených rovnic lze nalézt v lit. [4]. Vzhledem k tomu, že rovnice obsahují exponenciální člen, nemohou funkce F_1 , F_2 nabýt nulové hodnoty, a proto nemohou protnout osu x - pouze se k ní asymptoticky blíží. Odchylna od lineární závislosti funkcí F_1 a F_2 na V se však projevuje jen v těsném okolí bodu ekvivalence [4]. Poloha bodu ekvivalence se určuje s využitím přímkových částí funkcí F_1 a F_2 ; experimentálně získané body se zpracovávají regresními metodami. V některých případech není závislost Granovy funkce na spotřebě titračního činidla lineární, avšak obvykle ji lze linearizovat vhodnými matematickými úpravami nebo aplikovat nelineární regresi [8].

2.4.1 Stanovení KNK

Při stanovení KNK Granovou metodou se používá jen jedna větev Granovy funkce, a to odpovídající situaci před bodem ekvivalence [4]:

$$F = (V + V_0) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

Spotřeba titračního činidla do bodu ekvivalence se určí z průsečíku extrapolované funkce F a osy x . Pro extrapolaci se jeví nejvhodnější interval pH 4,2 až pH 3,5 [4]. Při vyšších hodnotách pH se totiž začíná uplatňovat asymptotický charakter funkce a při nižších hodnotách neidealita roztoku [4].

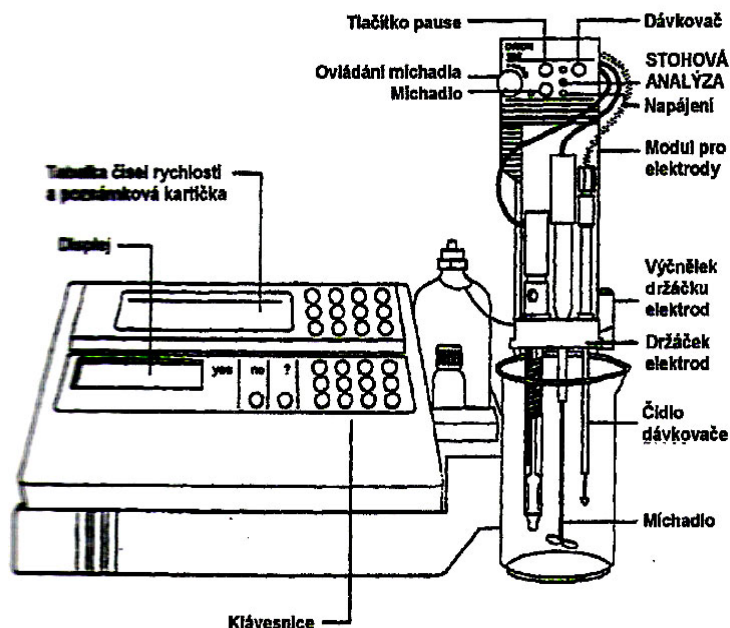
2.4.2 Rozlišení slabých a silných kyselin

Granovu titraci lze použít pro stanovení koncentrace slabých kyselin, jejichž disociační konstanta $\text{pK}_a > 4$ [3], a samozřejmě i pro stanovení celkové koncentrace kyselin ve vzorku.

Při titraci zásadou vytne větev Granovy funkce F_1 na ose x objem titračního činidla odpovídající koncentraci H^+ pouze silné kyseliny, zatímco F_2 silných i slabých kyselin přítomných ve vzorku [3]. Vzdálenost mezi oběma průsečíky na ose x tedy odpovídá spotřebě na H^+ slabých kyselin. Nejsou-li slabé kyseliny ve vzorku přítomny, přímkou se protnou v jednom bodě [3].

2.4.3 Instrumentace

Vzhledem k nutnosti zaznamenávat dostatečně rychle a přesně závislost pH na spotřebě titračního činidla, používá se pro Granovu titraci automatický titrátor s výstupem na PC. Použít lze např. titrátor Orion 960, jehož schéma je znázorněno na obr. 2. Automatický titrátor disponuje několika technikami pro různé způsoby vyhodnocení titrační křivky.



Obr. 2: Schéma automatického titrátoru Orion, model 960. (Převzato z [10].)

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Metodika

Hodnoty KNK byly stanovovány paralelně titrací s vizuální indikací a Granovou metodou na souboru vzorků vod srážkových a povrchových, a to z jezer, potoků a rašelinišť. Publikovány jsou v tomto článku výsledky pouze vybraných vzorků (reprezentativní část).

3.1.1 Analyzované vzorky

Přehled vzorků včetně data a místa odběru uvádí tab. I. Vzorky byly odebírány do PET lahví, uchovávány bez konzervace v chladničce a zpravidla do dvou dnů zpracovány. Srážkové vody byly zachyceny pomocí srážkoměrů a poskytl je Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka v Praze. Před analýzou byly všechny vzorky kromě č. 6 a 7 filtrovány přes filtr ze skleněných vláken. Rašeliništní vody byly zbarveny různými odstíny hnědé až hnědočervené, ostatní vzorky byly bezbarvé. Všechny vzorky byly charakterizovány pomocí následujících ukazatelů: pH, konduktivita, NPOC, TOC, IC a CHSK.

3.1.2 Pracovní postupy

Při stanovení $KNK_{4,5}$ byl dodržen postup dle lit. [6] bez jakýchkoliv odchylek, k indikaci konce titrace byl používán směsný indikátor. Stanovení KNK_x na automatickém titrátoru Orion 960 bylo prováděno v souladu s manuálem [10], podrobný postup včetně popisu obsluhy přístroje lze nalézt v [11].

Hodnoty pH a konduktivity vzorků byly měřeny na přístrojích WTW inoLab pH Level 2 a inoLab Cond Level 2. Koncentrace organického i anorganického uhlíku byla stanovována na analyzátoru Shimadzu TOC- V_{CPH} . Hodnoty CHSK byly stanovovány semimikrometodou dle [12].

3.2 Výsledky a diskuse

Charakterizaci vzorků pomocí hodnot pH, konduktivity, NPOC a CHSK lze nalézt v tab. II, kde jsou současně uvedeny i stanovené KNK oběma metodami a hodnota titračního exponentu (pT) vyhodnocená titrátořem. Stanovení KNK bylo u každého vzorku prováděno třikrát a publikovány jsou vždy průměrné hodnoty. V případech, kdy byla potřeba titračního činidla při vizuální indikaci nulová nebo Granovou metodou dokonce záporná, je KNK uváděna nulová. Příklad titrační křivky a Granovy funkce F s vyznačenou lineární částí včetně rovnice této přímky, která byla získána lineární regresí, je znázorněn na obr. 3, a to pro vzorek č. 4. Vizuální indikace bodu ekvivalence byla poměrně obtížná u hnědě zbarvených rašeliništních vod.

Tab. I: Přehled analyzovaných vzorků

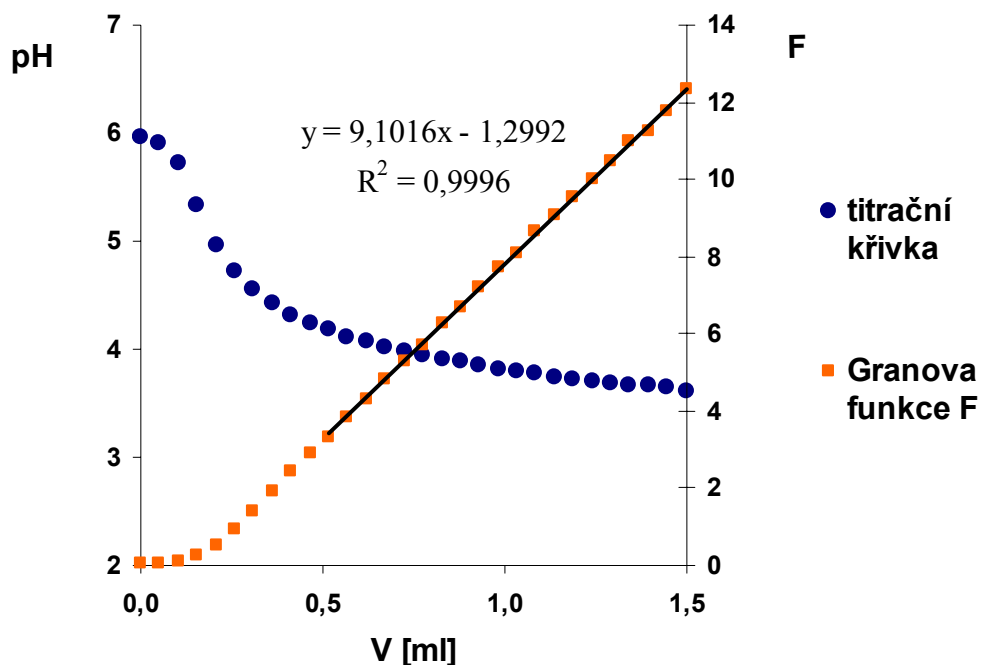
číslo vzorku	typ vzorku	lokalita	datum odběru
1	srážková voda	Kostelec (okres Hodonín)	březen 2007
2		Rýchory (okres Trutnov)	leden 2007
3		Hřiběcí (okres Pelhřimov)	leden 2007
4		Podbaba (Praha 6)	leden 2007
5	povrchová voda potoční	Kostelec (okres Hodonín)	březen 2007
6	povrchová voda jezerní	Oldevatnet (Norsko, NP Jostedalsgreen)	březen 2007
7		Stynevattnet (Norsko, NP Jostedalsgreen)	březen 2007
8	povrchová voda rašeliništní	Lenora (okres Prachatice)	říjen 2006
9		Červená Blata (okres České Budějovice)	únor 2007
10		Březina (okres Prachatice)	únor 2007
11		Chalupská slat' (okres Prachatice)	březen 2007
12		Černohorské rašeliniště (okres Trutnov)	duben 2007

Tab. II: Naměřené hodnoty

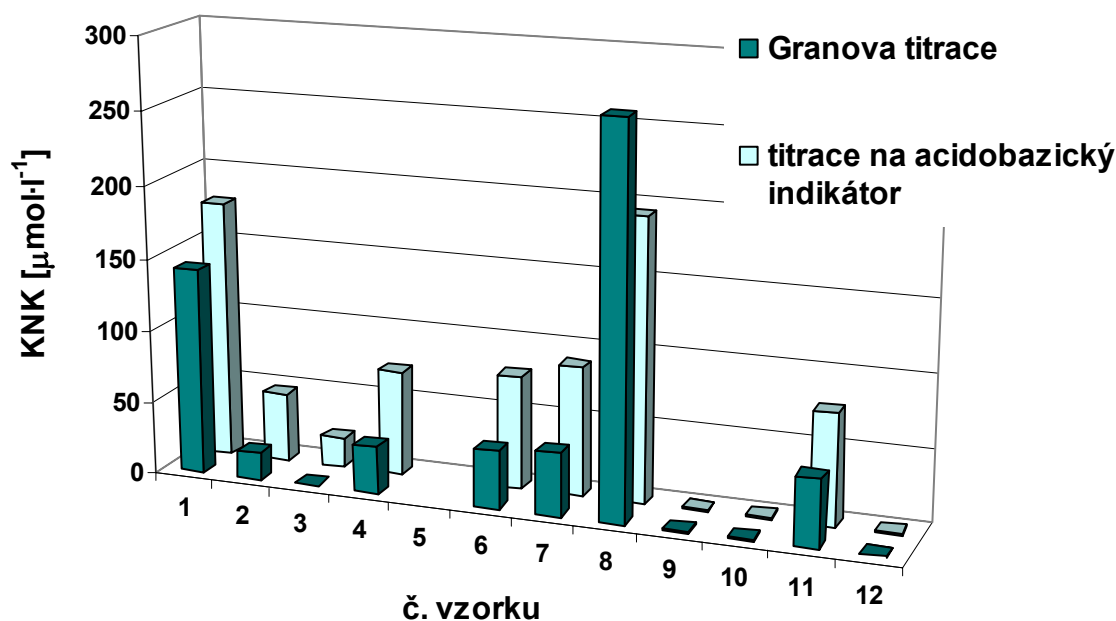
číslo vzorku	pH	κ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	NPOC [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHSK [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	$\text{KNK}_{4,5}$ [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	KNK_x [$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	pT
1	6,6	45	3	< 50	178	142	5,2
2	6,1	12	1	< 50	47,6	18,9	5,6
3	4,8	15	5	< 50	20,9	0	-
4	6,0	30	3	< 50	71,9	32,9	5,3
5	7,8	1063	8	< 50	7810	8520	4,6
6	5,3	19	2	< 50	77,8	40,3	5,0
7	5,9	23	1	< 50	88,9	43,8	5,3
8	5,2	58	110	260	194	267	4,6
9	3,4	183	154	400	0	0	-
10	3,9	73	61	170	0	0	-
11	5,3	28	26	< 50	76,7	46,8	4,8
12	4,0	70	16	< 50	0	0	-

Titrační exponent, zjištěný automatickým titrátorem, se u diskutovaného souboru vzorků pohybuje v rozmezí 4,6 až 5,6. Výjimku představují vzorky č. 3, 9, 10 a 12, jejichž titrační exponent nelze určit (lépe řečeno žádný není) vzhledem k nízkým hodnotám pH, ze kterých lze usuzovat na volný CO_2 jako převládající formu výskytu a nulové nebo zcela zanedbatelné koncentrace HCO_3^- . Proto je hodnota KNK_x těchto vzorků nulová. Hodnota $\text{KNK}_{4,5}$ vychází nulová jen tehdy, je-li $\text{pH} \leq 4,5$ (vzorky č. 9, 10 a 12).

Hodnoty $\text{KNK}_{4,5}$ stanovené titrací na směsný indikátor a hodnoty KNK_x získané Granovou titrací lze graficky porovnat na obr. 4. Na uvedeném souboru vzorků je demonstrováno, že pokud mají hodnoty KNK_x sloužit k bilanci CO_2 ve vzorku, pak je KNK_x stanovená na acidobazický indikátor zpravidla nadhodnocena, tzn. zatížena pozitivní chybou. Tato chyba kolísá v širokém rozmezí cca od 10 % do 100 % (nejčastěji však mezi 40 % a 60 %). V grafu na obr. 4 je záměrně vynechán vzorek č. 5, protože jeho KNK je oproti ostatním řádově vyšší. Tento vzorek evidentně není postižen acidifikací ($\text{pH} = 7,8$) a s tím koresponduje jednak relativně vysoká hodnota KNK , jednak „neposunutý“ titrační exponent (viz tab. II).



Obr. 3: Příklad titrační křivky a Granovy funkce (vzorek č. 4)



Obr. 4: Porovnání KNK stanovených titrací na směsný indikátor versus Granovou titrací

4. ZÁVĚR

V případě acidifikovaných vod je hodnota KNK stanovená titrací na acidobazický indikátor zatížena pozitivní chybou. Příčina spočívá v posunu titračního exponentu nad interval barevné změny indikátoru (pT 4,6 až 5,6 v závislosti na koncentraci veškerého CO₂ a aniontů slabých kyselin). Pro správnou bilanci forem výskytu CO₂ lze doporučit stanovení KNK Granovou metodou. Jedná se o elegantní způsob vyhodnocení titrační křivky, při němž není nutné znát body v těsné blízkosti ekvivalence a který umožňuje přesně stanovit i velmi nízké hodnoty KNK. Nevýhodou je nutnost pořízení automatického titrátoru.

POZNÁMKA

Vypracováno v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR č. MSM 6046137308.

SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

- [1] Pitter P.: Hydrochemie. VŠCHT Praha, 1999.
- [2] ČSN EN ISO 9963-1 Jakost vod – Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK) – Část 1: Stanovení KNK_{4,5} a KNK_{8,3}. Český normalizační institut, 1996.
- [3] Hruška J., Rieger J.: Stanovení slabých organických kyselin metodou Granovy acidobazické titrace. Vodní hospodářství 7, 204 – 206, (1992).
- [4] Hruška J.: Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (celkové alkality) přírodních vod metodou Granovy acidobazické titrace. Vodní hospodářství 3, 111 – 114, (1991).
- [5] ČSN EN ISO 9963-2 Jakost vod – Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK) – Část 2: Stanovení uhličitánové KNK (KNK_{5,4}). Český normalizační institut, 1996.
- [6] Schejbal P.: Neutralizační kapacity. 2.10. In: Horáková a kol.: Analytika vody. 82 – 85. VŠCHT Praha, 2003.
- [7] Gran G.: Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. The Analyst 77, 661 – 671, (1952).
- [8] Gran G.: Equivalence volumes in potentiometric titrations. Analytica Chimica Acta 206, 111 – 123, (1988).
- [9] Gran G.: Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. Acta Chemica Scandinavica 4, 559 – 577, (1950).
- [10] Automatický titrátor Orion, model 960. Návod k obsluze. Překlad firmy Thermo, Electron Corporation.
- [11] Zimová B.: Stanovení neutralizačních kapacit Granovou titrací. Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2007.
- [12] Sýkora V.: Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem draselným (CHSK_{Cr}), „semimikrometoda“. 5.2.3. In: Horáková a kol.: Analytika vody. 82 – 85. VŠCHT Praha, 2003.

ABSTRAKT

Předložená práce se zabývá titračním stanovením KNK s vizuální a potenciometrickou indikací bodu ekvivalence. Pozornost je zaměřena na posun titračního exponentu v důsledku nízké koncentrace veškerého CO₂ v acidifikovaných vodách. Na souboru vzorků srážkové a povrchové vody, postižených acidifikací, je předvedena Granova metoda vyhodnocení titrační křivky a jsou diskutovány její přednosti oproti klasické titraci na acidobazický indikátor.

BROMIČNANY V REÁLNÝCH VZORCÍCH VOD

Hana Tomešová, Lenka Outratová

*Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Laboratoř kontroly a distribuce vody, Dykova 3, Praha 10
hana.tomesova@pvk.cz, lenka.outratova@pvk.cz*

Příspěvek navazuje na minulé sdělení na konferenci Hydroanalytika, kde jsme představili metodu stanovení bromičnanů s postkolonovou derivatizací jako nový postup. Při ověřování metody jsme zjistili, že v různých šaržích NaClO (chlornan sodný, dále jen chlornan) se vyskytuje složka, která v záznamu chromatografu vykazuje pík v retenčním čase jako bromičnanový aniont. Následně jsme si ověřili, že se jedná skutečně o bromičnanový ion – nečistota v některých šaržích chlornanu. Touto skutečností jsme se jako provozovatelé vodovodu byli nuceni blíže zajímat, a to zejména po vydání Vyhlášky č. 409/2005 Sb., o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody. V této vyhlášce je dán požadavek na čistotu chlornanu, který se používá k desinfekci vody. Obsah bromičnanů nesmí přesáhnout 30 mg/kg chlornanu.

Stanovení bromičnanů se provádí na základě požadavků definovaných Vyhláškami MZdr. 252/2004 Sb. ve znění 187/2005 Sb. a 275/2004 Sb., které stanovují hygienické limity ukazatelů kvality pitné vody. Hygienický limit (nejvyšší mezní hodnota, NMH) pro bromičnany je do roku 2008 v pitné vodě 25 µg/l, pro balenou vodu 3 µg/l, od roku 2008 bude pro pitnou vodu hygienický limit 10 µg/l.

Pro stanovení bromičnanů se používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). Bromičnany se analyzují spolu s dalšími anionty – fluoridy, chloridy, dusitany, dusičnany, sírany – podle norem ČSN EN ISO 10304-1, ČSN EN ISO 15061, EPA 300.1, EPA 317.

PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Bromičnany se stanovují na iontovém chromatografu ICS-1500 firmy Dionex s využitím aplikace č. 136 firmy Dionex, tj. s možností potvrzení obsahu bromičnanů po postkolonové derivatizaci a VIS detekci.

Na obrázku 1 je fotografie naší sestavy: uprostřed autosampler, vpravo iontový chromatograf, vlevo zařízení pro postkolonovou derivatizaci s VIS detekcí, na obrázku 2 je vlevo iontový chromatograf, vpravo PC s tiskárnou.



Obr. 1 a 2: Fotografie používané sestavy

PRACOVNÍ PODMÍNKY IONTOVÉHO CHROMATOGRAFU DIONEX ICS-1500

Předkolona (guard kolona): IonPac AG9-HC (50×4 mm)

Analytická kolona: IonPac AS9-HC (250×4mm)

Chemický mikromembránový supresor AMMS III

Typ detekce: vodivostní detektor (ECD)

Dávkovací smyčka, množství nastříkovaného vzorku: 200 µl

Autosampler

Eluční činidlo: směsný roztok Na₂CO₃ o koncentraci 8 mmol/l a NaOH o koncentraci 1,5 mmol/l

Průtok mobilní fáze: 1 ml/min

Zdroj vodíkových iontů pro supresor: H₂SO₄ o koncentraci 25 mmol/l, průtok supresorem 1,5 ml/min

Základní linie ECD: 24-30 µS

Šum vodivostního detektoru 0,1 – 1 nS

Tlak: 1500 – 2000 psi

Teplota v koloně: 30 °C

Teplota vodivostní cely: 35 °C

Doba analýzy: 31 min

Inertní atmosféra: Helium

PRACOVNÍ PODMÍNKY PRO POSTKOLONOVOU DERIVATIZACI:

Pneumatické dávkovací zařízení postkolonového činidla

Vysokotlaká pumpa pro dávkování postkolonového činidla

Typ detekce: na UV/VIS absorbance při 450 nm (W-lampa)

Postkolonové činidlo: směs ortho-dianisidinu v methanolu a bromidu draselného v kyselině dusičné

Průtok postkolonového činidla: 0,7 ml/min

Teplota topení (teplota postkolonové reakce): 60 °C

Inertní atmosféra: Helium

STANOVENÍ BROMIČNANŮ V REÁLNÝCH VZORCÍCH VOD

Při stanovení bromičnanů se projevují výrazné rušivé vlivy u některých matric. Kombinace iontové chromatografie s vodivostní detekcí a postkolonové derivatizace s VIS detekcí je ideální v případě nejasností ohledně identifikování přítomnosti bromičnanů na EC detektoru. Pokud koncentrace bromičnanů stanovená na EC detektoru není potvrzena na VIS detektoru, je uváděn výsledek z VIS detektoru. V případě dalších nejasností se používá k potvrzení výsledků metoda standardního přídávku, popř. ředění vzorků.

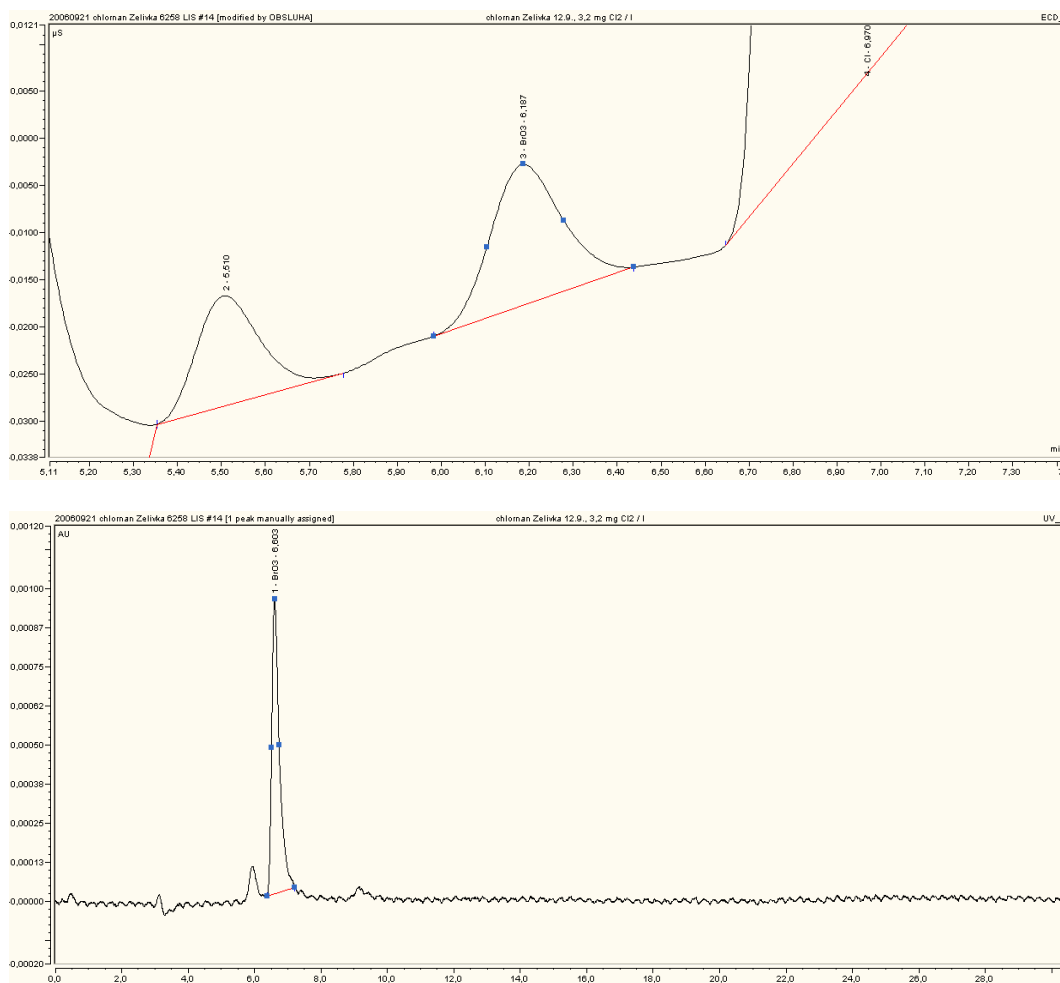
Rušivý vliv uhličitánů v některých analyzovaných vzorcích se podařilo při detekci na vodivostním detektoru potlačit přidávkou hydroxidu sodného do mobilní fáze.

Bromičnany nejčastěji vznikají jako vedlejší produkt ozonizace, pokud jsou ve vodě přítomny bromidové ionty. Jsou též přítomny v chlornanu sodném jako nežádoucí příměs a mohou být do vody vnášeny přímo při dezinfekci pitné vody dávkováním chlornanu. Proto byla věnována pozornost analýzám vzorků vody, do které byl dávkován chlornan a také různým šaržím chlornanu.

Chlornan sodný, sodium hypochlorite solution, NaClO, obsahuje 6 – 14 % aktivního chlóru a používá se k oxidaci a dezinfekci, pro zabezpečení mikrobiologické nezávadnosti vody. Výše zmíněná vyhláška stanovuje maximální povolený obsah volného chlóru ve vodách ošetřených chlorováním 0,30 mg/l. Hygienickými požadavky na výrobky přicházející do přímého styku s vodou se zabývá Vyhláška MZdr. 409/2005 Sb., která stanovuje maximální koncentraci bromičnanů v chlornanu 30 mg/kg výrobku, což po přepočtu na koncentraci bromičnanů v litru je 24 mg/l (hustota chlornanu je 1250 kg/m³).

Nejsme laboratoř vybavená na analýzy chlornanu přímo, a tak jsme vždy simulovali vodu desinfikovanou chlornanem dávkou, která se běžně k dezinfekci pitné vody používá. V laboratoři PVK byly testovány roztoky chlornanu od různých dodavatelů – Penta, Merck, GHC Invest, Spolana. Z výsledků opakovaných měření vyplynulo, že v některých výrobcích je obsah bromičnanů v souladu s Vyhláškou č. 409/2005 Sb. Analyzovali jsme také chlornan s koncentrací bromičnanů významně převyšující povolenou mezní koncentraci, jak ukazují výsledky níže.

Chromatografické záznamy jsou uvedeny v následujících dvou obrázcích, nálezy bromičnanů jsou významné na obou detektorech – vodivostním i VIS detektoru.



Obr 3 a 4: Záznamy z vodivostního a VIS detektoru

POSTUP STANOVENÍ BROMIČNANŮ V CHLORNANU

Při experimentech s chlornanem a stanovením bromičnanů v chlornanu se vycházelo z předpokladu, že chlornan je vždy do pitných vod dávkován v množství odpovídajícím chlоровání vody na maximální hodnotu 0,30 mg/l volného chlóru. Pro stanovení koncentrace volného chlóru se používal náš terénní přístroj od firmy Hach, na kterém se koncentrace chlóru stanoví po předchozí reakci s práškovým činidlem DPD (N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminu).

Testy byly prováděny tak, že po mnohonásobném naředění chlornanu byla na přístroji Hach zjištěna aktuální koncentrace aktivního volného chlóru. Naředěný vzorek byl pak analyzován na iontovém chromatografu a byla zjištěna koncentrace bromičnanů v chlоровaném vzorku. Jako matrice byla zvolena pitná voda nebo demineralizovaná voda. Po prvních zkušenostech s těmito dvěma matricemi, které se chovaly obdobně, byla většina testů následně prováděna již jen s demineralizovanou vodou, kdy hlavním cílem bylo určení koncentrace bromičnanů v chlornanovém koncentrátu. Vzhledem k mnohonásobnému ředění chlornanu je chyba stanovení značná, byla odhadnuta cca na 50 %, a proto byly analýzy opakovány s několika různými ředěními. Vše shrnuje následující tabulka. Je z ní mimo jiné patrné, že obsahy volného chlóru v jednotlivých šaržích chlornanu byly odlišné. Z těchto počátečních podmínek vyplývalo nutné ředění. Část měření (dolní polovina tabulky) byla prováděna s menším ředěním, aby bylo dosaženo vyšší přesnosti stanovení, ale s ohledem na stabilitu analytické kolony.

Tabulka: Obsah volného chlóru a bromičnanů v různých šaržích chlornanu

1	2	3	4	5	6	7	8
Výrobce	Matrice	Poměr ředění (n- krát)	Volný Cl ₂ v ředěném vzorku mg/l	Volný Cl ₂ v koncentrátu chlornanu g/l	Volný Cl ₂ v koncentrátu chlornanu %	BrO ₃ ⁻ v ředěném vzorku mg/l	BrO ₃ ⁻ v koncentrátu chlornanu mg/l
Penta X.2004	DEMI voda	133 333	0,11	15	1,2	0,003	400
	DEMI voda	80 000	0,29	23	1,9	0,005	400
	DEMI voda	44 444	0,49	22	1,7	0,009	400
Penta X.2004	DEMI voda	80 000	0,21	17	1,3	0,0037	296
Penta XII.2004	DEMI voda	100 000	0,26	26	2,1	0,0103	1030
Merck VIII.2005	DEMI voda	1 000 000	0,25	250	20	0	0
Penta VIII.2005	DEMI voda	1 000 000	0,27	270	21,6	0,0015	1500
Penta V.2006	DEMI voda	40 000	3	120	9,6	0,0034	136
GHC Invest 1 IV.2006	DEMI voda	675 676	0,2	135	10,8	0	0
	DEMI voda	446 429	0,29	129	10,4	0	0
	DEMI voda	250 000	0,54	135	10,8	0,0012	300
	pitná voda	675 676	0,2	135	10,8	0	0
	pitná voda	446 429	0,29	129	10,4	0	0
	pitná voda	250 000	0,54	135	10,8	0,0011	275
	DEMI voda	40 000	3,2	128	10,2	0,0027	108
GHC Invest 2 IV.2006	DEMI voda	384 615	0,35	135	10,8	0,0011	423
	DEMI voda	219 298	0,67	147	11,8	0,0013	285
	pitná voda	384 615	0,36	138	11,1	0,0014	538
	pitná voda	227 172	0,66	150	12	0,013	295
	DEMI voda	40 000	3,5	140	11,2	0,0037	148
GHC Invest 3 IV.2006	DEMI voda	500 000	0,29	145	11,6	0	0
	DEMI voda	250 000	0,61	153	12,2	0,0011	275
	pitná voda	500 000	0,29	145	11,6	0	0
	pitná voda	250 000	0,61	153	12,2	0,0013	325
	pitná voda	125 000	1,19	149	11,9	0,0019	238
	DEMI voda	40 000	3,7	148	11,8	0,0037	148
GHC Invest 4 IV.2006	DEMI voda	500 000	0,31	155	12,4	0,001	500
	DEMI voda	250 000	0,6	150	12	0,0011	275
	pitná voda	500 000	0,31	155	12,4	0,001	500
	pitná voda	250 000	0,6	150	12	0,0011	275
	DEMI voda	40 000	3,6	144	11,5	0,0032	128
GHC Invest 5 IV.2006	DEMI voda	500 000	0,29	145	11,6	0	0
	DEMI voda	250 000	0,6	150	12	0,0011	275
	pitná voda	500 000	0,29	145	11,6	0,001	500
	pitná voda	250 000	0,63	158	12,6	0,0014	350
	DEMI voda	40 000	3,7	148	11,8	0,0031	124
Neznámá šarže 1 IV.2006	DEMI voda	500 000	0,26	130	10,4	0,0014	700
	DEMI voda	250 000	0,57	143	11,4	0,0013	325
	DEMI voda	166 667	0,86	143	11,4	0,0022	367
	DEMI voda	41 667	3,6	150	12	0,0042	175
Neznámá šarže 2 IV.2006	DEMI voda	416 667	0,28	117	9,3	0,0035	1458
	DEMI voda	250 000	0,48	120	9,6	0,0046	1150
	DEMI voda	33 333	3,2	107	8,6	0,0249	830
Neznámá šarže 3 IV.2006	DEMI voda	416 667	0,27	113	9	0,0023	958
	DEMI voda	250 000	0,5	125	10	0,0028	700
	DEMI voda	166 667	0,75	125	10	0,0024	400
	DEMI voda	40 000	3	120	9,6	0,0122	488
Spolana VI.2006	DEMI voda	40 000	3,4	136	10,9	0,0011	44
	DEMI voda	20 000	6,85	137	11	0,0018	36
	DEMI voda	8 000	16,6	133	11	0,0039	31
GHC Invest 6 IX.2006	DEMI voda	40 000	3,2	128	10,2	0,0088	352
	DEMI voda	20 000	6,9	138	11	0,0167	334
	DEMI voda	10 000	14,2	142	11,4	0,0335	335

KOMENTÁŘ K VÝSLEDKŮM

Aktuální procentuální obsah chlóru v chlornanu (sloupec 6) je vždy příslušná hodnota koncentrace volného chlóru v koncentrátu chlornanu (sloupec 5) vztažená k hustotě koncentrovaného roztoku chlornanu, výrobci uvádějí hustotu 1250 g/l, obsah volného chlóru 6 – 14 %.

Vzhledem k tomu, že chlornan bylo třeba před analýzami mnohonásobně ředit, je nejistota výsledku vysoká, byla odhadnuta 50 %. Nejistota je významná zejména u výsledků, kdy se koncentrace bromičnanů v ředěných vzorcích (sloupec 7) pohybovaly blízko meze stanovitelnosti. Mez stanovitelnosti bromičnanů v laboratoři PVK je 0,001 mg/l.

Z výsledků vyplývá, že obsah bromičnanů v koncentrátu chlornanu (sloupec 8) je s výjimkou chlornanu ze Spolany a od firmy Merck výrazně vyšší než povoluje Vyhláška MZdr. 409/2005 Sb., která stanovuje hodnotu 30 mg/kg, tj. 24 mg/l. Byly naměřeny koncentrace 100 – 500 mg/l, ale i koncentrace nad 1000 mg/l.

V chlornanu ze Spolany byly změřeny nízké koncentrace 30 – 40 mg/l bromičnanů, v chlornanu od firmy Merck byly nálezy pod mezí stanovitelnosti (stanovení bylo opakováno vícekrát, v tabulce je uveden výsledek jen jedné reprezentativní analýzy). Vzhledem k vysoké ceně chlornanu od firmy Merck se ovšem nepředpokládá jeho použití v technologickém provozu vodárenských zařízení.

DISKUZE

Pro technologickou představu o reálném ředění chlornanu při závěrečné úpravě vody na vodojemech (dochlórování) lze uvést, že ředění 1 : 100 000 odpovídá běžnému dávkování chlornanu v provozech, což znamená přidávek 10 ml chlornanu na m³ vody. Toto dávkování by mělo zajistit chlórování vody odpovídající Vyhlášce MZdr. 252/2004 Sb. ve znění 187/2005 Sb. a 275/2004 Sb.

Z laboratorních zkušeností, které jsou shrnuty v tabulce, vyplývá závěr, že pokud byl chlornan čerstvý a obsahoval více než 10 % volného chlóru, nebylo riziko vnášení bromičnanů do vody spolu s chlornanem kritické v případě, že se použilo ředění 1 : 100 000. V těchto případech by se koncentrace bromičnanů v reálných vzorcích vod pohybovala v rozmezí 0,001 mg/l až 0,005 mg/l. Dá se také říci, že při ředění 1 : 100 000 a koncentraci bromičnanů 100 mg/l v koncentrátu chlornanu by pak v reálném vzorku byla koncentrace bromičnanů 0,001 mg/l.

Problém ovšem nastává v případě, kdy je chlornan již zvětralý a neobsahuje dostatečné množství volného chlóru. Při chlórování na koncentrace volného chlóru definované vyhláškou pak snadno může dojít k výraznému navýšení koncentrace bromičnanů vlivem menšího ředění chlornanu. Je tedy bezpodmínečně nutné uchovávat chlornan v podmínkách definovaných výrobcem (ve tmě a chladu, nádoby nechávat pevně uzavřené, dodržovat dobu expirace) a zároveň je potřeba znát aktuální obsah volného chlóru v chlornanu.

Ze zjištěných měření tedy vyplývá, že námi kontrolované roztoky chlornanu nevyhovovaly Vyhlášce MZdr. 409/2005 Sb. Je potom nutné, aby technolog stanovil výrazně nižší dávku chlornanu pro dezinfekci vody, pokud je si vědom překročení obsahu bromičnanů v chlornanu. Tím se následně kompenzuje „aplikovaná dávka bromičnanů“ do pitné vody. Je vždy na technologovi, aby si koncentraci bromičnanů v dané šarži chlornanu zjistil buď vyžádáním shody od výrobce (dodavatele) nebo analogickou simulací analýzy naředěného vzorku chlornanu, jako tomu bylo v našem případě.

SEZNAM LITERATURY

- Horáková M. a kolektiv: Analytika vody, vydavatelství VŠCHT Praha 2003
- U.S. EPA Method 300.1, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, 1997
- U.S. EPA Method 317.0, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, 2000
- Reference Library, IC, HPLC, CD-ROM firmy Dionex, květen 2004
- Aplikační list firmy Dionex, Application Note 136
- ČSN EN ISO 15061 (75 7410) Jakost vod – Stanovení rozpuštěných bromičnanů – Metoda kapalinové chromatografie iontů, duben 2002
- 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
- Vyhláška Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, č. 252/2004 Sb., částka 82, duben 2004 a její novelizace č. 187/2005 Sb., květen 2005
- Vyhláška Ministerstva zdravotnictví o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy, č. 275/2004 Sb., částka 88, duben 2004

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody, č. 409/2005 Sb., částka 141, září 2005

Tomešová H., Outratová L.: sborník z konference Hydroanalytika 2005, CSLab spol. s r.o. 2005

Kožíšek F., Hygienické minimum pro pracovníky ve vodárenství, SOVAK Praha 2006

RYCHLÁ KOMPLEXNÍ PRVKOVÁ ANALÝZA PITNÝCH VOD S VYUŽITÍM METODY oTOF-ICP-MS

Tomáš Černohorský, Anna Krejčová, Lenka Husáková

*Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Čs. Legii 565, 532 10 Pardubice
tomas.cernohorsky@upce.cz*

Metoda ICP MS spektrometrie patří mezi nejmladší analytické techniky, zároveň ale také mezi metody s dynamickým vývojem a rychlým komerčním uplatněním. V současné době je technika s použitím kvadrupolových hmotnostních analyzátorů již běžnou rutinně používanou metodou, která na jedné straně nabízí vynikající detekční limity, široký dynamický rozsah a multiprvkovou analýzu včetně izotopických aplikací. Analýza pitných vod technikou ICP MS je relativně snadná úloha, zpravidla je komplikována pouze problémy s kontaminacemi (slepými pokusy) a relativně nižší výkonností v případě použití tradičních kvadrupolových analyzátorů, zejména pokud je analýza prováděna plně v soulase s QC/QA jak je definováno např. v metodě US EPA 200.8. Při dodržení požadavků této metody se typická doba analýzy 22 prvků v pitné vodě pohybuje mezi 9 a 12 minutami (v závislosti na konstrukci spektrometru). To je dáno sekvenčním způsobem analýzy u kvadrupolových analyzátorů.

Použití oTOF hmotnostního analyzátoru (Time of Flight analyzátor s ortogonálním urychlováním) přináší nejen výrazné zrychlení analýzy (typická doba analýzy se pohybuje do 1 minuty a není závislá na počtu analyzovaných izotopů), ale celou řadu dalších výhod jako je vyšší rozlišení hmotnostních spekter, velmi přesné měření izotopických poměrů, neomezený počet interních standardů a snadný přepočet pro různé interní standardy i po analýze, snadná detekce řady interferencí a zejména „komplexní“ informace o každém vzorku. Výsledkový soubor vždy obsahuje informaci o všech izotopech obsažených ve vzorku a to bez redukce detekčních limitů (pro většinu prvků se pohybují v jednotkách ng.l^{-1}), je tak možná snadná detekce i netypických kontaminací pitných vod a semikvantitativní určení koncentrací po analýze i pro izotopy, které nebyly zahrnuty v původních kalibracích.

POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ A CHEMIKÁLIE

Byl použit oTOF-ICP-MS spektrometr GBC Optimaass 8000 (GBC Scientific, Austrálie) s dvouplášťovou chlazenou koncentrickou mlžnou komorou a koncentrickým zamlžovačem MicroMist s průtokem 1 ml.min^{-1} (Glass Expansion, Austrálie), pro přípravu čisté kyseliny dusičné byla použita TFM podvarová destilace BSB IR935 (Berghof, Německo), ultračistá voda byla připravena na zařízení SG Ultra Clear (SG, Německo). Pro přípravu kalibračních standardů a interních standardů byly použity jednoprvkové ICP OES standardy 1.000 g.l^{-1} (SCP, Kanada). Pro validaci metody byl použit referenční materiál TM – 23.3, lot 305.

oTOF ICP MS spektrometrie – popis konstrukce a zásadní rozdíly v porovnání s tradičními ICP – MS spektrometry s kvadrupolovými hmotnostními analyzátoři

Základní rozdíl je ve zcela rozdílné technologii vzorkování iontů z plazmatu. V případě oTOF-ICP-MS spektrometru jsou všechny ionty ovzorkovány v jeden časový okamžik, následně jsou fokusovány a elektrostaticky urychleny do ortogonální průletové zóny, všechny ionty tedy mají jeden okamžik vzniku. Každý takovýto „vzorek“ iontů pak poskytne kompletní hmotnostní spektrum, ve kterém je zachována velmi vysoká přesnost poměrů jednotlivých izotopů (spektrum není zatíženo krátkodobými fluktuacemi ICP plazmatu). Hmotnostní spektrum získané oTOF-ICP-MS spektrometrem poskytuje vždy plně multiprvkovou informaci, to je zásadní rozdíl oproti kvadrupolovým spektrometrům, které se chovají jako „sekvenční skenující hmotnostní filtr“ a jednotlivé analyzované izotopy mají různý okamžik vzniku v plazmatu a detekční limity v multiprvkovém režimu a měření izotopických poměrů jsou závislé na rychlosti analýzy (na době integrace signálu na příslušné hmotnosti).

POPIS KONSTRUKCE OTOF HMOTNOSTNÍHO ANALYZÁTORU

Popis konstrukce a analytické možnosti byly shrnuty v publikacích 1,2. Ve spektrometru je použit Time of Flight hmotnostní analyzátor s ortogonálním urychlením iontů, který byl speciálně vyvinut pro aplikaci ICP-MS. Nejedná se tedy o modifikaci hmotnostního analyzátoru používaného v oblasti analýzy plynů, plynové chromatografie nebo MALDI TOF, ale o zcela unikátní hmotnostní analyzátor, který je optimalizován pro aplikaci ICP-MS.

Patentovaný systém iontové optiky umožňuje formování iontového paprsku do tvaru „tenké fólie“, který následně umožňuje použití ortogonálního urychlování iontů. Iontový paprsek vstupuje do urychlovací zóny a přítomné ionty jsou urychleny pomocí urychlovacích elektrod kolmo ke směru toku iontového paprsku - do vlastního spektrometru tak vstupují pouze nabitě částice. Dochází tak k důslednému oddělení nenabitých částic a

fotonů, které nemohou dále vstupovat do vlastního spektrometru. Vzniklé hmotnostní spektrum má velmi nízké pozadí (typicky 1 až 3 impulzy. s^{-1}).

Princip Time of Flight hmotnostního analyzátoru je velmi prostý. Na počátku je všem iontům udělena stejná kinetická energie $\frac{1}{2}mv^2$. Urychlovací impuls by měly dostat všechny ionty v jednom bodě (měla by být zejména minimální divergence iotového svazku ve směru urychlení iontů, proto je nutný iontový svazek ve formě „tenké fólie“) a měly by mít zároveň nulovou rychlost šíření ve směru urychlování. To je možné zajistit pouze u ortogonálního urychlování. Po urychlení ionty vstupují do tzv. průletové zóny, což je v podstatě prázdný vakuovaný prostor, v němž dochází k jejich separaci podle hmotností. Lehké ionty se pohybují rychleji, těžší pomaleji. Pokud na konec průletové zóny umístíme dostatečně rychlý detektor, který bude schopen zaznamenávat postupně dopadající ionty, získáme komplexní hmotnostní spektrum, kde všechny detegované částice (izotopy) mají stejný okamžik vzniku v plazmatu – jedná se tedy o plně simultánní záznam.

V případě spektrometru Optimass 8000 ionty po akceleraci vstupují do hmotnostního analyzátoru a jsou fokusovány do tzv. první fokusační zóny, ve které je umístěna tzv. „chytrá brána“ (blanker), což je zařízení, které nám umožňuje vyříznout z hmotnostního spektra izotopy prvků, které dále nechceme pustit do analyzátoru (např. izotopy Ar, případně hlavní matrice vzorku – tedy např. izotopy Na a Cl v případě mořské vody). Je možné nastavit až deset hmotnostních oken, která mají být vyříznuta, minimální šířka okna je 1 hmotnostní jednotka. Izotopy, které projdou touto bránou dále postupují na iontové zrcadlo. To je soustava elektrostatických čoček, ve kterých dojde k otočení směru letu iontů a jejich fokusaci do tzv. druhého fokusačního bodu. Zde je pak umístěn velmi rychlý detektor, který zaznamenává dopadající ionty.

Hmotnostní analyzátor ve spektrometru Optimass 8000 pracuje s extrakční rychlostí 30 000 iontových paketů za 1s, poskytuje tak 30 000 plných hmotnostních spekter za jednu sekundu.

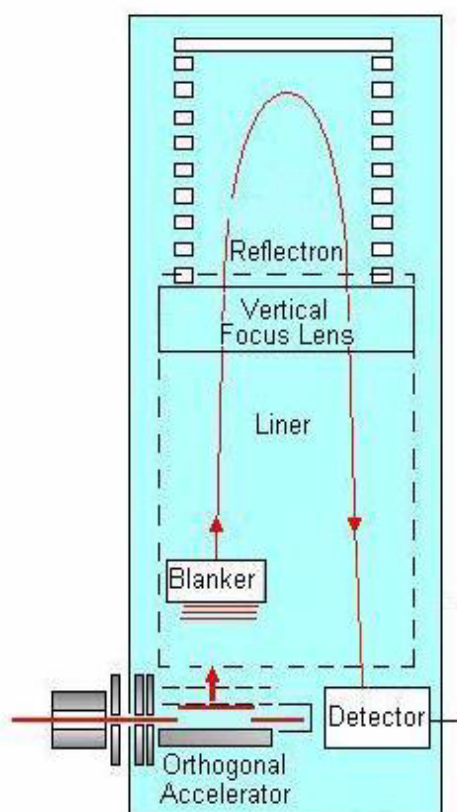


Schéma ortogonálního Time of Flight analyzátoru použitého ve spektrometru Optimass 8000

ANALÝZA PITNÝCH VOD NA SPEKTROMETRU OPTIMAASS 8000

Cílem byl vývoj rutinní rychlé metody pro analýzu pitných vod. Parametry nastavení spektrometru byly optimalizovány z následujících hledisek – minimalizování vzniku klastrů Ar-Ar a vícenásobně ionizovaných a oxidických iontů a dosažení maximálního odstupu signálu od šumu při zachování minimálního rozlišení 1800 na izotopu $^{238}\text{U}^+$. Hmotnostní kalibrace byla prováděna na izotopech $^7\text{Li}^+$, $^{114}\text{In}^+$ a $^{238}\text{U}^+$ a vykazovala dostatečnou stabilitu po dobu několika dní, z praktického hlediska se ukázalo, že nemá smysl provádět hmotnostní kalibraci

častěji jak jedenkrát týdně. Pro vyhodnocení intenzity všech izotopů byly používány integrované hodnoty plochy v individuálně nastavených oknech. Jako interní standard byly používány Y, In a La.

Optimalizované parametry analýzy:

ICP plasma

Rf příkon (27.12 MHz)	1200W
Průtok plasmového plynu	11 l min ⁻¹
Průtok pomocného plynu	1.0 l min ⁻¹
Průtok zmlžovačem	0.970 l min ⁻¹

Hmotnostní spektrometr

Iontová optika

Skimmer	-1390 V
Extraction	-1250 V
Z1	-780 V
Y mean	-455 V
Y deflection	4 V
Z lens mean	-1400 V
Z lens deflection	-40 V
Lens body	-180 V

Urychlovací a průletová zóna

Fill	-40 V
Fill bias	0.2 V
Fill grid	-0.5 V
Pushout plate	490 V
Pushout grid	-400 V
Blanker	200 V
Spectral frequency	33 kHz
Reflectron	620 V

Detektor

Multiplier gain	2400 V
Ion threshold	8.4 mV
Integration window	auto
Measurement mode	Pulse counting/analog

Integrační parametry: doba integrace byla zvolena 5s s pěti opakováními, tak aby byly dostatečné informace pro výpočet detekčních limitů, pro rutinní měření jsou dostačující doby integrace 3s při pěti opakováních. Doba proplachu mezi vzorky byla zvolena 40 s.

Kalibrace metody: Pro kalibraci metody byly použity kalibrační standardy 0.5, 5, 10, 20 a 100 ug.l⁻¹. Typická doba kalibrace spektrometru je 6 minut.

OVĚŘENÍ SPRÁVNOSTI METODY.

Správnost metody byla ověřena analýzou referenčního materiálu TM – 23.3, lot 305. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce:

Prvek	Certifikovaná koncentrace $\mu\text{g.l}^{-1}$	2σ	Hmotnost izotopu	Změřená koncentrace Průměr $n=5$ $\mu\text{g.l}^{-1}$
Al	96	9,90	M27	98,6
Sb	2,5	0,71	M123	2,5
As	7,6	1,30	M75	7,9
Ba	14,3	1,40	M130	14,7
Be	1,5	0,32	M9	1,7
Cd	2,5	0,43	M110	2,7
Cr	6,6	0,93	M52	6,3
Co	6,7	0,91	M59	6,8
Cu	9,1	1,20	M65	7,9
Fe	15	6,60	M56	15,2
Pb	3,2	0,59	M206+M207+M208	3,2
			M208	3,4
Li	2,5	0,54	M7	2,6
Mn	8,7	0,82	M55	8,7
Mo	4,4	0,70	M92	5,0
			M100	5,0
Ni	5,4	1,10	M60	5,3
Se	4,2	1,10	M78	4,4
			M82	4,5
Sr	70,6	3,90	M84	67,2
			M87	69,5
Tl	3,8	0,38	M203	3,8
Sn	2,7	0,75	M112	2,3
			M122	3,0
Ti	3,2	0,75	M50	5,0
V	2,1	0,38	M51	2,5
				2,2*

* po korekci na Cl matrici

Analýza referenčního materiálu poskytla správné výsledky s výjimkou analýzy Ti, navržená metoda je tak vhodná pro analýzu pitných vod. Typické relativní směrodatné odchylky byly pod 1.5% pro všechny analyzované prvky. Dosahované DL ležely pod úrovní $0.1 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro všechny analyzované prvky a byly vesměs dány variabilitou slepých pokusů a nikoliv přístrojovým šumem spektrometru.

POUŽITÁ LITERATURA:

- [1] R.E. Sturgeon, J.W.H. Lam, E. Saint, Analytical characteristics of a commercial ICP orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer (ICP-TOFMS), J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 607-616.
- [2] X. Tian, H. Emteborg, F.C. Adams, Analytical performance of axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (ICP-TOFMS), J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 1807-1814.

STANOVENÍ CELKOVÉHO ORGANICKÉHO UHLÍKU (TOC) V ODPADNÍCH VODÁCH A JEHO VZTAH K UKAZATELI CHSKCr

Jan Vilímeček

*Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Papírenská 6, 160 00 Praha 6
jan.vilimec@pvk.cz*

ÚVOD

Ukazatel chemická spotřeba kyslíku dichromanem (CHSKCr) slouží již historicky dlouhou dobu jako základní sumární parametr hodnocení organického zatížení vod, především odpadních a povrchových. Z hodnot CHSKCr na vstupu do navrhovaných čistíren odpadních vod (ČOV) rovněž vycházejí projektanti při návrzích technologií čištění odpadních vod. V české legislativě je CHSKCr jedním z nejdůležitějších ukazatelů hodnocení vypouštění odpadních vod do vod povrchových a také kvality povrchových toků. Jedná se o usazený ukazatel, tzn. všechna stanovení by měla být prováděna striktně podle normovaných postupů v [1]. Používané metody ovšem mají jednu zásadní nevýhodu z hlediska ochrany životního prostředí - vznikají při nich poměrně značná množství nebezpečných kapalných odpadů s vysokým obsahem Cr, Hg, Ag a kyseliny sírové.

I přes snahy maximálně snížit množství takto vznikajících odpadů například zaváděním semimikrometody pro stanovení CHSKCr a důsledným sběrem produkovaných odpadů vycházejí instituce pro ochranu životního prostředí především v německy hovořících evropských zemích ze zásady zamezit v maximální míře možnosti vzniku těchto typů odpadů, což v důsledku vede ke snahám o maximální eliminaci stanovení ukazatele CHSKCr a jeho nahrazení ukazatelem celkový organický uhlík (TOC), který objektivněji postihuje skutečné organické znečištění sledovaných vod. Již od poloviny devadesátých let 20. století tak v SRN probíhalo postupné měření řad závislostí CHSKCr a TOC ve sledovaných vodách s cílem získat pro konkrétní odběrové profily přepočítávací faktory umožňující na základě stanovení TOC vypočítat „CHSKCr_{vyp.}“ a provést srovnání s aktuálně platnou limitní hodnotou CHSKCr. Podle informací německé delegace v pracovní podskupině Analytika a zabezpečení kvality výsledků (MA) Mezinárodní komise pro ochranu Labe v letech 1999 - 2000 [2] se vycházelo z představy, že se sledování bude provádět na základě měření TOC, a teprve při překročení limitní hodnoty TOC se provede stanovení CHSKCr klasickým postupem pro verifikaci překročení limitu. Tímto způsobem by se zredukovala množství prováděných stanovení CHSKCr velmi výrazným způsobem, protože by se omezila jen na vzorky s jasným překročením limitních hodnot.

I v SRN se ovšem kolem zavádění ukazatele TOC jako náhrady CHSKCr vedla rozsáhlá diskuse. V materiálu Spolkového svazu německého průmyslu [3] z roku 2003 se polemizuje s návrhem zavést univerzální přepočítávací faktor CHSKCr/TOC o hodnotě 3,33 pro všechny možné typy odpadních vod včetně různých průmyslových odvětví. V této souvislosti zde byla publikována následující tabulka shromažďující do té doby naměřená data:

Průmyslové odvětví	Rozsah koeficientu CHSKCr/TOC
Odpadní vody v energetice	2,75
Petrochemie	1,5 - 7,0
Odpadní vody z výroby silikátů	2,5
Průmysl papíru	1,9 - 3,9
Textilní průmysl	2,2 - 6,6
Zpracování neželezných kovů	1,1 - 8,8
Minerální vody	1,6 - 4,3
Cukrovarnictví	0,8 - 10,0
Chemický průmysl	2,0 - 6,8
Pivovarnictví	2,1 - 2,4
Výroba ovocných šťáv	2,7 - 2,9

Na základě těchto dat autoři navrhovali, aby byl do legislativy odpadních vod zaveden jednotný přepočítávací faktor CHSKCr/TOC o hodnotě 4 a přitom byla připuštěna možnost používat místně specifické přepočítávací faktory.

Také Portz v dopise jménem Německého svazu měst a obcí [4] v roce 2003 kritizoval navrhovaný přechod od parametru CHSKCr k TOC s argumenty o finanční náročnosti tohoto přechodu (cca 27 000 € (*zřejmě nákup TOC analyzátoru - poznámka autora*) na jeden podnik, který bude muset analýzy provádět) v souvislosti s nutnými investicemi a zavedením metod; dále uvádí zvýšení nákladů na vlastní analýzy o 20 - 40 %. Rovněž je napadána navrhovaná hodnota přepočítávacího faktoru CHSKCr/TOC 3,33. Jako příklad se uvádí spolková země Sársko, kde byla v letech 2000 - 2003 prováděna rozsáhlá srovnávací měření na 90 ČOV s výsledky poměru CHSKCr/TOC 2,79 (2000), 2,81 (2001), 3,02 (2002) a 2,82 (2003). V případě, že bude namísto takto zjištěného poměru CHSKCr/TOC cca 2,9 používán poměr 3,33, budou výsledky přepočítané CHSKCr falešně vyšší o více než 10 % a úměrně tomu mohou narůst i úplaty za vypouštění znečištění CHSKCr. Rovněž se může častěji objevit překročení limitů pro CHSKCr se všemi důsledky a s tím spojenou penalizací. Svaz měst a obcí proto navrhl stanovit hodnotu přepočítávacího faktoru na 2,8, jak se však ukazuje na konci následujícího odstavce, byla nakonec zvolena hodnota 4 (!), což zvyšuje hodnoty přepočítané CHSKCr o 30 % (!).

Gierszewski [5] uvádí, že přepočítávací faktor mezi CHSKCr a TOC teoreticky činí 2,67, v praxi se obvykle dosahuje hodnot mezi 2,5 až 4. Pokud stanovení CHSKCr zahrne i redukující látky neobsahující uhlík, dochází ke zvýšení přepočítávacího faktoru nad teoretickou hodnotu. Naopak při výskytu vysoce stabilních organických sloučenin, které odolávají oxidační schopnosti bichromanové směsi při stanovení CHSKCr, může hodnota přepočítávacího faktoru ležet i pod teoretickou. Je třeba také přihlížet k vlivu partikulárně vázaného uhlíku na stanovení TOC, kdy při enormních obsazích částic nemusí v reaktoru přístroje dojít k jejich úplné oxidaci na CO₂ a hodnota TOC je nižší, což by zase ovlivnilo korelační faktor směrem nahoru. Je zde citováno německé nařízení o vypouštění odpadních vod ze 17.6.2004, které uvádí: „Hodnota CHSKCr uvedená ve vodoprávním rozhodnutí se považuje za dodrženu, jestliže tuto hodnotu nepřekračuje čtyřnásobek hodnoty celkového organického uhlíku (TOC) stanovené v mg/l.“ Bohužel nám není známo, co vedlo německé zákonodárce ke stanovení tak vysoké hodnoty přepočítávacího faktoru.

Windhofer [6] uvádí hodnoty přepočítávacího faktoru CHSKCr/TOC pro surovou OV 3,0 až 3,5, pro vyčištěnou OV 2,9 - 3,4.

Rakouské nařízení o omezení emisí odpadních vod z ČOV z roku 2006 [7] již uvádí TOC jako primární ukazatel pro hodnocení organického zatížení OV, CHSKCr se uvádí již jen v závorce jako alternativa. Tabulka přípustných emisí v příloze A pak rovněž uvádí alternativně buď emise v TOC nebo v CHSKCr. Také bavorská zpráva o udržitelném rozvoji z roku 2005 [8] uvádí, že v této spolkové zemi se od roku 2003 měří TOC namísto CHSKCr. Hodnoty přepočítávacího faktoru CHSKCr/TOC se v obou těchto materiálech neuvádějí.

V České republice se objevuje snaha o zavedení obdobného přístupu v připravované novele nařízení vlády 61/2003 Sb. o vypouštění odpadních vod do vod povrchových, kde se pro ČOV s kapacitou vyšší než 100 000 EO ukládá provádět v jejich odtocích stanovení TOC se stejnou četností jako CHSKCr. Tento příspěvek by chtěl ukázat zřejmě první výsledky stanovení přepočítávacího faktoru CHSKCr/TOC v České republice založené na sledování odpadních vod z pražské aglomerace.

POUŽITÉ METODY

V oddělení laboratorní kontroly odpadních vod Pražských vodovodů a kanalizací, a.s., se stanovení TOC ve vzorcích odpadních vod provádí od poloviny roku 2004, kdy byl analyzátor TOC a celkového dusíku uveden do rutinního provozu a metoda schválena do používání Střediskem pro posuzování způsobilosti laboratoří ASLAB. I když největší význam a využití mají výsledky stanovení celkového dusíku z tohoto analyzátoru, jsou výsledky TOC ve vzorcích odtoků i přítoků na sledovaných ČOV evidovány a uchovávány v databázi výsledků. Pro účely tohoto příspěvku pak byly statisticky zpracovány výsledky stanovení TOC a CHSKCr ve vzorcích z přítoků a odtoků jak na pražské Ústřední čistírně odpadních vod (ÚČOV), tak i na 17 menších čistírnách odpadních vod v okrajových částech Prahy (P1 - P17) za období červen 2004 - květen 2007. Stanovení CHSKCr se provádí makrometodou podle TNV 75 7520. Stanovení TOC bylo prováděno na analyzátoru SKALAR CA-15, vzorky byly odebírány z podílu vzorku odpadní vody pro stanovení CHSKCr po homogenizaci homogenizérem UltraTurrax. Vzorky odtoků z ČOV nevykazující vizuálně vyšší znečištění jsou analyzovány přímo, vzorky přítoků se ředí deionizovanou vodou čištěnou na přístroji Millipore Gradient běžně 2x, v případě vysokého znečištění až 5x.

VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Pro výpočet průměrné hodnoty poměru CHSKCr/TOC byly použity tři různé přístupy:

- 1) výpočet průměru hodnot poměru CHSKCr/TOC ve sledovaném odběrovém místě za sledované období (výsledky shromážděny v tabulce 1),
- 2) směrnice regresní přímky závislosti CHSKCr na TOC ve sledovaném odběrovém místě za sledované období vynuceně procházející počátkem (příklady na obrázcích 1, 2 a 3),

3) rovnice regresní přímky závislosti CHSKCr na TOC ve sledovaném odběrovém místě za sledované období (příklady na obrázcích 1, 2 a 3).

Při vyhodnocení chyb vypočtených hodnot CHSKCr na základě použití poměru CHSKCr/TOC získaného postupem 1) nebo 2), nebo regresní závislosti ad 3) byly zjištěny poměrně nevýznamné rozdíly. Pro zjednodušení celého přístupu a umožnění srovnatelnosti s výše uvedenými přepočítávacími faktory ze SRN byly jako rozhodující a konečné výsledky použity průměry hodnot poměru CHSKCr/TOC pro celou řadu měření ve sledovaném odběrovém místě s vyloučením odlehlých hodnot. V tabulce 1 jsou přehledně uspořádány výsledky poměru CHSKCr/TOC pro odtoky a přítoky jednotlivých ČOV. Většina hodnot tohoto poměru pro odtoky i přítoky s výjimkou odtoků ze čtyř ČOV a jednoho přítoku na malou ČOV leží v rozmezí 2,5 - 4 udávaném Gierszewskou [5].

Obrázek 1 ukazuje ideální průběh závislosti CHSKCr a TOC formou regresní přímky procházející počátkem i obecné regresní přímky. Jedná se o reálná data pro přítok na ČOV P3, která měla výjimečně nízký rozptyl a velmi dobrou korelaci. Ve většině případů byla data rozptýlena výrazněji, ať už méně (obr.2 pro odtok ze starých dosazovacích nádrží ÚČOV) či více (obr.3, odtok z ČOV P2). I v těchto případech je však průměrná hodnota poměru CHSKCr/TOC pro celou řadu použitelná.

Tabulka 1 Přehled výsledků výpočtu poměru CHSKCr/TOC pro odtoky a přítoky na pražskou ÚČOV a dalších 17 pobočných ČOV (EO - kapacita ČOV v počtu ekvivalentních obyvatel, n - počet měření za sledované období)

ČOV	EO	Odtok		Přítok	
		n	CHSKCr/TOC	n	CHSKCr/TOC
ÚČOV*	1 640 000	202	2,59	200	3,38
		202	2,61		
P1	10200	63	2,55	64	3,88
P2	6000	97	2,70	98	3,59
P3	5900	64	2,51	65	3,51
P4	4450	67	2,36	70	3,94
P5	4320	36	2,31	37	3,29
P6	4260	37	2,49	33	3,32
P7	2320	47	2,50	47	3,54
P8	2230	40	2,41	42	3,51
P9	2040	42	2,58	41	3,84
P10	1515	39	2,85	38	3,23
P11	870	33	2,71	35	3,57
P12	700	38	2,3	38	3,68
P13	570	34	3,15	34	3,86
P14	430	38	2,52	38	4,11
P15	420	40	2,7	40	3,35
P16	270	62	2,55	60	3,74
P17	200	22	2,82	21	3,56

Průměr: 2,59

3,61

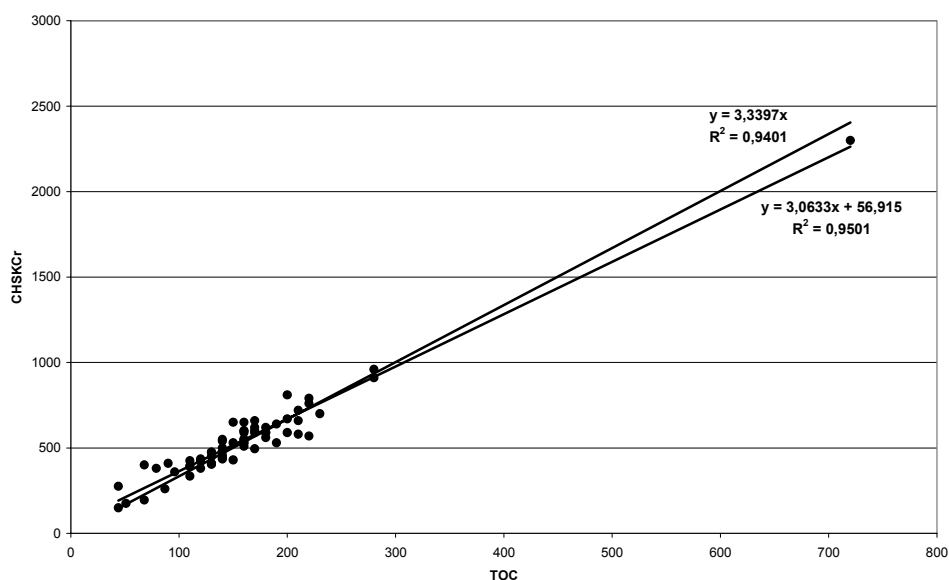
Rozsah vypočtených hodnot: 2,30 - 3,15

3,23 - 4,11

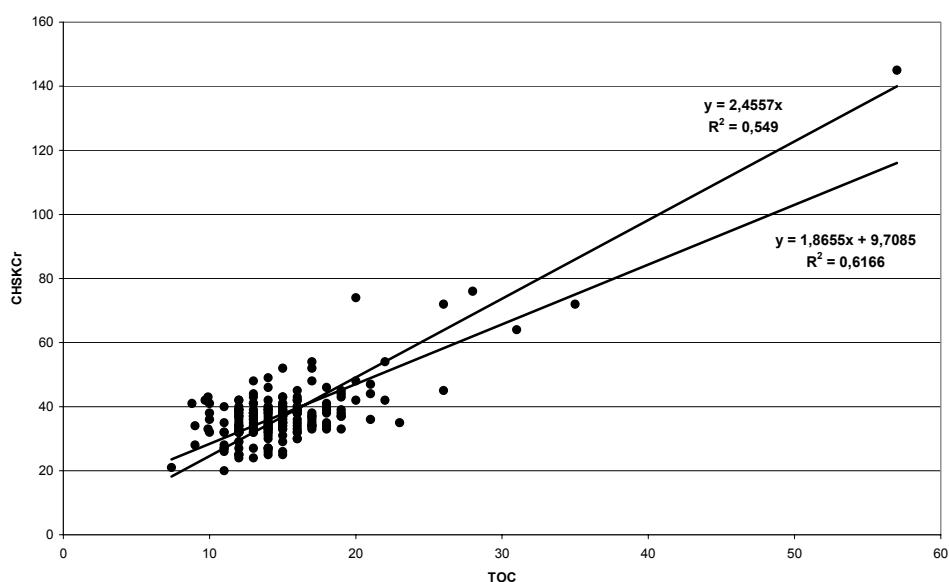
*ÚČOV má 2 odtokové kanály pro staré a nové dosazovací nádrže, proto jsou pro odtok 2 hodnoty

DISKUSE

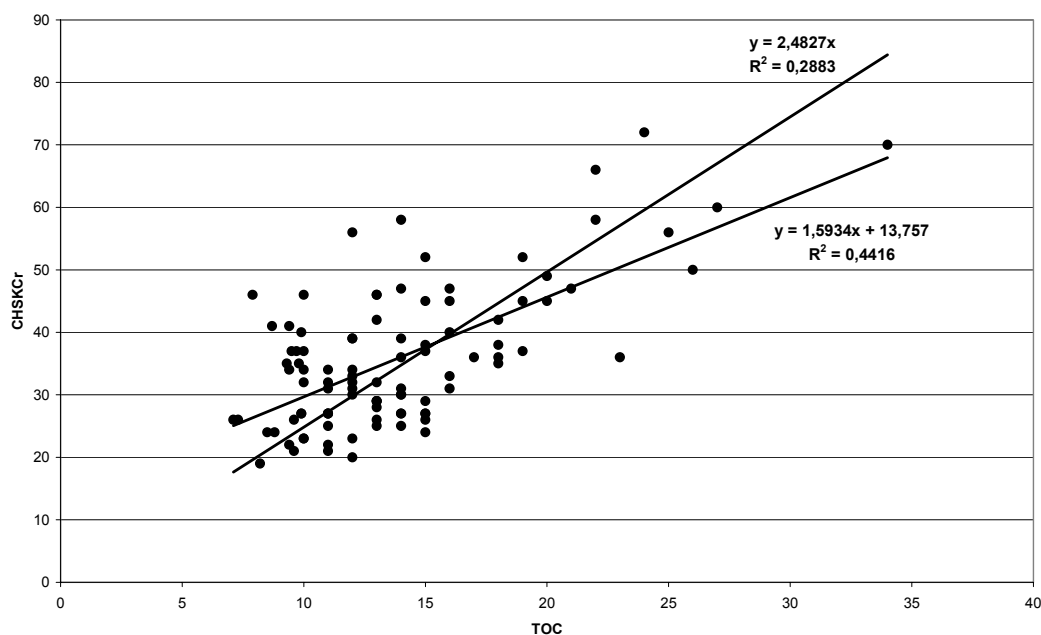
Období téměř tří let paralelního měření koncentrací CHSKCr a TOC se zdá být dostatečné pro získání rozumně platné hodnoty přepočítacího faktoru CHSKCr/TOC pro sledované odběrové místo, ať již na odtoku či přítoku na ČOV. U vzorků přítoku je třeba přihlížet k určitému omezení metody stanovení TOC - pokud jsou k analýze dodány extrémně znečištěné vzorky (více než 1500 mg/l CHSKCr a/nebo 1000 mg/l nerozpuštěných látek), nedojde v některých případech i přes odpovídající nařazení ke kvantitativní oxidaci vzorku a je pak nemožné naměřit výsledek TOC odpovídající výsledku stanovení CHSKCr. Takové vzorky je pak nutné zřady pro výpočet přepočítacího faktoru CHSKCr/TOC vypustit. Při některých situacích na ČOV (velké koncentrace chloridů v zimním období, vypouštění velkých rázových množství neobvyklých organických látek) může rovněž docházet k výrazným odchylkám zjištěné hodnoty přepočítacího faktoru CHSKCr/TOC.



Obr. 1 Ideální příklad vyhodnocení závislosti CHSKCr a TOC (vždy v mg/l) prostřednictvím regresní přímky procházející počátkem (horní přímka) a obecné regresní přímky (přítok na ČOV P3)



Obr. 2 Vyhodnocení závislosti CHSKCr a TOC (vždy v mg/l) prostřednictvím regresní přímky procházející počátkem (horní přímka) a obecné regresní přímky na odtoku ze starých dosazovacích nádrží na ÚČOV Praha



Obr. 3 Data s větším rozptylem - vyhodnocení závislosti CHSKCr a TOC (vždy v mg/l) prostřednictvím regresní přímky procházející počátkem (horní přímka) a obecné regresní přímky na odtoku z ČOV P2

Z takto podrobně provedeného vyhodnocení korelace výsledků CHSKCr a TOC jsme také odvodili pravidla pro kontrolu plausibility získaných výsledků TOC a CHSKCr. Pro odtoky z ČOV by se hodnota poměru CHSKCr/TOC měla pohybovat v rozmezí 1,5 - 4,5, u přítoků na ČOV by poměr měl ležet v intervalu hodnot 2 - 6,5.

ZÁVĚR

Z vyhodnocení dlouhodobých řad měření koncentrace CHSKCr a TOC na odtocích a přítocích ÚČOV a dalších 17 malých ČOV v pražské aglomeraci byla pro odtoky zjištěna průměrná hodnota přepočítávacího faktoru CHSKCr/TOC **2,6** a pro přítoky **3,6**. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s výsledky citovaných německy píšících autorů. Zavedení jednotného přepočítávacího faktoru 4,0 jako v SRN nelze doporučit pro přílišné zjednodušení celého problému a zkrácení případně dopočítávaných hodnot CHSKCr. Hodnoty přepočítávacího faktoru CHSKCr/TOC se pro různá odběrová místa mohou lišit v závislosti jak na složení čistěných odpadních vod, tak na analyzující laboratoři a analytické metodě použité pro stanovení TOC.

SEZNAM LITERATURY

- [1] TNV 75 7520. Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSKCr). Hydroprojekt CZ a.s., Praha 2002.
- [2] Materiály české delegace v pracovní podskupině Analytika a zabezpečení kvality výsledků MKOL, 1999 - 2000.
- [3] Positionspapier zu den Entwürfen zur Änderung des Abwasserabgabengesetzes und der Abwasserverordnung (Poziční dokument k návrhům změny zákona o vypouštění odpadních vod a nařízení o odpadních vodách). Bundesverband der Deutschen Industrie e.V., 18.11.2003.
- [4] Portz N., Dopis německého svazu měst a obcí na Spolkové ministerstvo pro ŽP, ochranu přírody a bezpečnost reaktorů s návrhy na změnu zákona o úplatách za vypouštění odpadních vod a nařízení o odpadních vodách, 12.11.2003.
- [5] Gierszewski B., Shimadzu Deutschland: Kontinuierliche TOC-Bestimmung in der Umweltanalytik (Kontinuální stanovení TOC v analytice životního prostředí), http://www.bionity.com/articles/d/45544/?WT.mc_id=ca0100.
- [6] Windhofer G., Datenmanagement, 2. díl, přednáška UBA Wien 2003.

- [7] 249. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Einzelobjekte in Extremlage (3. AEV für kommunales Abwasser) (Nařízení spolkového ministra zemědělství, lesního hospodářství, životního prostředí a vodního hospodářství o omezení emisí odpadních vod z ČOV pro jednotlivé objekty v extrémních situacích (3. nařízení o emisích OV pro komunální OV). BGBl. 2006, II, 3.7.2006.
- [8] http://www.nb2005.bayer.de/bf/generator.aspx?url=/Oekologische_Kennzahlen.aspx&settings=333333FFFFFF0000CC1110.

HLEDÁNÍ REGRESNÍHO VZTAHU MEZI TOC A CHSK_{Mn} V PODZEMNÍCH A POVRCHOVÝCH VODÁCH

Lubomíra Mejstříková

Severočeské vodovody a kanalizace, a.s., Středisko laboratoří Most, Dělnická 161, 434 72 Most-Velebudice
lubomira.mejstrikova@scvk.cz

1. ÚVOD

Vyhláška č.428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích, uvádí v příloze č.9 mimo jiné rozsah požadovaných zkoušek pro úplný rozbor odebírané surové vody, resp. povrchové a podzemní, dále rozsah požadovaných zkoušek monitorovacího rozboru surové vody a rozsah požadovaných zkoušek provozního rozboru surové vody. Jak uvádí vyhláška, ve všech výše uvedených rozsazích je vyhláškou požadováno stanovení CHSK_{Mn} (chemická spotřeba kyslíku manganistanem) a v úplném rozboru odebírané surové vody je navíc požadováno stanovení TOC (celkového organického uhlíku). Stanovení TOC a CHSK_{Mn} je také požadováno vyhláškou č. 252/2004 Sb., která stanovuje hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. V úplném rozboru pitné vody je požadováno stanovení CHSK_{Mn} i TOC, v krácené rozboru pitné vody CHSK_{Mn} nebo TOC.

V Severočeských vodovodech a kanalizacích, a.s., ve Středisku laboratoří Most, je prováděno stanovení CHSK_{Mn} i TOC. Stanovení CHSK_{Mn} provádí laboratoř dle ČSN EN ISO 8467. Norma definuje CHSK_{Mn} jako hmotnostní koncentraci kyslíku, která je ekvivalentní spotřebě manganistanových iontů při zpracování vzorku vody tímto oxidačním činidlem za definovaných podmínek. Jak uvádí dále citovaná norma: „CHSK_{Mn} je uzanční mírou znečištění vody, jejíž vzorek obsahuje organické a oxidovatelné anorganické látky. Hodnotu CHSK_{Mn} nelze považovat za míru teoretické spotřeby kyslíku nebo celkového obsahu organické hmoty.“

Stanovení TOC provádí laboratoř dle ČSN EN 1484 na analyzátoru TOC. Organický uhlík přítomný ve vzorku se ve spalovací peci zoxiduje na oxid uhličitý, který je analyzován infračerveným detektorem.

2. NEPLÁNOVANÝ EXPERIMENT

V rámci programů kontroly je každoročně v laboratořích Severočeských vodovodů a kanalizací, a.s. prováděno několik desítek úplných rozborů surových vod v rozsahu požadovaných vyhláškou 428/2001 Sb. V letech 2005-2006 bylo provedeno celkem asi 120 úplných rozborů surových vod v rozsahu dle zmíněné vyhlášky. Na základě tohoto „neplánovaného experimentu“ byl získán soubor vstupních dat, který byl použit pro matematicko-statistické zpracování za účelem zjištění případných závislostí mezi jednotlivými proměnnými, tj. výsledky analýz.

2.1 Matematicko-statistické zpracování dat

Při statistickém zpracování programem QCExpert byl použit modul vícerozměrná analýza a regresní diagnostika.

Vícerozměrná analýza

Vícerozměrná data jsou výsledkem současného měření několika veličin (proměnných), chemických a fyzikálních vlastností jednotlivých vzorků. Matice výchozích dat, tzv. zdrojová matice, obsahuje různé proměnné (výsledky chemických analýz) a objekty, v testovaném případě vzorky vody, na nichž jsou proměnné měřeny. Při velkém počtu měřených vlastností i objektů je poměrně obtížná interpretace.

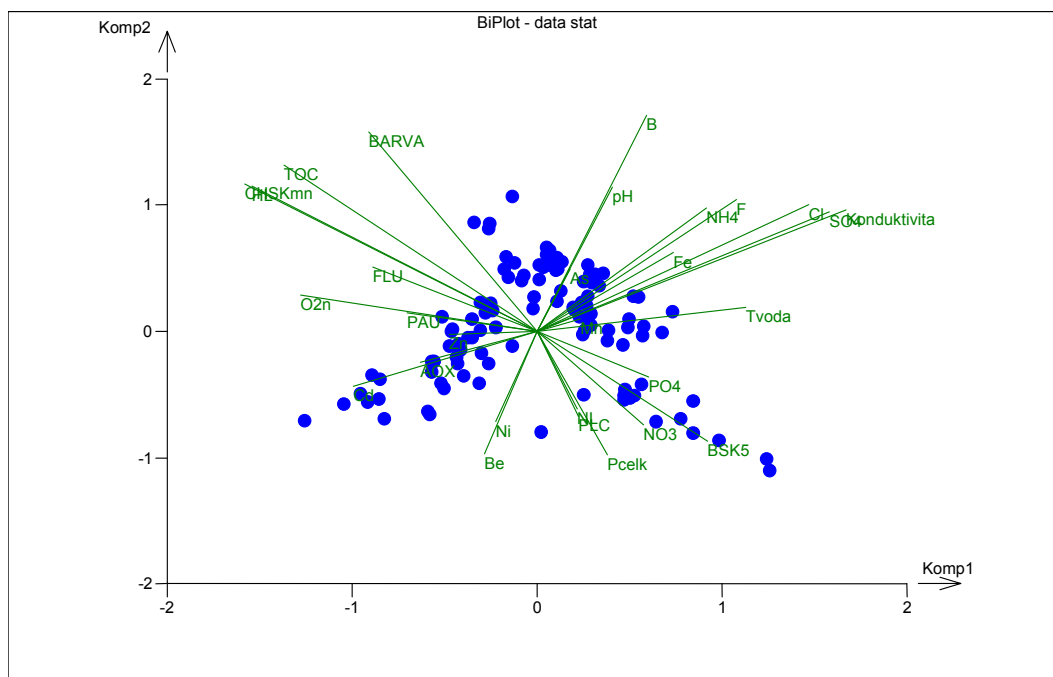
Pro zjednodušení analýzy a usnadnění interpretace je **analýzou hlavních komponent** zkoumána možnost nahrazení velkého počtu měřených vlastností menším počtem, aniž by došlo ke ztrátě informace. Analýza hlavních komponent je metoda, která se pokouší nalézt skryté (latentní) proměnné, označované jako hlavní komponenty, jež maximálně reprezentují původní proměnné.

Matematicky řečeno, první hlavní komponenta je takovou lineární kombinací vstupních proměnných, která zahrnuje největší proměnlivost mezi všemi lineárními kombinacemi. Protože platí, že součet rozptylů všech hlavních komponent je roven součtu rozptylů vstupujících proměnných, lze z podílu rozptylů jednotlivých hlavních komponent usuzovat na část celkové variability vstupujících proměnných vysvětlenou příslušnou hlavní komponentou. Jestliže součet prvních (nejvyšších) x podílů je dostatečně blízký jedné, resp. 100 %, většinou se požaduje 0.8 – 0.9, stačí vzít v úvahu těchto prvních x hlavních komponent pro vysvětlení chování původních proměnných.

Na obr. 1 je znázorněn dvojný graf. Body představují komponentní skóre jednotlivých objektů. Přímkou spojující se v bodě (0,0) představují původní proměnné, délka každé přímky je úměrná svému příspěvku k prvním dvěma hlavním komponentám. Z grafického výstupu na obr. 1 vyplývá, že za hlavní komponenty lze považovat

CHSK_{Mn}, TOC, HL (humínové látky), dále např. i barvu, bór, konduktivitu. Pokud se přímky překrývají, existuje mezi nimi korelační vztah, jako je tomu u CHSK_{Mn} a HL. TOC leží v blízkosti CHSK_{Mn}, takže lze předpokládat, že mezi těmito proměnnými bude rovněž korelační vztah.

Obr. 1 Dvojný graf



3. PLÁNOVANÝ EXPERIMENT

Na základě výsledků vícerozměrné analýzy lze konstatovat, že testovaný soubor dat, mimo jiné, významně popisuje TOC, CHSK_{Mn} a HL, přičemž je zřejmé, že tyto tři proměnné budou vykazovat i významný regresní vztah. Pro další statistické zpracování bylo cíleně prováděno laboratorní zpracování vybraných vzorků povrchových a podzemních vod a stanoveno, TOC, CHSK_{Mn} a HL.

Regresní analýza

Cílem regresní analýzy bylo objasnění vztahu mezi proměnnými veličinami, měřenými na základě plánovaného experimentu, tj. TOC, CHSK_{Mn} a HL.

Návrh regresního modelu, předběžná analýza dat, odhadování parametrů

Začíná se vždy od nejjednoduššího modelu, u kterého vystupují jednotlivé vysvětlující proměnné v prvních mocninách. Sleduje se proměnlivost jednotlivých proměnných a možné párové vztahy. Odhadování parametrů modelu se provádí metodou racionálních hodnot s volbou $P=10^{-5}$, což je vlastně metoda nejmenších čtverců. Mimo jiné je určován koeficient korelace R a koeficient determinace D.

Regresní diagnostika

Při budování regresních modelů se běžně užívá metody nejmenších čtverců, která poskytuje postačující odhady parametrů jen při současném plnění všech předpokladů o datech a o regresním modelu. Metoda nejmenších čtverců nezajišťuje obecně nalezení přijatelného modelu, a to jak ze statistického, tak i fyzikálního hlediska. Musí být splněny podmínky, odpovídající složkám tzv. regresního tripletu (kritika dat, kritika modelu, kritika metody odhadu). Regresní diagnostika obsahuje postupy k identifikaci:

- a) vhodnosti dat pro navržený regresní model,
- b) vhodnosti modelu pro daná data,
- c) splnění základních předpokladů metody nejmenších čtverců.

Regresní diagnostika se blíží průzkumové regresní analýze, která vychází ze znalostí uživatele o analyzovaných datech. Model je navrhován v interakci uživatele se statistickým programem.

V rámci regresní diagnostiky je posuzována přítomnost multikolinearity. Multikolinearita neznamená v pravém slova smyslu porušení předpokladů klasické metody nejmenších čtverců, ale souvisí pouze s předpokladem o

pozitivní definitnosti matice. Je to situace, kdy jeden ze sloupců x matice je lineární kombinací několika ostatních sloupců. V přítomnosti multikolinearity nelze odděleně sledovat vliv jednotlivých vstupních x -proměnných. Základní příčinou vzniku multikolinearity je, že regresní model obsahuje nadměrný počet nezávisle proměnných, které vyjadřují stejné faktory. Dále může být multikolinearita způsobena nevhodným rozmístěním bodů.

K posouzení vhodnosti navrženého lineárního modelu s ohledem na možnou multikolinearitu navrhl Scott testační charakteristiku M_T . Na základě simulačních experimentů byla vytvořena pravidla pro posouzení stupně multikolinearity.

Posouzení kvality dat

Kvalita dat úzce souvisí s užitým regresním modelem. Při posuzování se sleduje zejména výskyt vlivných bodů, které jsou hlavním zdrojem problémů, především zkreslení odhadů a růst rozptylů až k naprosté nepoužitelnosti regresních odhadů parametrů. Vlivné body ovlivňují většinu výsledků a lze je rozdělit do tří základních skupin:

- a) **Hrubé chyby**, které jsou způsobeny měřenou veličinou (vybočující pozorování) nebo nevhodným nastavením vysvětlujících proměnných (extrémy). Jsou obvykle důsledkem chyb při manipulaci s daty.
- b) **Body s vysokým vlivem** jsou speciálně vybrané body, které byly přesně změřeny a obvykle rozšiřují predikční schopnost modelu.
- c) **Zdánlivě vlivné body** vznikají jako důsledek nesprávně navrženého regresního modelu. Podle toho, kde se vlivné body vyskytují, lze provést dělení na:

1. vybočující pozorování, které se na ose y výrazně liší od ostatních,
2. extrémy, které se liší v hodnotách na ose x nebo v jejich kombinaci (v případě multikolinearity) od ostatních bodů.

Vyskytují se však i body, které jsou jak vybočující, tak i extrémní. O jejich výsledném vlivu rozhoduje však rozhoduje zejména to, že jsou extrémy. K identifikaci vlivných bodů typu vybočujícího pozorování se využívá především reziduí a k identifikaci extrémů pak diagonálních prvků projekční matice.

Statistická analýza reziduí vychází z předpokladu, že jde o odhady chyb. Pomocí reziduí se tak ověřují vlastnosti chyb. Rezidua jsou rozlišována na **klasická, normovaná, standardizovaná, Jackknife, predikovaná a rekurzivní**. Různé typy reziduí se liší co do vhodnosti k diagnostickým účelům:

- 1) k identifikaci heteroskedasticity postačují standardizovaná rezidua
- 2) k určení vybočujících bodů Jackknife rezidua nebo predikovaná rezidua,
- 3) k detekci autokorelace rekurzivní rezidua.

K analýze reziduí se používá především různých typů grafů. Mezi klasické patří tři základní typy grafů reziduí, které mohou indikovat nesprávnost navrženého modelu, sezónní trendy, heteroskedasticitu nebo vlivné body v datech. Pokud se v těchto grafech reziduí objeví „mrak“ bodů, je indikována správnost metody nejmenších čtverců. Různé druhy obrazců bodů v grafu indikují převážně nesprávnost v datech nebo nesprávnost modelu.

K identifikaci různých typů vlivných bodů se používá řada grafů, které kombinují rozličné typy reziduí s prvky tzv. projekční matice:

- 1) Graf predikovaných reziduí,
- 2) Williamsův graf,
- 3) Pregibonův graf,
- 4) McCullohův-Meeterův graf,
- 5) Indexové grafy,
- 6) Rankitové grafy.

Ukázka vybraných grafů vlivných bodů viz obr. 2

Při posuzování vlivných bodů je třeba mít na paměti, že mohou nestejně výrazně ovlivňovat různé charakteristiky regrese. Například body ovlivňující výrazně predikci nemusí být z hlediska rozptylu parametru vůbec vlivné. Stupeň vlivu jednotlivých bodů je třeba posuzovat vždy s ohledem na to, které charakteristiky regrese ovlivňují. K identifikaci vlivných bodů existuje řada dalších diagnostik, které lze rozdělit podle dvou základních přístupů:

- 1) První je založen na sledování změn, kterým dojde při vypuštění jednotlivých bodů,
- 2) Druhý přístup vychází z platnosti lineárního regresního modelu se speciální strukturou rozptylů chyb.

Podrobný popis všech diagnostik lze nalézt v příslušné odborné literatuře.

Posouzení kvality navrženého modelu

Kvalitu regresního modelu lze posoudit v případě jedné vysvětlující proměnné x přímo z rozptylového grafu závislosti y na x . V případě více vysvětlujících proměnných mohou však rozptylové grafy mylně indikovat nelinearitu i u lineárního modelu. Z řady různých grafů k posouzení vztahu y a x jsou dva základní:

- 1) parciální regresní grafy
- 2) parciální reziduální grafy

Parciální regresní grafy jsou zařazeny mezi základní nástroje počítačové interaktivní analýzy regresních modelů. Vyjadřují závislost mezi y a zvolenou vysvětlující proměnnou při statisticky neměnném vlivu ostatních vysvětlujících proměnných. Tyto grafy umožňují nejen posouzení kvality navrženého modelu, ale indikují i přítomnost vlivných bodů a nesplnění předpokladů nejmenších čtverců.

Parciální reziduální grafy se označují také jako grafy „komponenta+reziduum“. Jsou speciální analogií parciálního regresního grafu. Jedná se o závislost parciálních reziduí přímo na proměnné x . Parciální reziduální grafy se doporučují především k indikaci rozličných typů nelinearity v případě nesprávně navrženého regresního modelu.

Dalším testem, který vychází přímo z reziduí, je **znaménkový test**. Nesprávnost navrženého regresního modelu se projeví nenáhodností reziduí a tuto nenáhodnost lze testovat právě znaménkovým testem, při němž se určuje počet sekvencí, kde mají rezidua stejná znaménka.

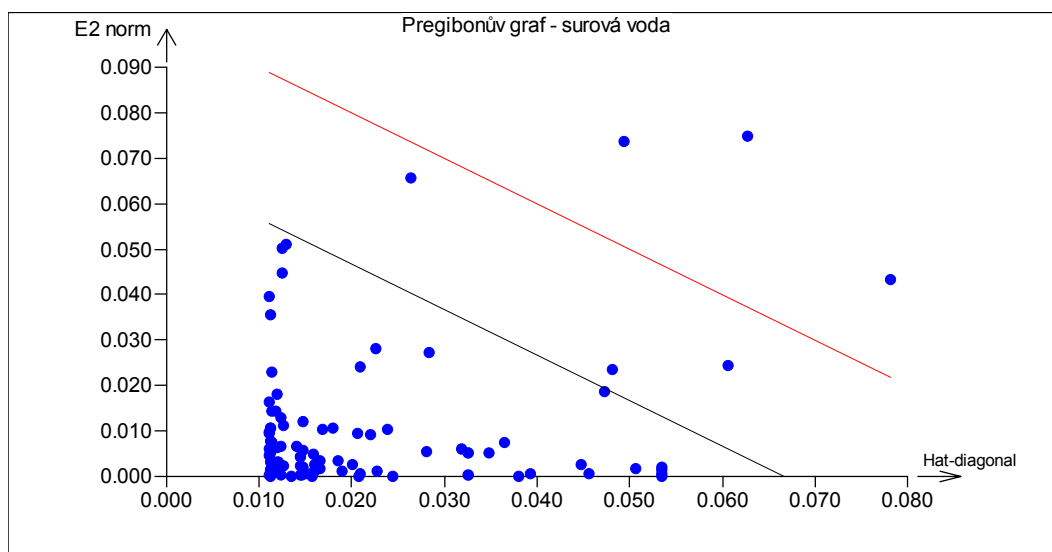
Ověření předpokladů nejmenších čtverců

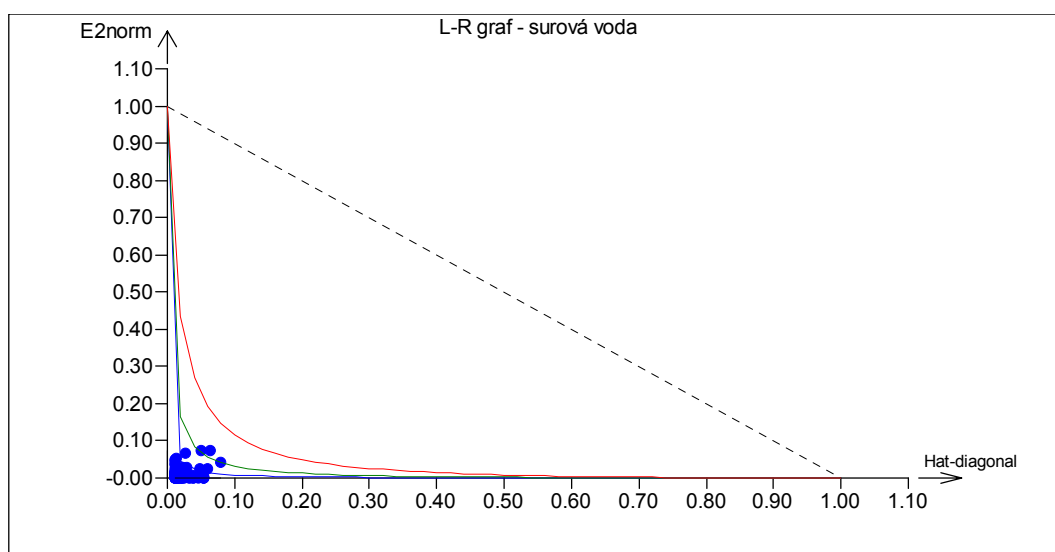
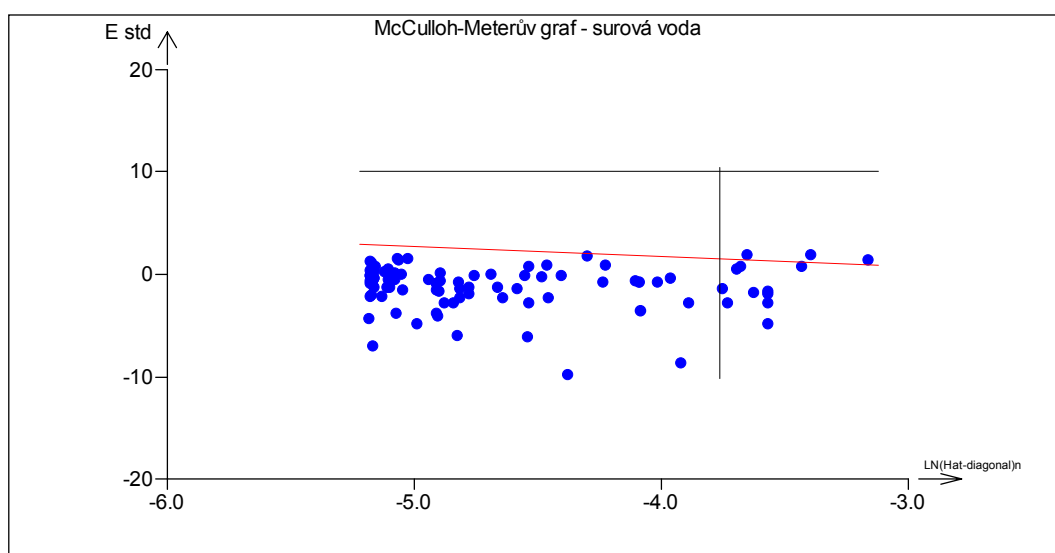
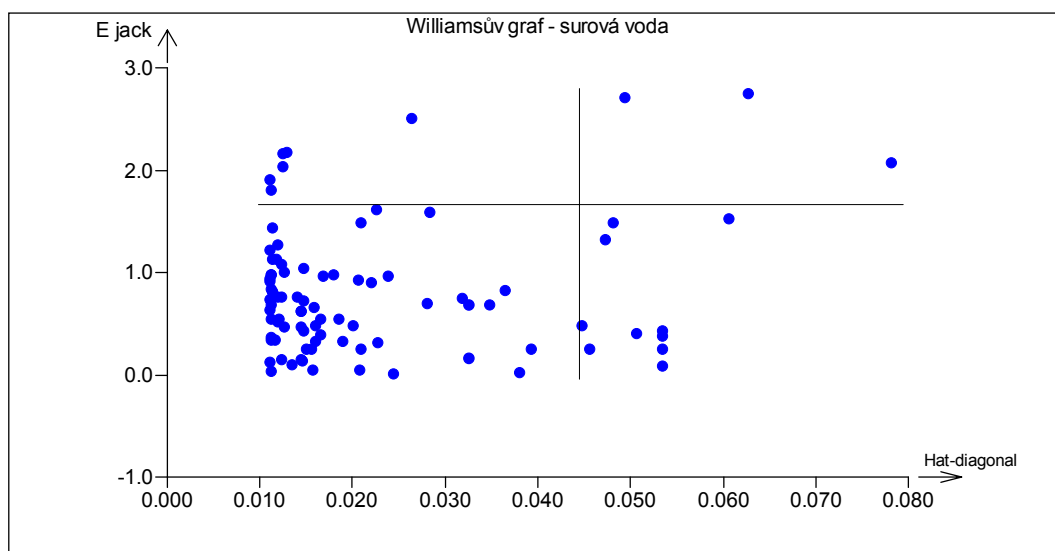
Průvodním jevem řady měřených dat je **heteroskedasticita**, která znamená porušení předpokladu o konstantnosti rozptylu chyb. Je-li rozptyl chyb v datech konstantní, nazývají se data **homoskedastická**. Rozptyl měření bývá rostoucí funkcí velikosti proměnné y , protože relativní přesnost měření je obvykle konstantní. Tento typ heteroskedasticity lze odhalit v grafu závislosti čtverce reziduí na y . Vzniká obrazec s výrazným lineárním nebo nelineárním trendem.

Předpokladem pro správné vyhodnocení regresního modelu je nezávislost pozorování, tedy i vzájemná nezávislost chyb. Není-li tento předpoklad splněn, hovoří se o **autokorelaci**. K testování autokorelace se nejčastěji používá Durbinův-Watsonův a Waldův test. Vysoká hodnota autokorelace může být i důsledkem nesprávně navrženého modelu.

K ověření normality chyb se používá Q-Q graf, v němž se na osu pořadnic vynášejí pořádkové statistiky reziduí a na osu souřadnic kvantily normovaného normálního rozdělení pro pořadové pravděpodobnosti. Pokud je zjištěno, že chyby nemají normované normální rozdělení, může to být způsobeno jiným rozdělením chyb nebo častěji přítomností vlivných bodů.

Obr. 2 Vybrané grafy k identifikaci vlivných bodů





4. VYHODNOCENÍ

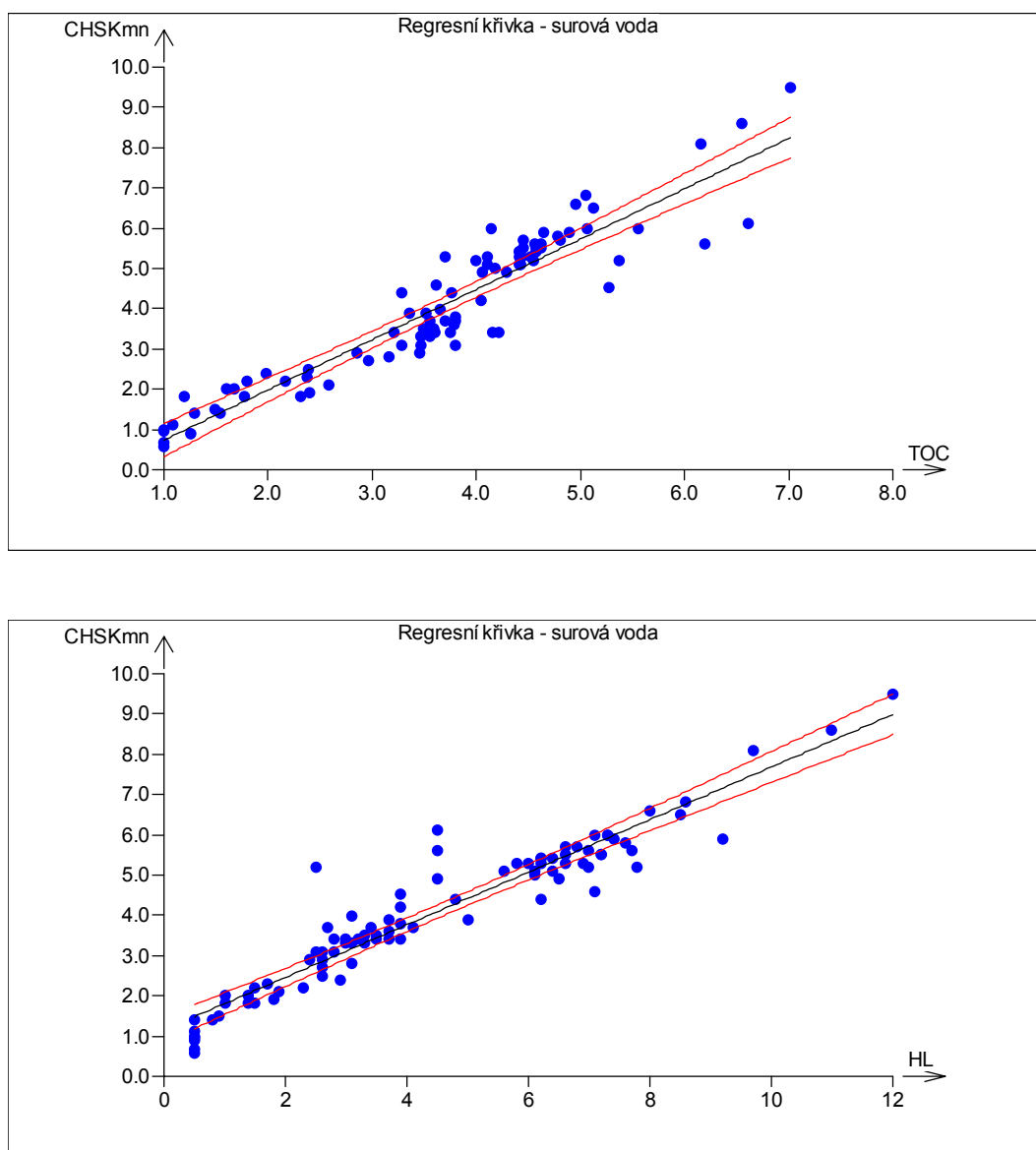
Na obr. 3 jsou graficky znázorněny lineární modely závislosti CHSK_{Mn} na TOC, CHSK_{Mn} na HL a TOC na HL. Tyto lineární modely jsou popsány následujícími statistickými charakteristiky regrese, uvedenými v tabulce, tj. korelačním koeficientem R a koeficientem determinace D.

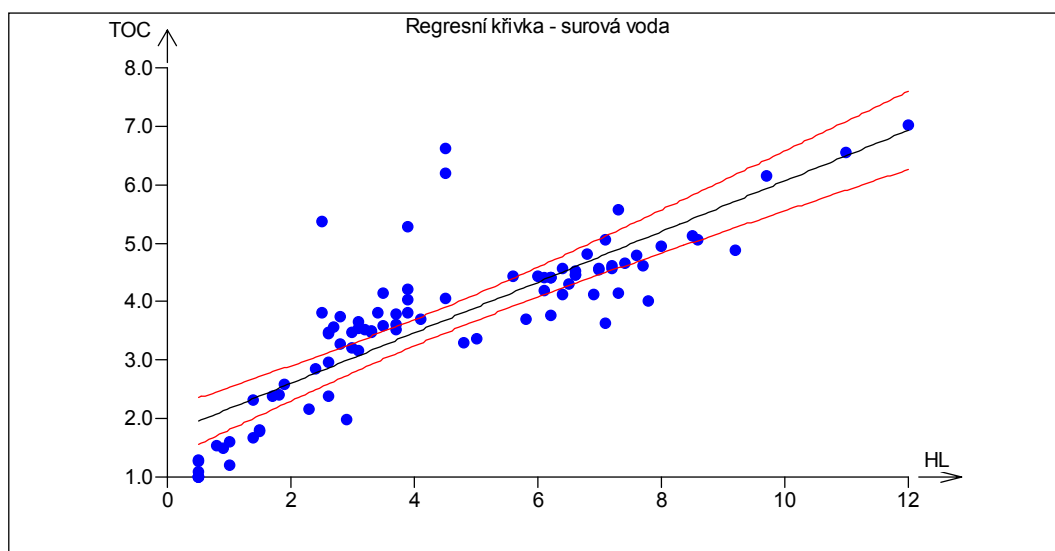
Závisle proměnná y	Nezávisle proměnná x	R	D
CHSK_{Mn}	TOC	0,938	0,880
CHSK_{Mn}	HL	0,952	0,907
TOC	HL	0,841	0,707

Stejným způsobem jako se provádělo statistické testování jednorozměrných lineárních modelů bylo provedeno i testování vícerozměrného lineárního modelu závislosti CHSK_{Mn} na TOC a HL.

Statistické charakteristiky regrese pro vícerozměrný lineární model $Y_{\text{CHSK}(\text{Mn})} = 0.646X_{\text{TOC}} + 0.378X_{\text{HL}}$ vykazují lepší statistické charakteristiky než jednorozměrné modely, tj. $R = 0,985$ a $R^2 = 0,971$.

Obr. 3 Grafické znázornění regresních modelů





5. VYUŽITÍ V PRAXI

Instrumentální analýza TOC je metoda rychlá, stanovení CHSK_{Mn} poněkud časově náročnější a pracnější. Středisko laboratoří Most využívá stanovení TOC k rychlé kontrole vodojemů. Výsledek analýzy je přepočten pomocí koeficientu na CHSK_{Mn} . Vyhláška č. 252/2004 Sb. uvádí pro CHSK_{Mn} limitní hodnotu 3 mg/l a pro TOC 5 mg/l. Na základě těchto limitních hodnot lze vyčíslit **teoretický poměr $\text{CHSK}_{\text{Mn}}/\text{TOC}$ 0,6**.

Skutečný přepočtový koeficient byl stanoven na základě matematicko-statistického zpracování celkem 500ti poměrů $\text{CHSK}_{\text{Mn}}/\text{TOC}$ vzorků pitných vod odebraných ze sítí. Při statistickém zpracování byl využit model jednorozměrných dat. Ověřením základních předpokladů bylo zjištěno, že matematický průměr není zcela korektní. Proto byla provedena mocninná transformace a vypočten **opravený průměr poměru $\text{CHSK}_{\text{Mn}}/\text{TOC}$, tj. přepočtový koeficient, který představuje hodnotu 0,58**.

Přepočet TOC na CHSK_{Mn} se provádí pro rychlejší orientaci provozních techniků, kterým stanovení TOC není zatím blízké.

6. ZÁVĚR

Vyčíslený regresní vztah mezi CHSK_{Mn} a TOC a stanovený přepočtový koeficient platí pro testované soubory.

Matematicko-statistické zpracování a vyjádření možné závislosti má být v podstatě návodem pro hledání vztahů mezi CHSK_{Mn} a TOC ve vodách a jejich případné využití v praxi.

LITERATURA

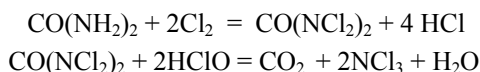
- 1) ČSN EN ISO 8467 Jakost vod. Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem.
- 2) ČSN EN1484 Jakost vod. Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC).
- 3) Meloun M., Militký J.: Statistické zpracování experimentálních dat. PLUS, Praha, 1994
- 4) Hebák P., Hustopecký J.: Vícerozměrné statistické metody s aplikacemi. SNTL/ALFA, Praha, 1987
- 5) Meloun M., Militký J.: Kompendium statistického zpracování dat, Academia, Praha, 2006

VÝZNAM CELKOVÉHO UHLÍKU A CELKOVÉHO DUSÍKU PRO HODNOCENÍ KVALITY BAZÉNOVÝCH VOD

Svatopluk Krýsl, Jiří Lexa, Eva Křesáková, Věra Chladová

Zdravotní ústav se sídlem v Plzni

Dezinfekce bazénových vod se neobjede bez využití sloučenin chlóru. Vzhledem k jeho reaktivitě je nasnadě, že reakční produkty mohou znamenat určité riziko nejen pro bakterie ale i pro plavce, popřípadě pro plavčíky. Produktů dezinfekce je dnes známa celá řada^{1,2}. Především jde o chloraminy a chlorderiváty močoviny (ukazatelem je vázaný chlór), trihalomethany, chlorečnany a chlorderiváty organických kyselin. Podle současných poznatků je největším zdravotním rizikem přítomnost trichloraminu a trihalomethanů. Koupání tak může mít vedle nesporných relaxačních účinků na pohybový aparát člověka i jistý negativní dopad na jeho zdraví. Trihalomethany jsou v souvislosti s jejich karcinogenními účinky nejvíce studovanou skupinou látek obsažených v bazénových vodách³. Další zajímavou skupinou látek jsou halogenované ketony, které mohou dráždit oči, kůži a mukózní membrány⁴. Dalším významným iritantem je zmíněný trichloramin. Je to vysoce těkává látka, která vzniká ve vodném prostředí jako produkt reakce močoviny a chlóru:



Vzhledem k jeho těkávým vlastnostem je vzniklý trichloramin relativně rychle uvolňován z vodného prostředí do plynné fáze a v prostředí bazénové haly vytváří známý „chlorový“ zápach. Je to látka i s významným iritujícím vlivem na respirační trakt s možnou prevalencí astmatu, jak ukázala nedávná studie na dětech⁵, ale i na plavčících⁶. V současné době je WHO doporučená limitní koncentrace trichloraminu v prostředí bazénů 0,5 mg/m³, která je, jak ukazují výsledky české studie u pražských bazénů⁷, i často překračovaná.

Z uvedeného je zřejmé, že naznačené reakční produkty jsou důsledkem přítomnosti nejen chlóru, ale i uhlikatých a dusíkatých sloučenin, které jsou do bazénové vody vnášeny především koupajícími se osobami. Primární znečištění bazénové vody nastává během koupání lidí, dochází přitom k obohacení bazénové vody o chemické látky přítomné v povrchových vrstvách pokožky, potu a moči (např. močovina, mastné kyseliny, aminokyseliny, chloridy, dusičnany atd.).

Protože převážná většina organických látek znečišťujících bazénovou vodu obsahuje uhlík a dusík, mohou tyto dva prvky sloužit jako indikátory znečištění. V běžné analytické praxi se koncentrace organického uhlíku ve vodách stanovuje buď přímo, jako celkový organický uhlík (TOC), nebo nepřímo, jako chemická spotřeba kyslíku manganistanem (CHSK_{Mn}), příp. dichromanem (CHSK_{Cr}).

Celkový dusík (N_{celk}) se skládá z dusíku anorganického (N_{anorg}) a dusíku organického (N_{org}). Koncentrace celkového organického dusíku (N_{org}) se stanovuje nepřímo, jako rozdíl celkového dusíku (N_{celk}) a celkového anorganického dusíku (N_{anorg}). Pro celkový anorganický dusík v bazénových vodách obvykle platí:

$$N_{\text{anorg}} = N_{\text{NO}_3} + N_{\text{NH}_4+\text{NH}_3} + N_{\text{NH}_2\text{Cl}} + N_{\text{NHCl}_2} + N_{\text{NCl}_3}.$$

Celková koncentrace chloraminů a chloramidů se stanovuje jako tzv. vázaný chlór (Cl_{2,váz}). Vzhledem k tomu, že koncentrace dusičnanového dusíku je většinou mnohem větší, než koncentrace ostatních anorganických forem dusíku, můžeme položit N_{anorg} ≈ N_{NO3} a koncentraci organického dusíku vypočítat ze vztahu:

$$N_{\text{org}} \approx N_{\text{celk}} - N_{\text{NO}_3}$$

Zajímavou, dnes již často opomíjenou možností stanovení organických látek ve vodě, je použití spektrofotometrie v ultrafialové oblasti okolo 254 nm, ve které absorbuje řada organických i anorganických látek, včetně chloraminů.

Následující tabulka shrnuje výsledky zkoušení vzájemné korelace výše uvedených ukazatelů, za předpokladu lineární závislosti, při hladině významnosti⁸ α = 0,05. Analytickým nástrojem byl program "Korelace" Microsoft Excel 2000. Program měří vztah mezi dvěma sadami dat, která jsou vážena, aby nebyla závislá na použité jednotce míry. Graficky jsou rozlišeny tři úrovně hodnot korelačního koeficientu - statistické významnosti korelace.

Tab.I Vzájemná korelace vybraných ukazatelů (86 vzorků)

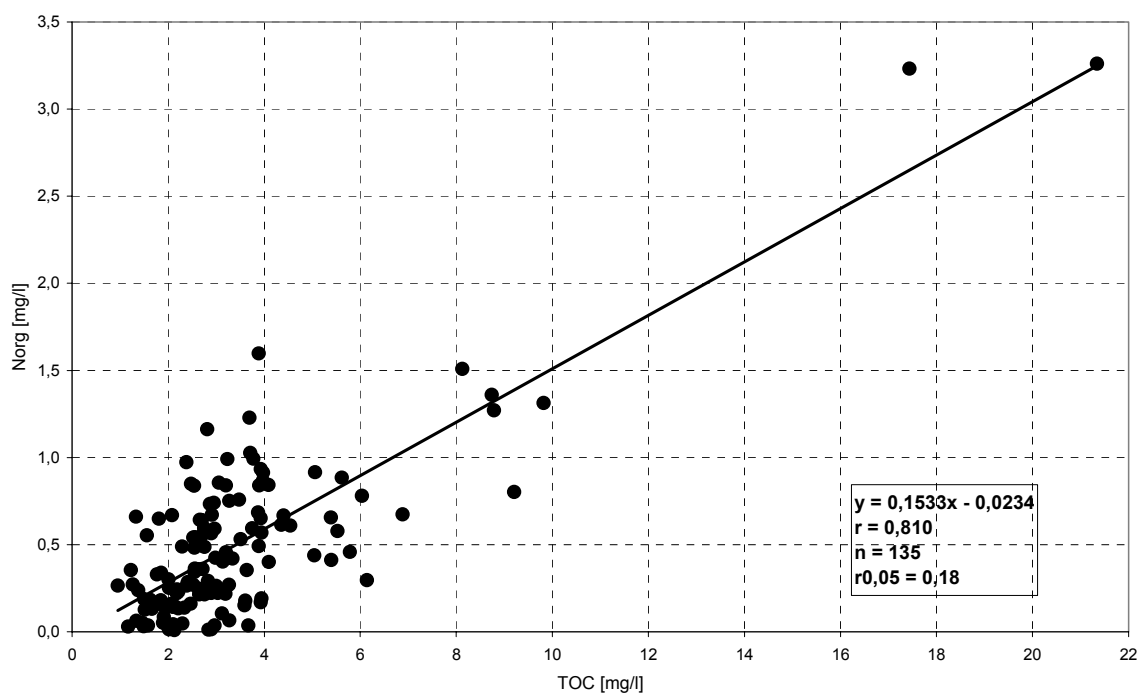
	TOC	CHSK _{Mn}	N _{celk}	N _{org}	NO ₃ ⁻	Cl _{2,váz}
TOC	1					
CHSK _{Mn}	0,37	1				
N _{celk}	0,38	0,33	1			
N _{org}	0,89	0,19	0,44	1		
NO ₃ ⁻	0,09	0,29	0,94	0,11	1	
Cl _{2,váz}	0,07	0,35	0,42	0,09	0,43	1

rozišení: bílý podklad ($0 < |r| \leq 0,25$), šrafováno ($0,25 < |r| \leq 0,70$), šedivý podklad ($0,70 < |r| \leq 1,00$)

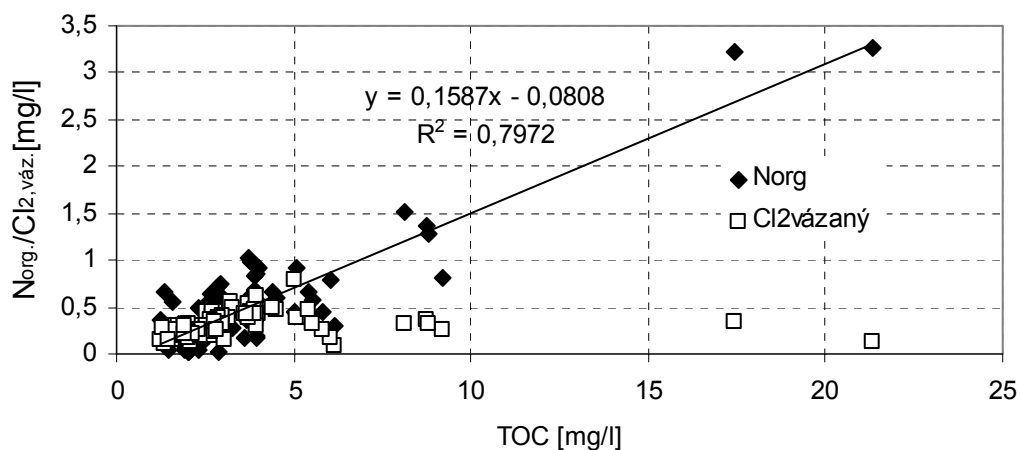
Kritická hodnota $r_{0,05}$: 0,22 (n=86)

Z uvedené tabulky je především zřejmá vysoce **významná korelace mezi TOC a N_{org}**, ve srovnání s méně významnou korelací mezi **TOC a CHSK_{Mn}**, potvrzující specifický charakter znečištění bazénové vody. Příčinou je pravděpodobně neúplnost oxidace organických látek manganistanem. Charakter organických látek v recirkulované bazénové vodě je tedy jiný, než ve vodě pitné. Četné organické sloučeniny se za podmínek stanovení oxidují manganistanem příliš pomalu a jen částečně.

Následující obrázky uvádí podrobnější informace o korelaci některých vybraných ukazatelů. Protože výsledky TOC mají ve skupině výše uvedených ukazatelů jednoznačnou interpretaci, byly tyto ukazatele korelovány s TOC. (r je korelační koeficient, n počet dvojic dat a $r_{0,05}$ je příslušná kritická hodnota korelačního koeficientu při hladině významnosti⁸ $\alpha = 0,05$).



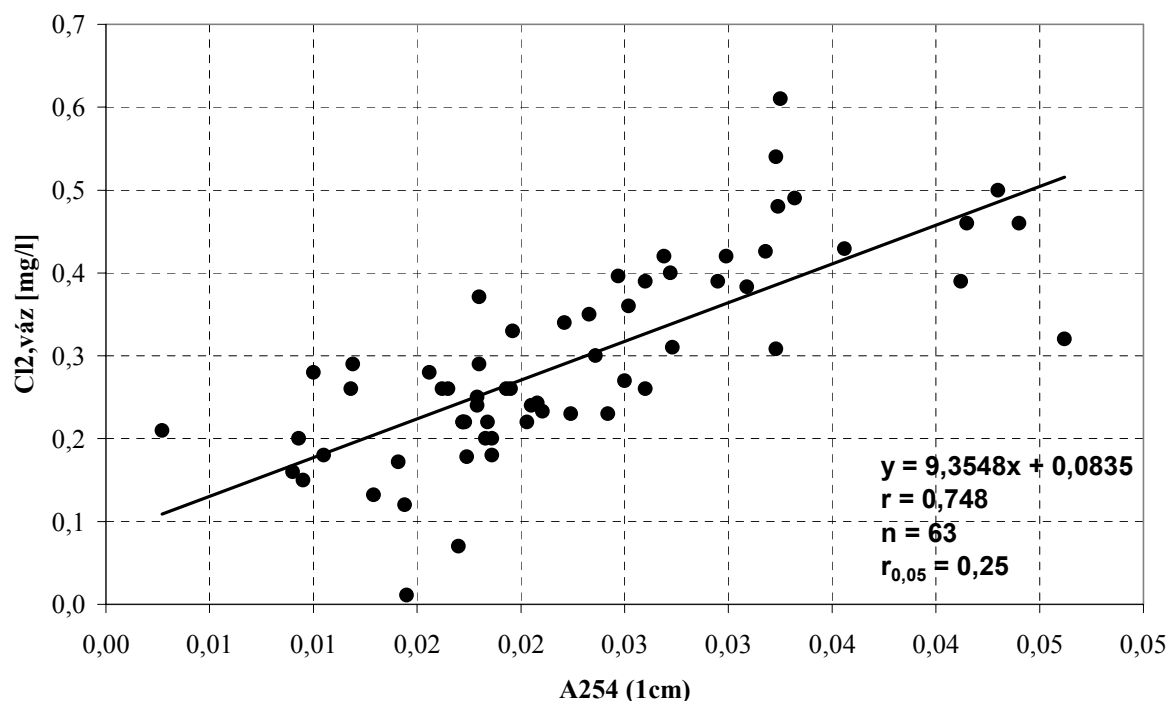
Obr.1 Korelace organického uhlíku a organického dusíku v bazénové vodě



Obr.2 Korelace organického uhlíku s organickým dusíkem a vázaným chlórem

Závislost koncentrace vázaného chloru na TOC má zajímavý průběh. V prvním, lineárním úseku byla zjištěna vysoce významná korelace mezi oběma ukazateli. Nelineární část začíná přibližně od koncentrace 5 mg/l TOC. Pokles koncentrace $\text{Cl}_{2,\text{váz.}}$ může být např. způsoben poklesem koncentrace reaktivních aminoskupin v přítomných organických látkách v recirkulované bazénové vodě, popřípadě omezenou koncentrací volného chlóru.

Vysoce významná korelace mezi vázaným chlórem a absorbcí by mohla být zajímavá ke kontinuálnímu monitorování koncentrace vázaného chloru v bazénové vodě (viz obr.3).



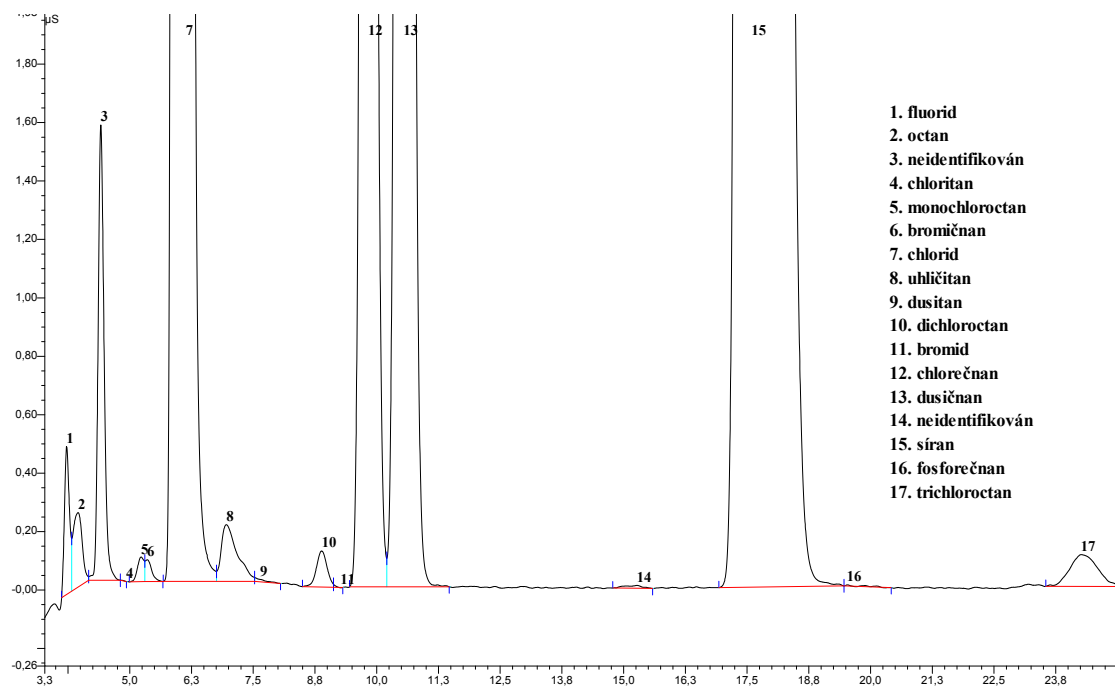
Obr.3 Korelace organicky vázaného chlóru a absorpance při 254 nm

Výsledky CHSK_{Mn} podávají pouze částečnou a zkreslenou informaci o znečištění bazénových vod organickými látkami. Zachycují pravděpodobně pouze jakousi část organických látek, přítomných hlavně v původní napájecí vodě, a nikoliv všechny další organické látky, které se do vody dostávají během provozu bazénu. Pro ilustraci jsou v následující tabulce uvedeny výsledky chemického složení dvou vzorků recirkulované bazénové vody se společnou plnicí vodou, po určité době provozu (vzorek 1 – bazénová voda na začátku provozu, vzorek 2 – po určité době provozu).

Tab.II. Chemické složení typického vzorku bazénové vody

Vzorek	NO_3^- [mg/l]	CHSK_{Mn} [mg/l]	Cl_2 vázaný [mg/l]	Cl_2 volný [mg/l]	TOC [mg/l]	N_{org} [mg/l]	ClO_3^- [mg/l]
bazénová voda 1	20	1,6	0,32	0,47	8,1	1,5	17
bazénová voda 2	21	1,9	0,34	0,39	17,4	3,2	18

Přestože hodnoty TOC i N_{org} v tabulce mají dvakrát vyšší hodnoty u vzorku bazénové vody 2, hodnoty CHSK_{Mn} jsou pro oba vzorky prakticky stejné. V obou uvedených vzorcích bazénové vody byly dále stanoveny anionty metodou iontové chromatografie. V tomto vzorku byly nalezeny i relativně vysoké koncentrace bromičnanu – až 80 $\mu\text{g/l}$.



Obr.4 Ukázkový chromatogram vzorku bazénové vody

Vzhledem k tomu, že nálezy bromičnanu v bazénových vodách nejsou neobvyklé, měla by být jejich přítomnosti věnována dostatečná pozornost, což se, bohužel, zatím neděje. Z hlediska zdravotních rizik nelze totiž jejich přítomnost ignorovat. Předpokládáme-li orální příjem 50 ml bazénové vody při průměrné hodině plavání, je orální příjem bromičnanu jen z této vody 4 μg , což například v případě kojenců již překračuje hodnotu celkového denního příjmu (TDI), který je stanoven na 1 $\mu\text{g/kg}$ živé váhy. Pro ilustraci je na obrázku 4 uveden chromatogram vzorku typické bazénové vody. Z něho je patrná přítomnost i vysoké koncentrace chlorečnanu (viz též tab.II.). Jeho přítomnost může přivodit těž, podobně jako u bromičnanu, významná zdravotní rizika. Podle údajů WHO⁹ je TDI prozatímne stanoveno na hodnotu 30 $\mu\text{g/kg}$ živé váhy za den. Orální příjem chlorečnanu při koncentraci 18 mg/l činí 900 μg !

Přítomnost bromičnanu a chlorečnanu v bazénové vodě lze snadno vysvětlit. Jsou původně přítomné v roztoku chlornanu používaného k dezinfekci. Koncentrace chlorečnanu a bromičnanu jsou zde relativně stálé a mají tendenci se v bazénové vodě kumulovat. Chlorečnan je vhodným, citlivým indikátorem použitého dezinfekčního prostředku. Podle současně platné vyhlášky, kterou se stanoví hygienické požadavky na bazénovou vodu (č.135/2004 Sb.), oba vzorky vyhovovaly hygienickým požadavkům podle přílohy č.4 k této vyhlášce.

Výsledky CHSK_{Mn} nejsou vhodným ukazatelem kvality recirkulované bazénové vody. Rozklad organických látek v bazénové vodě oxidací manganistanem je nedostatečný a měl by být nahrazen účinnějším rozkladem. Jednou z možností je použití parametrů TOC a N_{org} . Ačkoliv celkový organický uhlík (TOC) a celkový organický dusík (N_{org}) nemají přímý hygienický význam, mohou dobře posloužit jako indikátory kvality a ke kontrole účinnosti technologie čištění bazénových vod. Oba tyto ukazatele jsou také indikátory potenciálního nebezpečí přítomnosti vedlejších produktů dezinfekce bazénových vod, které již hygienický význam mají. Jako neméně důležité se ukazuje sledovat kvalitu používaných roztoků chlornanu sodného z hlediska možné přítomnosti chlorečnanu a bromičnanu.

POUŽITÁ LITERATURA

1. Zwiener C., Richardson S.D., DeMarini D.M., Grummt T., Glauner T., Frimmel F.H.: *Drowning in disinfection byproducts? Assessing Swimming Pool Water*. Environ. Sci. Tech. 41, 363-372 (2007).
2. Kim H., Shim J., Lee S.: *Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water*. Chemosphere 46, 123-130 (2002).
3. Judd S.J., Jeffrey J.A.: Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids, Water Res., 29, 1203-1206 (1995).
4. Wildsoet C.F., Chiswell B.: The cause of eye irritation in swimming pools. Water Sci. Technol. 21, 241-244 (1989).
5. Bernard A., Carboneille S., Nickmilder M., de Burbure C.: Non-invasive biomarkers of pulmonary damage and inflammation: Application to children exposed to ozone and trichloramine. Toxicol. Appl. Pharmacol. 206, 185-190 (2005).
6. Jacobs J. H., Spaan S., van Rooy G. B. G. J., Meliefste C., Zaat V. A. C., Rooyackers J. M., Heederik D.: Exposure to trichloramine and respiratory symptoms in indoor swimming pool workers. Eur Respir J. 29, 690-698 (2007).
7. Černý I.: *Dráždivé plyny v ovzduší bazénů – mýty a skutečnost*. Sborník přednášek z odborné konference Hygiena bazénových a rekreačních vod, březen 2007, str.3.
8. Eckschlager K., Horák I., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. SNTL, Praha 1980, str. 103.
9. Guidelines for Drinking-water Quality, třetí vydání, WHO, Ženeva 2004.

AKREDITACE KOMERČNĚ DOSTUPNÝCH METOD ZKOUŠENÍ („READY-TO-USE TEST KIT METHODS“)

Eva Klokočnicková*, Lubomír Kábrt, Eva Břízová

**Český institut pro akreditaci, o.p.s.*

Požadavky pro využití těchto metod v akreditované laboratoři (akreditované metody) vycházejí z požadavků normy ČSN EN ISO/IEC 17025: „Laboratoř musí používat takových zkušebních metod, které splňují potřeby zákazníka a které jsou vhodné pro zkoušky, které laboratoř provádí. Zákazník musí být o volbě metody informován. Validace metody se musí provést v takové šíři, jak je to třeba ke splnění potřeb týkajících se daného použití nebo oblasti použití. Rozsah a správnost hodnot, které lze získat z validovaných metod musí odpovídat potřebám zákazníků.“

Metody komerčně dostupné jsou specifikovány výrobcem. Zákazník by měl být v rámci přezkoumání nabídek poptávek a smluv upozorněn na skutečnost, že tyto metody nejsou identické s normovanými postupy vyžadovanými či doporučovanými některými právními předpisy.

LABORATOŘ, KTERÁ ŽÁDÁ AKREDITACI TĚCHTO METOD, MUSÍ:

- na podkladě pracovního postupu kitu vypracovat vlastní standardní operační postup (SOP) splňující požadavky normy ČSN EN ISO/IEC 17025 (viz kapitola 5.4.4 normy),
- v příloze osvědčení o akreditaci vyznačit v názvu metody použití kitu. Laboratoř v závorce uvede zdroje, které sloužily k vypracování SOP. Normu lze jako zdroj SOP uvést pouze tehdy, pokud ji uvádí výrobce kitu jako zdroj ve svém návodu k použití kitu,
- provést důslednou verifikaci validačních parametrů uváděných výrobcem (viz kapitola 5.4.5.2 normy). Není-li součástí parametrů uváděných výrobcem kitu správnost (trueness) a shodnost (precision), měly by tyto parametry být stanoveny v rámci dodatečné validace kitu,
- provést ověření v přístroji naprogramované kalibrační křivky (týká se jednoúčelových fotometrů dodaných výrobcem) v odpovídajícím počtu bodů se zahrnutím koncových bodů pracovního rozsahu a kalibrační křivku pravidelně kontrolovat dle zavedeného systému řízení kvality (viz kapitola 5.9. normy),
- provést odhad nejistoty měření dle požadavků ČSN EN ISO/IEC 17025.(viz kapitola 5.4.6 normy),
- v rámci verifikace/validace metody porovnat výsledky naměřené použitím komerčně dodávaných kitů s výsledky získané normovanou metodou v případě, že taková existuje (lze při tom spolupracovat s jinou akreditovanou laboratoří),
- výsledky těchto metod pravidelně ověřovat účastí v mezilaboratorním porovnávání zkoušek (viz kapitola 5.9 normy a související metodický pokyn ČIA MPA 30-03-07),
- provést validaci odpovídající rozsahu, pokud je metoda použita na matrici, která je sice výrobcem deklarována, ale výrobce pro ni neuvádí validační parametry (např. je zmíněna vhodnost pro potraviny ale výrobce uvádí postup a validační parametry jen pro vodu).

PODĚKOVÁNÍ

Děkujeme technické komisi ČIA pro chemické analýzy za významnou spolupráci při vzniku tohoto příspěvku, za četné připomínky a mnohá doplnění.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

ČSN EN ISO/IEC 17025:2005: Posuzování shody – Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří

ISO 17381:2003 Water quality – Selection and application of ready-to-use test kit methods in water analysis.

TRANSFORMACE 3 SUBJEKTŮ AKREDITOVANÝCH ČIA A 1 SUBJEKTU S POSOUZENÍM ASLAB DO 1 AKREDITOVANÉHO CELKU

Radka Hušková, Jana Kabátová

Pražské vodovody a kanalizace, a.s.

Pražské vodovody a kanalizace, a.s. (PVK) je společnost, která zajišťuje výrobu pitné vody, provozování vodovodů a vodárenských zařízení, rozbory vod a chemikálií, odkanalizování a čištění odpadních vod. PVK rozvíjí i další služby související s touto hlavní činností tak, aby poskytovala komplexní služby v oboru vodovodů a kanalizací. PVK patří mezi devět samostatně hospodařících vodohospodářských společností Veolia Voda Česká republika. Mezi další společnosti Veolia Voda ČR patří: 1.JVS, a.s. s dceřinou společností VODOSPOL Klatovy, 1. SčV, a.s., Královéhradecká provozní, a.s. s dceřinou společností Aqua Rychnov s.r.o., Středočeské vodárny, a.s., Středomoravská vodárenská, a.s., Severočeské vodovody a kanalizace, a.s. s dceřinou společností VOSS Sokolov, s.r.o., Vodárna Plzeň a.s., Zlínská vodárenská, a.s. Služby poskytované společnostmi Veolia Voda v ČR jsou unifikované a metodicky řízené ředitelstvím Veolia Voda pro střední Evropu a Rusko. Tato skutečnost platí i pro laboratorní činnost – kontrolu kvality pitné vody, odpadní vody a kalů a s tím spojené vzorkování.

V prosinci 2006 získala společnost PVK pro zavedení integrovaný systém řízení jakosti a BOZP certifikát podle ČSN EN ISO 9001:2001 a OHSAS 18001:1999 na všechny činnosti (dále jen certifikace ISO).

Činnost útvaru kontroly kvality vody (ÚKKV) bylo nutné provázat s certifikací ISO. Služby ÚKKV jsou poskytovány jak pro vlastní potřebu akciové společnosti, tak v rámci skupiny Veolia Voda a všem fyzickým a právnickým osobám na objednávku.

ÚVOD

Cílem příspěvku je seznámit odbornou veřejnost s postupem transformace 4 laboratoří a 2 vzorkovacích skupin PVK, které pracovaly v souladu s ČSN EN ISO/IEC 17025 jako 4 samostatné subjekty od roku 2000 resp. od roku 1999, do 1 zkušební laboratoře ÚKKV.

V rámci transformace byly tyto 4 laboratoře včetně 2 oddělení provádějících vzorkování v roce 2007 posouzeny Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. (ČIA) jako jeden akreditovaný subjekt se samostatným vzorkováním jak pitných tak odpadních vod, zároveň byla provedena změna na aktuální verzi ČSN EN ISO/IEC 17025:2005 a byl posouzen flexibilitní rozsah akreditace a pro vybrané metody (organické analýzy a kovy AAS, ICP-OES) byla přiznána flexibilita typu 2, pro ostatní metody typu 1 (základní chemické, mikrobiologické a biologické analýzy). Každý z uvedených subjektů měl vlastní systém jakosti v souladu s uvedenou ČSN, ovšem jednotlivé systémy se pochopitelně lišily. Systémy vytvářely nezávisle různé osoby.

V rámci auditu byla posouzena součinnost ÚKKV se Severočeskými vodovody a kanalizacemi, a.s., členem skupiny Veolia Voda ČR, Středisko laboratoří Most (SčVK) v oblasti předúpravy vzorků (extrakce a úprava extraktu) na stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků a vybraných pesticidů (včetně triazinových herbicidů).

SčVK předúpravu vzorků provádí podle odběrového SOP SčVK, jehož přílohou je postup extrakce a úpravy extraktu popsany v SOP ÚKKV. Předúpravu vzorků provádí analytici SčVK, pověření činností vzorkaře v rámci samostatného vzorkování.

V současnosti, po akreditaci ÚKKV jako celku, nabízí ÚKKV 153 akreditovaných zkoušek a 13 akreditovaných postupů vzorkování, které pokrývají odběry a rozbory pitné, balené, povrchové, surové, podzemní a odpadní vody a vody z technologických mezistupňů (mezioperační vody) a kalů.

DŮVODY SPOLEČNÉ AKREDITACE

Před zahájením celého procesu měla společnost PVK 3 laboratoře pitných vod včetně vzorkování akreditované ČIA a laboratoř odpadních vod včetně vzorkování byla držitelem osvědčení ASLAB, tak jak minimálně požaduje pro tuto oblast zkoušení současný právní řád ČR. V rámci zvyšování kvality služeb bylo rozhodnuto, že PVK zahájí proces certifikace ISO a pochopitelně laboratoře s již zavedeným systémem jakosti se musí do tohoto systému začlenit. Při úvodních rozvahách a tvorbě systému pro certifikaci ISO v PVK jsme zjistili, že ačkoli mají jednotlivé laboratoře zavedený systém jakosti, systém je různorodý a nelze jej v rámci 4 základních procesů jednoduše popsat. Vystala nutnost jednoznačné definice útvaru v rámci certifikace ISO společnosti a popis činnosti útvaru ve vznikající dokumentaci PVK podle ČSN EN ISO 9001:2001 (koncepte jednoho ÚKKV, nikoliv dílčí akreditované subjekty v rámci ÚKKV). Po úvodních rozvahách jsme dospěli i k potřebě zjednodušit

administrativu v rámci zkušební laboratoře při akreditaci jako celku, upravit některé postupy podle nově zavedeného systému certifikace ISO (nap. řízení dokumentace – vedení dokumentace na intranetu v elektronické podobě, pokud je to možné), využít možnosti nabídky komplexních zákaznických služeb, rozšířit počet zákazníků, kterým bude prováděna dodávka analýz, a to vzhledem k akreditaci ČIA nově pro zkoušky a vzorkování pro oblast odpadní vody a kalů.

Filosofie celého systému vedla k minimalizování duplicity činností jak uvnitř ÚKKV (zavedení společného systému managementu útvaru včetně centrálně řízených činností jako jsou interní audity, řízení neshod apod.) tak v rámci PVK. Z toho vyplývá i úspora nákladů na akreditaci a dozorové návštěvy ČIA.

Společná akreditace všech 6 oddělení ÚKKV v rámci 1 zkušební laboratoře PVK – útvar kontroly kvality vody byla jedním z cílů jakosti PVK stanovených pro systém certifikace ISO na rok 2007.

ZÁSADY SPOLEČNÉ AKREDITACE

Před zahájením celé transformace bylo nutné provést audit systému ve všech odděleních ÚKKV, detailně popsat shody a rozdíly v jednotlivých systémech. Jak to obvykle bývá, rozdílů bylo podstatně více. Bylo tedy nutné definovat základní linii, co bude společné pro celý útvar a co se ponechá individuálně rozdílné, aniž by to zabraňovalo akreditaci útvaru jako 1 zkušební laboratoře. Byla zahájena transformace, která vedla k průniku stávajících systémů managementu při ponechání specifík jednotlivých pracovišť. Specifika bylo nutné do systému zapracovat.

Byli jsme si vědomi, že nutné musí vzniknout společný systém managementu ÚKKV, který bude navazovat na předcházející systémy jednotlivých laboratoří. Dále, že musí být jednoznačně definováno ukončení původního systému a převedení na systém nový. Aby nedocházelo k tvorbě nových dokumentů pouze s formálními změnami, ponechali jsme vybrané společné postupy popsané v příručce kvality v původní formě s tím, že budou uplatňovány změny postupně v rámci aktualizace dokumentů.

Rozhodli jsme se, že bude zachována platnost původních standardních operačních postupů a souvisejících dokumentů a záznamů na jednotlivých pracovištích. Pro zjednodušení i tak velmi rozsáhlých změn jsme minimalizovali přechislování dokumentace a podobné administrativní činnosti. Úspěšně jsme zavedli pro přechodné období systém převodníků.

FINANČNÍ BILANCE

Vzhledem k tomu, že jedním z podnětů akreditace 1 subjektu místo 4 laboratoří byl i předpoklad finanční úspory, zabývali jsme se i ekonomickou stránkou.

Skutečné náklady na jednotlivé proběhlé akreditace ČIA a posouzení ASLAB byly přibližně 450 tis. Kč (ceny z roku 2003/2004, bez dozorových návštěv); náklady na společnou akreditaci ÚKKV v roce 2007 byly stanoveny ve stejné výši, kde cena zahrnuje i udělení flexibilního rozsahu akreditace, akreditaci samostatného vzorkování a posouzení podle 17025:2005.

Významnější finanční úsporu lze očekávat v oblasti nákladů na pravidelné dozorové návštěvy (1 roční poplatek, 1 dozor v rozsahu 1 oddělení).

Snížení nákladů na další akreditaci by mělo být docíleno redukcí počtu zkoušek slučováním stejných zkoušek do jednoho zkušební postupu v rámci celého ÚKKV.

VÝCHOZÍ STAV PŘED TRANSFORMACÍ

ÚKKV byl složen ze dvou provozních laboratoří – oddělení laboratorní kontroly (OLK) Káraný a Želivka, dvou centrálních laboratoří pro oblast pitné resp. odpadní vody – OVK Praha a OVK odpadních vod (OV) a dvou oddělení provádějících vzorkování v oblasti pitné resp. odpadní vody – oddělení inspekce distribuční sítě (OIDS) a oddělení kvalitativní kontroly odpadních vod (OKK OV).

V rámci ÚKKV byly 3 samostatně akreditované zkušební laboratoře: OVK Praha včetně vzorkování OIDS (od roku 2000, druhá akreditace s platností do roku 2008), OVK Káraný a OVK Želivka (od roku 2001, druhá akreditace s platností do roku 2009) a 1 laboratoř s posouzením ASLAB: OVK OV včetně vzorkování OKK OV (od roku 1999, druhé posouzení s platností do roku 2008). Každý z těchto 4 subjektů měl v organizační struktuře svého manažera kvality a metrologa.

Dílčí akreditace nebyly koordinovány, takže v průběhu kalendářního roku byly v ÚKKV provedeny minimálně 4 pravidelné dozorové návštěvy ČIA resp. ASLAB.

Systém managementu laboratoří akreditovaných ČIA byl obdobný, v případě posouzení ASLAB byl menší důraz kladen na organizační část systémové normy 17025.

ZKUŠEBNÍ LABORATOŘ ÚKKV – PO TRANSFORMACI

Organizační struktura zůstala víceméně zachována, ÚKKV je laboratoř složená ze 6 oddělení, přičemž 2 vzorkařská oddělení pracují v součinnosti s příslušným laboratorním oddělením.

V rámci ÚKKV je ustanoven 1 vedoucí zkušební laboratoře (manažer ÚKKV), 1 manažer kvality ÚKKV a 1 metrolog ÚKKV (vzájemný zástup).

Každé oddělení má vedoucího oddělení ve smyslu MPA 10-01-05. V každém laboratorním oddělení je určen referent laboratoře – analytik *pověřený výkonem činnosti manažera kvality resp. metrologa oddělení* (manažer kvality resp. metrolog oddělení), který provádí každodenní zabezpečování kvality v rámci oddělení a je jakýmsi asistentem manažera kvality útvaru a metrologa útvaru.

Postupné zavádění společného systému managementu trvalo od října 2005 a v průběhu celého roku 2006. Přihláška k akreditaci byla podána na ČIA začátkem února 2007.

DÍLČÍ KROKY SJEDNOCENÍ A TRANSFORMACE DO JEDNÉ ZKUŠEBNÍ LABORATOŘE

I. Stanovení cíle a harmonogramu slučování systémů managementu, komunikace ve formě pravidelných porad ÚKKV s konkrétními úkoly a termíny (celkem 4 schůzky).

II. Vytváření řídicích dokumentů systému managementu ÚKKV a související činnosti, tj.:

- Příručka kvality (PK) ÚKKV – je koncipována tak, aby měla co nejméně příloh, které podléhají časté aktualizaci a aby co nejvíce informací bylo zařazeno do souvisejících dokumentů.
- Aktuální přílohy: Prohlášení o politice kvality ÚKKV, Organizační schéma PVK, Organizační schéma ÚKKV (bez konkrétních jmen pracovníků), Personální obsazení vedení ÚKKV, Seznam zkoušek a postupů vzorkování, Seznam dokumentů souvisejících s PK ÚKKV, Vzory Protokolů o zkoušce a Protokolů o odběru, Prohlášení vedení PVK.
- Metrologický řád ÚKKV – jedná se o související dokumentaci Metrologického řádu PVK, má společnou organizační a technickou část. Pro každé oddělení jsou samostatné přílohy. V rámci ÚKKV je zavedena jednotná metrologická evidence (elektronicky) prostřednictvím SW EffiValidation.
- SOP manažera kvality ÚKKV – tyto SOP jsou společné pro celý útvar a sjednocují celý systém managementu ÚKKV. Bylo zpracováno 25 podpůrných SOP, které jsme považovali za minimálně nutné:

Zabezpečení a řízení kvality práce v chemické/mikrobiologické a biologické laboratoři; Zabezpečení a řízení kvality odběru vzorků pitné, balené, surové, povrchové a podzemní vody a vody z technologických mezistupňů/odpadní vody a kalů; Zabezpečení a řízení kvality terénního měření; Zabezpečení kvality v oblasti výpočetní techniky; Flexibilní rozsah akreditace; Příprava vzorků pro PT a MPZ; Řízení dokumentů; Řízení záznamů; Nakupování výrobků a služeb; Interní audit; Řízení neshodné práce; Vyřizování reklamací, stížností a námitek; Validace metody; Nejistoty měření; Zaškolovací plán pracovníka; Příjem a manipulace se vzorky; Zápis vzorků do laboratorního informačního systému; Předávání výsledků analýz v elektronické formě; Čištění (mytí) a uchovávání vzorkovnic a laboratorního nádobí; Zajištění čistoty a pořádku na pracovišti; Kontrola hmotnosti/teploty/objemu.

- Dokumenty související s příručkou kvality (DSPK) – byl vytvořen nový společný systém řízených dokumentů. V případě externích dokumentů bylo zavedeno centrální řízení (společné evidenční listy, nákup pouze jednoho originálu).
- Řízené záznamy – byly vytvořeny společné systémové a technické záznamy ÚKKV (pro odlišení začínající nulou). V jednotlivých odděleních byl převzat stávající systém technických záznamů (tj. koncepce bez přečíslování většiny záznamů). Byl vytvořen převodník číslování.
- Personální složky – z důvodu sjednocení těchto složek i se systémem certifikace ISO jsme přistoupili k vydání těchto sjednocených formulářů pro záznamy: *pověření pracovníků, popis práce, plán odborného rozvoje* (pro vedení ÚKKV), *plán vzdělávání* (pro všechny pracovníky ÚKKV), *záznamy o školení, přehled odborné praxe pracovníka*.
- Intranet – opět v návaznosti na systém řízení dokumentace PVK vytvořený k certifikaci ISO byla nově založena knihovna pro dokumentaci ÚKKV (bez možnosti vstupu jiných pracovníků než pracovníků ÚKKV do složky) a zpracována struktura pro ÚKKV. Vznikla elektronická evidence dokumentů a záznamů, včetně archivu (strukturou se jedná o otisk platných adresářů).
- Převodníky dokumentů a záznamů – pro zachování návaznosti na původní systémy managementu a pro minimalizaci oprav a aktualizací bylo nutné vytvořit a aplikovat systém převodníků (stávajících a společných dokumentů a záznamů jednotlivých oddělení), jejichž využití je zakotveno v příručce kvality. Tento systém je na přechodnou dobu než budou všechny dokumenty a záznamy aktualizovány.

III. Vytváření dokumentů integrovaného systému řízení jakosti a BOZP v PVK.

ÚKKV bylo nutno začlenit do směrnic hlavních procesů a stanovit postupy spolupráce a součinnosti v rámci PVK (získávání a úprava vody, distribuce pitné vody, odvádění odpadních vod a čištění odpadních vod). Dále bylo nutné do dokumentace aktuálně zapracovat i nově vytvořený systém BOZP.

IV. Organizování dodatečných interních auditů (ad hóc), které si vyžádal vývoj před vlastní akreditací. Audity byly zaměřené na sjednocování systému managementu (ne posuzování shody). Interní auditor byl vždy manažer kvality ÚKKV a metrolog ÚKKV (celkem proběhly 4 audity).

V. Podání přihlášky k akreditaci ČIA.

Akreditace ÚKKV byla přihlášena jako rozšíření organizační struktury jedné z již akreditovaných laboratoří a při zachování registračního čísla byla vyhodnocena jako opakovaná akreditace s platností na 5 let s možností zamýšlené flexibility 2. stupně pro všechny námi vybrané metody.

VI. „Zkušební“ režim, tedy plně dle nové společné systémové dokumentace, byl zahájen od 1.1.2007. V jednotlivých laboratořích byl nutný souběh původního a společného systému managementu (do auditu ČIA). Toto byl velký nápor na všechny pracovníky ÚKKV, bylo to období „dvojího“ přístupu.

VII. Provádění interních auditů ÚKKV centrálně řízených a plánovaných manažerem kvality ÚKKV dle nově nastaveného společného programu auditů (měsíčně 1 audit ve všech odděleních ÚKKV, ze kterého je vytvořen společný protokol interního auditu jehož nedílnou součástí jsou zápisy od auditorů z jednotlivých oddělení).

VIII. Organizace dodatečných interních auditů ÚKKV v rozsahu všech prvků systému managementu (kontroly „nanečisto“).

IX. Organizace přezkoumání systému managementu vedením ÚKKV (finální balance připravenosti), součástí programu bylo zhodnocení posledních přezkoumání provedených podle původní akreditace. Cílem bylo uzavření dílčích systémů managementu.

X. Vlastní posuzování na místě v průběhu dubna 2007 (termín byl stanoven před nejbližším eventuálním dozorem ČIA pro jednotlivou zkušební laboratoř v roce 2007). Posuzování na místě zabralo celkem 16 dní posuzování v průběhu více než 1 měsíce. Systém managementu byl prověřen ve všech odděleních, byla prověřena i všechna pracoviště na místě. Důraz byl kladen u již dříve akreditovaných zkušebních laboratoří na kontrolu plnění stávajících PK (platných do auditu ČIA) a na posouzení změny oproti předchozímu systému managementu. V případě organizační jednotky dříve s posouzením ASLAB proběhlo posuzování jakoby se jednalo o první akreditaci ČIA.

V průběhu akreditace byla identifikována jedna neshoda nejnižší kategorie (stupeň 3), která byla během posuzování odstraněna. Odborní posuzovatelé doporučili 6 technických úprav. V návaznosti na audit ČIA byla přijata tato další opatření ke zlepšování: *nevydávání nejistoty měření u výsledků menších než mez stanovitelnosti, vytvoření samostatného formuláře „Protokol o odběru“ ve smyslu samostatného vzorkování s formálním vzhledem obdobným jako zkušební protokol.*

Po auditu ČIA jsme v rámci dodatečného přezkoumání systému managementu vedením ÚKKV kromě standardního programu řešili doporučení, návrhy na zlepšení, nesrovnalosti a úkoly stanovené v rámci právě ukončeného auditu ČIA, kdy byly vytyčeny cíle kvality a související úkoly, které vyplynuly z posouzení.

Dne 24.5.2007 (po projednání v komisi ČIA) vydala ČIA pro útvar kontroly kvality vody PVK (zkušební laboratoř č. 1247) Osvědčení o akreditaci zkušební laboratoře Pražské vodovody a kanalizace, a.s. Platnost Osvědčení je do 31.5.2012.

ZÁVĚR

V průběhu transformace čtyř subjektů do 1 akreditované zkušební laboratoře (AZL) probíhaly vedle sebe 2 důležité procesy. Jednak jsme budovali nový centrální systém managementu pro ÚKKV jako jednu AZL a vedle toho musely být aktuálně do auditu ČIA udržovány systémy původní.

Druhým důležitým procesem byla skutečnost, že se ÚKKV podílel na procesu certifikace ISO, musely být definovány výstupy z ÚKKV (analytická data v písemné i elektronické podobě protokolů) a kdo a jakým způsobem data využívá, příp. zpracovává a jak s nimi nakládá. ÚKKV tak v rámci společnosti PVK certifikované ISO zastřešuje důležitý proces monitoringu kvality produktů a podílí se na interpretaci produkovaných dat – jako neakreditovaná činnost ÚKKV. Bylo nutné zpracovat způsob zadávání vzorků zejména interními zákazníky (technologové a provozy PVK) a operativní předávání výsledků těmto interním zákazníkům při současném dodržování pravidel AZL. Bylo nutné uplatnit maximální možný rozsah zákaznických služeb, které akreditace umožňuje (např. sledování varovných hodnot vybraných ukazatelů stanovených technologem).

PODĚKOVÁNÍ:

Dovolujeme si touto cestou poděkovat všem pracovníkům ÚKKV za jejich úsilí při vytváření a plnění společného systému managementu ÚKKV.

Rovněž s potěšením děkujeme ČIA za profesionální přístup, zejména vedoucímu posuzovateli ČIA Ing. Evě Břízové, CSc., systémovému auditorovi ČIA Ing. Janě Pírkové a odborným posuzovatelům pro jednotlivé oblasti zkoušení - RNDr. Vlastě Gottwaldové, RNDr. Svatopluku Krýslovi, CSc. a RNDr. Pavlu Kořínkovi, Ph.D.

ZEFEKTIVNĚNÍ SYSTÉMU MANAGEMENTU ZAVEDENÍM ELEKTRONICKY ŘÍZENÉ DOKUMENTACE

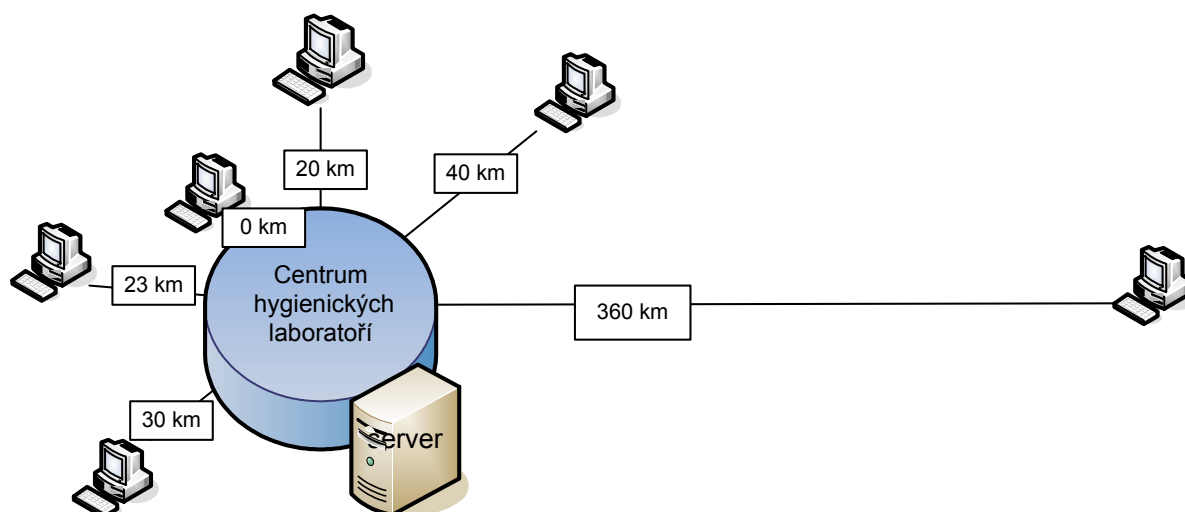
Martina Chmelová, Jitka Kohutová, Petr Šigut

Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě

martina.chmelova@zuova.cz, jitka.kohutova@zuova.cz, petr.sigut@zuova.cz

Pro velké laboratoře, které se skládají z několika pracovišť, jenž jsou od sebe prostorově vzdáleny, je velkým oříškem efektivně řešit systém řízení dokumentů, pokud tyto dokumenty jsou v papírové podobě.

Synchronizovat a udržovat aktuální veškeré dokumenty systému managementu, zajistit nepoužívání zastaralých a neplatných dokumentů na všech pracovištích a zároveň seznámení všech osob pracujících v laboratoři se tak stává neefektivní a neflexibilní.



A právě z výše uvedených důvodů Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Centrum hygienických laboratoří (dále jen CHL) začal používat pro dokumentaci systému managementu systém elektronické dokumentace pro přesně specifikované typy dokumentů (a to externí i interní povahy).

Systém je založen na portálové technologii Microsoft SharePoint Portal Server a Windows SharePoint Services umožňující jednoduše propojit pracovníky, týmy, dokumenty a znalosti organizace formou intranetového portálu. Jedná se o relativně rychle a jednoduše implementovatelné řešení pro intranetový portál a dokument management, jehož standardní funkcionalitu je možné doplňovat nadstavbovými moduly.

Samozřejmostí je kompletní chránění a zabezpečení dat proti ztrátě nebo jakémukoli zneužití a zálohování pomocí nástrojů integrovaných v tomto systému.

Jednotlivé dokumenty jsou v systému členěny do tzv. oblastí. Přístup k dokumentům v jednotlivých oblastech je řízen pomocí přístupových práv definovaných pro oblasti. Pro uživatele jsou v systému zavedeny tři typy oprávnění (role) – správce, uživatel s úplnými právy a uživatel s právy čtenáře.

V systému je možné vytvořit jak zcela nový dokument, tak i vložit již existující dokument.

Organizace a řízení pracovních procesů s možností uchovat informace o historii vývoje jednotlivých pracovních úkolů, sledování stavu jednotlivých úkolů, řízení a přidělování úkolů členům pracovních skupin a určení mezních termínů pro splnění jednotlivých úkolů je prováděno pomocí **workflow (řízení)**.

Dokumenty mohou procházet těmito typy workflow:

- Připomínkování
- Schvalování
- Seznámení

The screenshot shows the website of the Zdravotní ústav (Health Institute). The header includes the logo and navigation links: Osobní web, Nastavení webu, and Nápověda. Below the header, there is a search bar and a navigation menu. The main content area is titled 'PointIS Centrum hygienických laboratoří'. It features a sidebar with a tree view of the system structure, including sections like 'Aktuální umístění', 'Příručka kvality', 'Záznamy', 'Formuláře', 'Naše osvědčení o akreditaci', 'Osvědčení od subdodavatelů', 'Tým metrologie', and 'Tým kvality'. The main content area displays a list of documents under the 'Příručka kvality' section, including 'Související dokumenty' and 'Záznamy'.

Pozvánka k řízení je doručena jednotlivým účastníkům ve formě zprávy elektronické pošty. V těle zprávy se nacházejí hypertextové odkazy na samotný dokument a dále na místo, kde účastník řízení jednoduše potvrdí splnění a případně vloží svou poznámku.

Po ukončení řízení obdrží zahajovatel řízení zprávu el. pošty o výsledku řízení.

Záznamy o řízeních dokumentu jsou vedeny v tzv. *DWM statistice* dokumentu. V této statistice jsou ve formě jednotné tabulky chronologicky seřazeny informace o uskutečněných řízeních dokumentu. Jednotlivá řízení jsou vždy uvedena záhlavím řízení se základními údaji a následují reakce a poznámky jednotlivých účastníků řízení.

Praktické ukázky a aplikace jsou předmětem dané přednášky.

A CO TENTO NÁSTROJ PŘINESL PRO SYSTÉM MANAGEMENTU A ZLEPŠOVÁNÍ KVALITY V CHL?

Nejvýraznějším přínosem je dostupnost dokumentů na jakémkoli pracovišti, jejich aktuálnost, snížení množství dokumentů až o 30% oproti systému s dokumenty v papírové podobě.

Pracovníci se s dokumenty „opravdu“ seznamují a pracují, vkládají připomínky a reagují na případné nejasnosti.

METROLOGICKÁ EVIDENCE LABORATOŘE S POUŽITÍM SW EFFIVALIDATION

Lenka Vavrušková

Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Útvar kontroly kvality vody

Príspevek popisuje vedení metrologické evidence v elektronické podobě s využitím SW EffiValidation v Útvaru kontroly kvality vody (ÚKKV) Pražských vodovodů a kanalizací. Tento SW byl v laboratořích využíván k vedení regulačních diagramů a vyhodnocování validací. Komerčně dostupná databáze EffiValidation 3.0 byla dle požadavků ÚKKV rozšířena tak, aby sloužila potřebám jednotlivých oddělení ÚKKV. Byly provedeny úpravy v knize měřidel, kontaktů a referenčních materiálů. SW slouží v oblasti metrologie k vedení metrologické evidence, včetně sledování kalibračních lhůt, lhůt servisu a také k hodnocení jednotlivých dodavatelů.

ÚKKV zajišťuje laboratorní analýzy včetně odběru vzorů vod a je akreditován dle ČSN EN ISO/IEC 17025 a skládá se ze 6 oddělení, které jsou situovány v různých lokalitách:

Oddělení laboratorní kontroly Praha (analýzy vzorků v oblasti pitných vod)

Oddělení inspekce distribuční sítě (odběry vzorků v oblasti pitných vod)

Oddělení laboratorní kontroly Káraný (provozní laboratoř)

Oddělení laboratorní kontroly Želivka (provozní laboratoř)

Oddělení laboratorní kontroly odpadních vod (analýzy vzorků v oblasti odpadních vod)

Oddělení kvalitativní kontroly odpadních vod (odběry vzorků v oblasti odpadních vod)

V rámci sjednocování systému kvality a společné akreditace všech oddělení ÚKKV dle ČSN EN ISO/IEC 17025 došlo i ke sjednocování metrologické evidence jednotlivých oddělení. Do roku 2006 byla metrologická evidence vedena v papírové podobě formou evidenčních karet měřících a zkušebních zařízení. Bylo rozhodnuto o budoucím vedení metrologické evidence v elektronické formě, která bude jednotná pro všechna oddělení. Pro tento účel byl vybrán SW EffiValidation od firmy Effichem, který metrologickou evidenci nabízí ve své základní verzi formou knihy měřidel.

SW EffiValidation 3.0 je SW určený pro akreditované zkušební a kalibrační laboratoře dle normy ČSN EN ISO/IEC 17025. SW umožňuje plánování a vyhodnocování validací zkušebních metod, vedení regulačních diagramů, vytváření kalibračních modelů, vyhodnocování nejistot a vedení laboratorní evidence (evidence vzorků, měřidel, dokumentů, reklamací, kontaktů, referenčních standardů, chemikálií, odměrných roztoků). Základní verze SW byla v oblasti laboratorní evidence dle požadavků ÚKKV rozšířena tak, aby vyhovovala zamýšlenému použití k vedení metrologické evidence, včetně evidence referenčních materiálů a standardů a k evidenci všech používaných dodavatelů, včetně jejich hodnocení, které vyžaduje norma ČSN EN ISO/IEC 17025.

Byly formulovány požadavky na SW zajišťující metrologickou evidenci:

Vstupy

- název měřidla
- typ měřidla (kategorizace)
- evidenční číslo
- výrobní číslo
- inventární číslo
- rok výroby
- datum uvedení do provozu
- stav při uvedení do provozu
- umístění
- odpovědná osoba
- datum kalibrace
- lhůta kalibrace (upozornění na platnost kalibrace)
- dodavatel kalibračních služeb (včetně hodnocení dodavatelů kalibračních služeb)
- datum servisu
- lhůta servisu (upozornění na vypršení servisní lhůty)
- dodavatel servisních služeb (včetně hodnocení dodavatelů servisních služeb)
- sledování nákladů na kalibraci, servis, opravy

Kniha měřidel - rozšířená

Všechna měřidla

zobrazit koš

Filtr

ID číslo	Inventurní číslo	Název	Kategorie	Místnost	Odpovědná osoba	Poslední kalibrace	Příští kalibrace
L2-101		Chladnička Calex 225R	zkusební zařízení	4a	Šulcová Hana		
L2-2							
L2-67	5900000						
L2-26	200 043						
L2-63							
L2-71							
L2-59							
L2-72							
L2-22							
L2-61							
L2-64							
L2-73							
L2-99							
L2-45	200252						
L2-97							
Pokus	Vymyšlen						
L2-108							
L2-65							
L2-96							
L2-4							
L2-5							
L2-6							
L2-8							
L2-10	37707						
L2-11	37708						
L2-12							
L2-13							
L2-17	5906009						
L2-18	5906009						
L2-21	1000001						
L2-23	1000001						
L2-24	300 057						
L2-25	200 157						

Opravit měřidlo

Mimo evidenci ☐ Trvale vyřazeno ☐ Parametry měřidla

Název měřidla: Typ měřidla: Kategorie měřidla:

Identifikační číslo: Inventurní číslo: Výrobní číslo:

Odpovědná osoba: Výrobce:

Rok výroby: Datum zprovoznění: Stav při zprovoznění:

Dodavatel: Servis: Dodavatel kalibračních služeb:

Oddělení: Laboratoř: Místnost číslo:

Účel použití: Odkaz na SW:

Poznámka:

Návrhová měření:

Úpovědění na vyřízení k: Vytvořil Neuvaden. Poslední změna Lenka Vavrušková dne 30.3.2007 12:34:07.

Podle kategorií Všechna měřidla

Čas: 1891ms Vytvořil Neuvaden. Poslední změna Lenka Vavrušková dne 30.3.2007 12:34:07.

Kriteria používaná pro hodnocení dodavatelů stanovená laboratoří:

- cenová dosažitelnost
- dodací lhůta
- dostupnost servisu
- kvalita provedeného servisu
- kvalita dodané dokumentace
- úplnost splnění požadavků specifikovaných v objednávce
- jakost dodavatelско-odběratelského vztahu (pružnost, spolehlivost, komunikace)

Výstupy

- list měřidla
- seznam měřidel a možnost filtrování měřidel dle požadovaných kritérií (kategorie měřidla, datum pořízení, dodavatel, odpovědná osoba, umístnění....)

Kniha měřidel - rozšířená

Všechna měřidla

zobrazit koš

Filtr

ID číslo	Inventurní číslo	Název	Kategorie	Místnost	Odpovědná osoba	Poslední kalibrace	Příští kalibrace
L2-1		Skleněný teploměr - etalon T1	etalon	1b	Vavrušková Lenka	22.2.2006	22.2.2011
L2-10	37707	Digitální teploměr GREISINGER	pracovní měřidlo	chodba	Dolanská Hana	20.9.2005	20.9.2007
L2-100	232 760	Chladnička ZANUSSI	zkusební zařízení	1a	Koubková Marie		
L2-101		Chladnička Calex 225R	zkusební zařízení	4a	Šulcová Hana		
L2-102	17235	Chladnička Calex 225R	zkusební zařízení	4	Šulcová Hana		
L2-103	231 796A	Chladnička Samsung Calex	zkusební zařízení	5	Dolanská Hana		
L2-104	22 194	Chladnička HELKAMA	zkusební zařízení	6	Koubková Alena		
L2-105	231 388	Chladnička Samsung Calex					
L2-106	232 811	Chladnička ARDO					
L2-107	180 16	Chladnička Minsk					
L2-108		Dávkovač Dispensette (ND3-3)				22.3.2008	
L2-11	37708	Digitální teploměr GREISINGER				21.8.2008	
L2-12		Skleněné odměrné nádobí					
L2-13		Skleněné pipety - K					
L2-14	200 247	Analytické váhy SARTORIUS				21.6.2007	
L2-15	222 25	Analytické váhy SARTORIUS				21.6.2007	
L2-16	200228	Chlazený inkubátor WTW					
L2-17	590600969	Digitální teploměr Greisinger				11.12.2008	
L2-18	590600969	Digitální teploměr Greisinger				11.12.2008	
L2-19	200207	Předvášky A+D INSTRUMEN				21.6.2007	
L2-2		Skleněný teploměr - etalon T2					
L2-20	200 037	Předvášky OHAUS				21.6.2007	
L2-21	1000001396	Millipore - příprava demineralizo					
L2-22		Skleněný teploměr				22.2.2011	
L2-23	1000001213	Horkovzdušný sterilizátor MEM					
L2-24	300 057	Vodní lázeň šestiúhelní GFL					
L2-25	200 157	pH metr Jenway 3320					
L2-26	200 043	pH metr Jenway 3020					
L2-27		Turbidimetr HACH 2100 AN					
L2-28	200 251	Turbidimetr HACH 2100 AN	pracovní měřidlo	4a	Černá Jana		
L2-29	1000000389	UV-VIS spektrofotometr SHIMADZU	pracovní měřidlo	4a	Vavrušková Lenka		
L2-3		Skleněný teploměr - etalon T3	etalon	1b	Vavrušková Lenka		
L2-30	300 042	Laboratorní měřicí rozpustného kyslíku W/	pracovní měřidlo	4	Černá Jana		

Filtr měřidel

Název měřidla:

Kategorie měřidla:

Typ měřidla:

Dodavatel:

Servis:

Dodavatel kalibračních služeb:

Oddělení:

Laboratoř:

Odpovědná osoba:

Místnost:

Datum zprovoznění:

Datum příští kalibrace:

Datum hlášení konce kalibrace:

OK

Úpovědění na vyřízení kalibrace měřidla ☐ Úpovědění na vyřízení servisu měřidla ☐ Trvale vyřazeno ☐

Podle kategorií Všechna měřidla

Čas: 906ms Vytvořil Neuvaden. Poslední změna Lenka Vavrušková dne 30.3.2007 12:34:07.

Další požadavky:

- možnost exportu dat
- možnost využití pro mezikalibrační kontroly měřidel (využívá se pro kontrolu odměrného nádobí, automatických byret a pipet)
- tisková matrice pro metrologický kalibrační štítek

Náhled tisku

191 %

Zavřít

ID číslo: L2 - 10

Kategorie: pracovní měřidlo

Datum poslední kalibrace/ověření: 20.9.2005

Příští kalibrace/ověření: 20.9.2007

Interval kalibrace/ověření: 24 měsíců

Dodavatel kalibrace: Český metrologický institut

Strana 1 z 1

Využití SW EffValidation v ÚKKV

Běžně se tento SW v laboratořích ÚKKV využívá k následujícím činnostem:

- vedení regulačních diagramů
- validace (verifikace) analytických metod
- metrologická evidence

Náhled tisku

75 %

Zavřít

EffChem EVIDENČNÍ KARTA ZAŘÍZENÍ **VEOLIA**

Název měřidla: Digitální teploměr GREISINGER

Typ měřidla: GTH 175/PT 1000

Kategorie: pracovní měřidlo

Odkaz na SW:

Účel použití: odběr vzorků

ID číslo: L2 - 10 **Inventurní číslo:** 97707 **Výrobní číslo:**

Rok výroby: **Datum zprovoznění:** 30.8.2002 **Stav při zprovoznění:** Nový

Interval kalibrace: 24 m.

Interval servisu: m.

Interval kontroly kalibrace: m.

Oddělení: OLK Káraný **Laboratoř:** provozní oddělení **Místnost:** chodba

Odpovědná osoba: Dolanská Hana

Výrobce: Greisinger, Německo **Dodavatel:** MERCK spol. s r.o. Zábřavská 72, Říčany - Jazlovice 251 01, 323 019 233-7 **Servis:** MERCK spol. s r.o. Zábřavská 72, Říčany - Jazlovice 251 01, 323 019 211 **Kalibrace:** Český metrologický institut, Radiová 3, Praha 10, 102 00, 266020111

Návržnost měření: Ol ČMI Praha

Strana 1 z 1

– evidence referenčních materiálů a standardů

Kniha referenčních standardů

Referenční standardy

Stanovení	Číslo SOP	Název	Označení	Dodavatel
POKUS		dichroman draselný	barva - kontrola	
Ca	CHA - 2, CHA - 3	Vápník	Ca - kontrola	MERCK spol. s r.o.
KNK4,5	CHA-1			
KNK4,5	CHA-1			
NH4	CHA-10			
NH4+	CHA-10			
NH4	CHA-10			
NO2-	CHA-11			
NO2-	CHA-11			
NO3-	CHA-12, CHA-			
NO3-	CHA-12, CHA-			
barva	CHA-14			
barva	CHA-14			
barva	CHA-14			
zákal	CHA-15			
zákal	CHA-15			
CHSK-Mn	CHA-16			
CHSK-Mn	CHA-16			
Fe	CHA-18			
Fe	CHA-18			
Mn	CHA-19			
Mn	CHA-19			
Mg	CHA-2, CHA-			
Mg	CHA-2, CHA-			
Cu	CHA-20			
Cu	CHA-20			

Opravit standard

Parametry standardu

Název: NO2- CRM Označení: NO2- -kalibrace Koncentrace: 1,000±0,002 g/l Čistota: CRM

Dodavatel: ANALYTIKA, spol. s r.o. Výrobce: ANALYTIKA, spol. s r.o. Stanovení: NO2-

Číslo SOP: CHA-11 Umístění: kovová skříň Odpovědná osoba: Sulcová Hana

Použití: kalibrace

Oddělení: OLK Káraný Laboratoř: chemie Místnost číslo: 4

Poznámka:

Seznam známých o standardu

Datum	Množství	Číslo šarže	Expir.	Dáno do spotřeby	Ukončení
8.11.2006	100	0019	31.7.2007	8.11.2006	

Čas: 47ms Vytvořil Bohuslav Knesl. Poslední změna Lenka Vavrušková dne 6.3.2007 18:10:20.

Upozornění na vypršení expirace Proexpirováno

Čas: 437ms 57 Vytvořil Bohuslav Knesl. Poslední změna Lenka Vavrušková dne 6.3.2007 18:10:20.

– evidence dodavatelů a subdodavatelů, včetně jejich hodnocení

Adresář

Skupiny

Název	Název	Zkratka	Ulice	Město	PSČ	ICO
Dodavatel	2 THETA	07	P.O. BOX 103	Český Těšín	737 01	
Dodavatel 2007	AGRO-LA Diagnostická a produkční laboratoř	07	Jiráskovo předměstí 630/III	Jindřichův Hradec	377 01	
Kalibrace	Alliance Instruments	07	Abtstorfer Strasse 2	Salzburg		
MPZ	Alpin-Bupez	07	Na Zásilku 13	Praha 6	169 00	
Servis	Altec spol. s r.o.	07	Khodova 1297	Praha 9	193 00	
Subdodavatel	AMEDIS, spol. s r.o.	07	Bobkova 786	Praha 9	198 00	
Subdodavatel 2007	ANALYTIKA, spol. s r.o.	07	Ke Klíčovu Za/816	Praha 9	109 00	
Školení, kurzy	Aquateam s.r.o.	07	Hegeřova 377	Policka	572 01	
Výrobce	ASLAB				160 62	
	BIOFERM - Izhvar Kolín				280 64	
	BIOMEDICA, spol. s r.o.				155 00	
	Brema s.r.o.				170 00	
	BRENTAG ČR s.r.o.				193 00	
	Carbon Instruments				180 72	
	Carl Zeiss spol. s r.o.				150 00	
	Consign CZ, s.r.o.				110 00	
	CRO Holding, spol. s r.o.				763 02	
	CSLab spol. s r.o. Centrum				155 00	
	ČADERSKÝ-ENVITEK sp				619 00	
	Česká společnost pro jak				116 68	
	Český hydrometeorologick				143 06	
	Český institut pro akredita				101 00	
	Český metrologický institu				102 00	
	Donau Lab, s.r.o.				100 31	
	Dräger Safety s.r.o.				101 00	
	ECOM s.r.o.				120 00	
	ECP s.r.o.				101 01	

Seznam hodnocení

Název: Vavrušková L., 20.3.2007 Získané body: 14

Koudelová L., 22.3.2007 14

Vávrová H., 22.3.07 14

Ing. Dymel M., 22.3.07 14

Vilímec O7 13

Kolář K., 27.3.2007 13

Smetanová V., 28.3.2007 14

Palasová J., 30.3.2007 13

Klimčiová O7 13

Průměrné hodnocení: 13,56

Čas: 109ms 385

Kontaktní osoby

Příjmení	Jméno	Funkce	Ulice	PSČ

Čas: 110ms

Náhled tisku

100 %

Zavřít


SEZNAM FIREM


Název firmy:	Ulice:	Město:	PSC	Tel. 1:	Hodnocení:
2 THETA	P.O. BOX 103	Český Těšín	737 01	558 732 122	12,62
AGRO-LA Diagnostická a produkční laboratoř	Jiráskovo předměstí 630/III	Jindřichův Hradec	377 01		
Alliance Instruments	Abtstorfer Strasse 2	Salzburg		00436624319590	12
Alpin-Bupex	Na Zástřelce 13	Praha 6	169 00	604 639 339	14
Altec spol. s r.o.	Khodolova 1297	Praha 9	193 00	281 925 267	13,33
AMEDIS, spol. s r.o.	Bobkova 786	Praha 9	198 00	281918191	13
ANALYTICA, spol. s r.o.	Ke Klčovu 2a/816	Praha 9	109 00	286 589 819	13,55
Aquateam s.r.o.	Hegerova 377	Polčinka	572 01	461 725 306	14
ASLAB	Podbabská 30	Praha 6	160 62	224319783	13,77
BIOFORM - lihovar Kolín, a.s.	Havliczkova 183	Kolín 4	280 64		14
BIOMEDICA, spol. s r.o.	Pekařská 8	Praha 5	155 00		14
Brema s.r.o.	Jateční 4	Praha 7	170 00	266 710 677	14
BRENNITAG ČR s.r.o.	Mezi Úvozky 1850	Praha 9	193 00		13
Carbon Instruments	Nademijská 600	Praha 8	180 72	283 064 266	13
Carl Zeiss spol. s r.o.	Radlická 14/3201	Praha 5	150 00	233101221	13,33
Consygen CZ, s.r.o.	Opletalova 37	Praha 1	110 00	224212073	9
CRO Holding, spol. s r.o., divize LABSYSTÉM	Louky 397	Zlín	763 02		13,42
CSlab spol. s r.o., Centrum služeb laboratořím	Bavorská 856	Praha 5	155 00	224453124	13,54
ČADERSKÝ-ENVITEK spol. s r.o.	Bednářova 21	Brno	619 00	543 250 103	14
Česká společnost pro jakost	Novotného lávka 5	Praha 1	116 68	221 082 269	14
Český hydrometeorologický ústav	Na Šabatce 17	Praha 4	143 06	244032534	13
Český institut pro akreditaci	Opletalova 41, Praha 1	Praha 1	101 00		13,6
Český metrologický institut	Radlová 3	Praha 10	102 00	266020111	13,81
Donau Lab. s.r.o.	Třebohostická 14	Praha 10	100 31	261 305 321/322	13

Strana 1 z 3

Výhodou vedení metrologické evidence a evidence referenčních materiálů v elektronické podobě je aktuální přehled o těchto údajích ze všech lokalit ve kterých jsou umístěna jednotlivá oddělení ÚKKV a také to, že SW upozorňuje na následující provedení servisu, kalibrace a vypršení expirace standardů. Lhůtu ve které SW upozorní lze uživatelsky nastavovat tak, aby bylo možné včas vystavit objednávku na tuto službu a zajistit její provedení. Jsou zde dohledatelné záznamy o kalibracích, servisu případně dalších zásazích do přístroje, včetně Historie, kde je možné dohledat změny, které byly provedeny a který uživatel změnu provedl. S použitím nastavených filtrů lze zjistit požadované informace o přístrojích, jejich počtu, umístění, odpovědných osobách za jednotlivá zařízení a operativně provádět změny. Jsou nastavena práva přístupu do jednotlivých knih na pozici administrátora a uživatele a tím je možno ovlivnit možnost zásahu do laboratorní evidence.

POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ STANOVENÍ NEL A C₁₀-C₄₀ VE VODÁCH

Monika Jankovská

Monitoring, s.r.o.

Na základě několikaleté zkušenosti na našem pracovišti s paralelními analýzami NEL metodou FTIR a uhlovodíků C₁₀-C₄₀ metodou GC ve vodách i dalších matricích, bychom se chtěli podělit o získané poznatky v této oblasti analytiky životního prostředí.

Stanovení uhlovodíků C₁₀-C₄₀ představuje relativně nový požadavek v oboru analýzy vod. Zvýšení četnosti těchto analýz v laboratorních úzce souvisí se zákazem užívání freonu v analytické praxi. V minulosti byly běžně nepolární extrahovatelné látky (NEL) stanovovány metodou FTIR dle ČSN 757505 po extrakci do freonu (ledonu 113). Nyní se toto stanovení provádí s jinými typy rozpouštědel (např. tetrachloretenem nebo rozpouštědlem S-316 firmy Horiba). Mimo tuto metodu je v souladu s požadavky EU stále častěji požadováno stanovení uhlovodíků C₁₀-C₄₀ plynovou chromatografií, které se ve vodách provádí dle ČSN EN ISO 9377-2.

V oboru analýzy vod je bohužel stále nevyjasněný problém návaznosti výsledků obou metod. Legislativní předpisy zatím ve většině oblastí ponechávají parametr NEL, pouze v oblasti pitných vod byl tento parametr zrušen bez náhrady. V oboru sanací a analýzy rizika je nadále u již započatých akcí sledován parametr NEL, ale i u nově vypisovaných výběrových řízení je ve většině případů stále preferován parametr NEL metodou FTIR. V oblasti odpadních vod je avizován přechod ze stanovení NEL na stanovení uhlovodíků C₁₀-C₄₀. Přesto je relativně často našimi zákazníky požadováno porovnání výsledků analýz NEL metodou FTIR a uhlovodíků C₁₀-C₄₀ plynovou chromatografií s představou, že tímto způsobem získají koeficient (ideálně obecný pro všechny případy) na přepočtení výsledků jednoho stanovení na druhé. Vzhledem k tomu, že se bohužel často s podobnou představou setkáváme i u pracovníků státní správy, pokusili jsme se o vytipování základních úskalí v korelaci výsledků obou metod a o ověření těchto závěrů na reálných vzorcích.

Oba parametry představují sumární stanovení nepolárních uhlovodíků, které je často našimi zákazníky nazýváno „ropné uhlovodíky“. Už skutečnost, že se jedná o sumární stanovení skupiny látek, která bohužel není u obou stanovení totožná, působí problémy, které by nebylo nutno řešit, pokud by se jednalo o chemické individuum.

Vzhledem k tomu, že se obě metody liší nejenom v analytické koncepci, ale i v jiných ohledech, přinášíme shrnutí těchto odlišností v následující tabulce:

Tab. 1 – Porovnání metod pro stanovení NEL a uhlovodíků C₁₀-C₄₀ z analytického hlediska

Sledovaný parametr	NEL metodou FTIR	Uhlovodíky C ₁₀ -C ₄₀ metodou GC
Stanovované látky	Všechny nepolární uhlovodíky	Uhlovodíky mezi C ₁₀ -C ₄₀
Užité extrakční činidlo	Chlorované bez vazeb C-H	Uhlovodíkové s bodem varu mezi 36 – 69 °C
Užitý sorbent	Silikagel	Florisil
Analytická koncovka	FTIR	Plynová chromatografie

Z výše uvedeného přehledu plynou rozdíly, které lze u výsledků obou metod předpokládat již předem:

- 1) Metodou FTIR se stanovují nepolární uhlovodíky ropného i neropného původu bez omezení délky jejich řetězce. Metodou plynové chromatografie se oproti tomu stanovuje pouze výsek těchto látek ohraničený dekanem a tetrakontanem. V případě analýzy vod dochází velmi často k rozdílným výsledkům obou metod, pokud jsou vzorky vod kontaminovány automobilovým benzínem, jehož podstatná část uhlovodíků není ve stanovení uhlovodíků C₁₀-C₄₀ zahrnuta (obsahuje uhlovodíky eluující před dekanem).
- 2) Vzhledem k tomu, že se v každé z porovnávaných metod používá jiné rozpouštědlo a stanovuje se různorodá skupina látek, lze předpokládat, že účinnost extrakce bude pro různé látky rozdílná. Tento problém se projevuje zejména u atypických vzorků obsahujících nepolární látky jiného než ropného původu, např. odpadní vody z dřevozpracujícího průmyslu, nebo vody z rašeliniště.
- 3) V porovnávaných metodách jsou polární látky odstraňovány různým typem sorbentu, které v některých případech vykazují různou sorpční schopnost vůči některým typům látek. Např. silikagel odstraňuje s relativně vysokou účinností polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) mimo naftalen a jeho deriváty, zatímco florisil tyto látky nesorbují. V případě, že sledované vody obsahují PAU ve vysokých koncentracích, dochází ke zvýšení koncentrací uhlovodíků C₁₀-C₄₀ oproti parametru NEL. Obdobně vykazují oba sorbenty rozdílnou schopnost sorpce např. vůči polárním látkám ze znečištění z dřevozpracujícího průmyslu, tukového průmyslu apod.

V následující tabulce shrnujeme některé poznatky porovnání výsledků obou stanovení. První část porovnávání tvoří výsledky analýz uměle připravených vzorků, které byly kontaminovány různými typy ropných produktů nebo jejich směsí. Kontaminace byla vnesena do podzemní vody ve formě metanolického roztoku příslušných látek. V další části se již věnujeme reálným vzorkům, které reprezentují určité charakteristické typy kontaminace vod. Vzorky pro porovnání byly odebrány na lokalitách dlouhodobě sledovaných a ve většině případů nám byl z dřívějších sledování znám typ kontaminace.

Porovnání výsledků obou metod je vztaženo na „starší“ stanovení NEL metodou FTIR. Výsledky získané metodou FTIR představují ve shrnutí 100%, výsledek stanovení uhlovodíků C₁₀-C₄₀ je pak vztažen k této hodnotě. Získané výsledky představují průměr min. ze 3 paralelních analýz. Koncentrace sledovaných ukazatelů se pohybovaly v jednotkách mg/l.

Tab. 2 – Příklady porovnání výsledků metod NEL FTIR a uhlovodíky C₁₀-C₄₀ ve vztahu k typu kontaminace

Typ kontaminace	Výsledek – NEL FTIR	Výsledek – C ₁₀ -C ₄₀
Automobilový benzin – uměle připravený vzorek	100	25
Motorová nafta - uměle připravený vzorek	100	95
LTO – uměle připravený vzorek	100	96
Motorová nafta a minerální olej eluující do C ₄₀ - uměle připravený vzorek	100	97
Motorová nafta a minerální olej*- uměle připravený vzorek	100	85
Minerální olej* - uměle připravený vzorek	100	80
Automobilový benzin – reálný vzorek	100	20
Motorová nafta – reálný vzorek, čerstvá kontaminace	100	85
Motorová nafta – reálný vzorek, starší kontaminace	100	90
Starší kontaminace – blíže neurčena, reálný vzorek	100	85
Kontaminace PAU v jednotkách mg/l, reálný vzorek	100	140
OV z potravinářského průmyslu – výroba uzenin **	100	80
OV z potravinářského průmyslu – čokoládovny **	100	50
OV z dřevozpracujícího průmyslu **	100	270
Voda z rašeliniště ***	100	130

* - pro přípravu uměle kontaminovaného vzorku byl použit minerální olej pro automobily 40 APEI-TA, fy Motor Oil, který obsahuje i uhlovodíky s delším řetězcem než je C₄₀

LTO – lehký topný olej

OV – odpadní voda

** - odpadní vody obsahovaly řádově stovky mg/l polárních extrahovatelných látek

*** - voda obsahovala řádově desítky mg/l polárních extrahovatelných látek

Závěry z porovnávání výsledků analýz metodami FTIR a GC:

- 1) V oblasti analýzy vod se výsledky stanovení oběma metodami nejvíce blíží v případě kontaminace motorovou naftou nebo LTO, přičemž metoda GC vykazuje výsledky o 5-20 % nižší.
- 2) Tvoří-li znečištění vody automobilový benzin, jsou výsledky analýz uhlovodíků C₁₀-C₄₀ významně nižší než výsledky stanovení NEL, neboť většina uhlovodíků tvořících kontaminaci není do stanovení C₁₀-C₄₀ zahrnuta.
- 3) Obdobný případ nastává v případě kontaminace látkami, jejichž součástí tvoří uhlovodíky s řetězcem s více než 40 uhlíky. Vzhledem k omezené rozpustnosti těchto látek ve vodě je však tento případ v oblasti analýzy vod méně častý.
- 4) V oblasti analýz odpadních i jiných vod, které jsou kontaminovány zároveň nepolárními i polárními uhlovodíky s převahou polárních látek lze předpokládat největší problémy při „převádění“ výsledků obou metod. Dle našich zkušeností je vliv přebytku polárních látek na stanovení oběma metodami dán původem polárních látek a doporučujeme přistupovat ke každému případu individuálně.

Na úplný závěr bychom rádi upozornili na skutečnost, že v mnohých případech není znám původ kontaminace ve vzorcích, ani její typ. Souvislost mezi výsledky obou typů analýz samozřejmě existuje, ale mění se v závislosti na výše jmenovaných i dalších ukazatelích.

V případě, že ve sledované lokalitě nedochází k významným změnám ve složení kontaminace vod, lze na základě dlouhodobého porovnávání výsledků paralelních analýz provedených oběma metodami dojít ke korelaci mezi výsledky stanovení NEL a uhlovodíků C_{10} - C_{40} . Tato korelace se však bude vztahovat pouze na danou lokalitu a typ kontaminace. Může sloužit např. jako podklad pro stanovení povolených limitních hodnot ve vypouštěných odpadních vodách, nebo nových sanačních limitů.

ÚPRAVA EXTRAKTU PŘI STANOVENÍ C10 - C40 PLYNOVOU CHROMATOGRAFIÍ

Jan Koller, Jan Bindzar, Lenka Marečková

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6
jan.koller@vscht.cz, jan.bindzar@vscht.cz, lenka.mareckova@vscht.cz*

1. ÚVOD

Protokol z Montrealu zakazuje používání látek poškozujících ozonovou vrstvu. Jelikož mezi tyto látky patří i freony, osvědčené a frekventované stanovení nepolárních extrahovatelných látek (NEL) infračervenou spektrometrií se proto potýká s limity danými nutností používat náhradní rozpouštědla, která jsou buď velice nákladná nebo nepříjemná při běžném používání. Ministerstvo životního prostředí již stanovení NEL nepovažuje za perspektivní a stejně jako v dalších státech EU doporučuje jako alternativní metodu stanovení sumy uhlovodíků C10 – C40 plynovou chromatografií, popsané normou ČSN EN ISO 9377 -2 Jakost vod – Stanovení uhlovodíků C10 až C40 – část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem. Tato norma byla vydána v roce 2001 a novelizována v květnu 2007.

Podle původní verze normy jsou NEL_{GC} definovány jako suma koncentrací sloučenin extrahovatelných uhlovodíkovým rozpouštědlem bodu varu ležícího v rozsahu od 36°C do 69°C, které se neadsorbují na Florisilu, které lze stanovit plynovou chromatografií a jejichž retenční časy leží mezi retenčními časy n-dekanu (C₁₀H₂₂) a n-tetrakontanu (C₄₀H₈₂). Novela umožňuje použít jako extrakční činidlo nejen hexan, ale i heptan a jako sorbent pro odstranění polárních látek z extraktu Florisil nebo silikagel. Norma uvádí jako příklad doporučený postup analýzy, extrakci vzorku, postup zahuštění extraktu, vhodnou kolonu a ochrannou předkolonu, způsob dávkování extraktu, který potlačuje diskriminaci výševroucích uhlovodíků. Podle uvedeného postupu je doba analýzy delší než 40 minut a to je jedna z hlavních nevýhod, neboť v mnoha laboratořích se běžně analyzují desítky vzorků. Mez stanovitelnosti je udána hodnotou 0,1 mg/l.

Extrakt nesmí obsahovat polární extrahovatelné látky, neboť hrozí jejich nevratné zachycení v separační koloně a tím její může dojít k jejímu poškození a znehodnocení. Dostatečná dávka účinného sorbentu je proto nezbytná. V našem příspěvku uvádíme naše zkušenosti s použitím tří sorbentů (Florisil, silikagel a oxid hlinitý) pro odstranění polárních látek z extraktu.

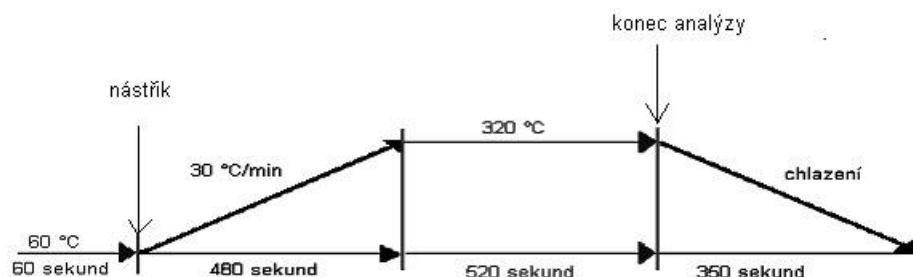
Zatímco stanovení nízkovroucích uhlovodíků nepředstavuje problém, u vyšších frakcí hrozí jejich diskriminace. Proto se doporučují volit takové způsoby dávkování extraktu do kolony, které diskriminaci potlačují. Jedním z těchto způsobů je nástřik malého objemu extraktu, obvykle 1 µl, on-column. To ale vyžaduje dostatečnou koncentraci analytu v extraktu a proto se provádí jeho zakonzentrování. Norma, kde se uvažuje objem extrakčního činidla 50 ml, uvádí dvoustupňový systém zahuštění, nejprve na vakuové odparce a pak na konečný objem cca 1 ml (50 násobné zahuštění) mírným proudem dusíku. Většina laboratoří ale volí jednodušší postup a provádí extrakci s menším objemem rozpouštědla, obvykle 20 ml. Tím je dosaženo vyšší koncentrace uhlovodíků v extraktu a je možné buď přímé měření nebo jednostupňové zahuštění extraktu dusíkem. Druhý problém, který posuzujeme v našem příspěvku, je možná změna složení extraktu při jeho zahušťování.

2. MĚŘENÍ A VÝSLEDKY

Stanovení sumy uhlovodíků C10 – C40 jsme prováděli postupem GC-NEL, který na svých webových stránkách a v informačních materiálech doporučuje firma Shimadzu. Při tomto postupu se doba analýzy zkracuje na méně než 18 minut a i s vychlazením přístroje je interval mezi dvěma nástřiky kratší než 25 minut, což při použití autosampleru a nepřetržitém provozu umožňuje analýzu více než 50 vzorků denně, což kapacitně uspokojí většinu laboratoří.

Analýzy byly prováděny na plynovém chromatografu Shimadzu GC-2010 za následujících podmínek: Autosampler AOC-20i pro 12 vialek – nástřik on-column 1 µl, injektáž je přímá pomocí injektoru OCI/PTV-2010 při teplotě 60 °C. Tento typ injektoru je speciálně optimalizován pro analýzy vzorků s širokým rozsahem bodů varu (nedochází k diskriminaci výševroucích složek) a je vybaven patentovanou elektronickou regulací AFC-H pracující do tlaku 970 kPa, která umožňuje programovat průtok nosného plynu v rozsahu 0 ml/min až 1200 ml/min a pracovat v režimu konstantní lineární rychlosti. Jako nosný plyn je použito helium, průtok helia kolonou 7,52 ml/min, lineární rychlost 60 cm/sec. Tlak nosného plynu je nastaven na 17,4 kPa. Předkolona RESTEC Siltek Guard Column, délka: 5 m, vnitřní průměr: 0,53 mm, deaktivovaný tavený křemen. Kolona SUPELCO HT-5, která je vhodná zejména pro analýzy uhlovodíků C₅ – C₁₂₀. Jedná se o nepolární kolonu potaženou hliníkovým povlakem, tloušťka filmu stacionární fáze 0,1 µm (5% fenyl polysiloxane carborane), délka kolony 12 m, vnitřní průměr 0,53 mm, vhodná pro teplotu do 480 °C. Průtok vodíku do detektoru

40 ml/min, průtok vzduchu 400 ml/min a make-up helia do detektoru 30 ml/min. Detektor FID je vyhříván na teplotu 380 °C. Vlastní analýza vzorku trvá 17 min 40 sec. Po analýze následuje 350 sec ochlazení chromatografu na nástřikovou teplotu 60 °C. GC systém je řízen pomocí originálního 32 bitového programového vybavení SHIMADZU GC solution, které umožňuje jak ovládání GC, tak komplexní zpracování dat včetně tvorby protokolů.



Obr. 1 Teplotní program

2.1. Sorpce polárních látek

Pokusy s účinností adsorpce polárních látek na třech typech sorbentů, při kterých jsme měřili rovnovážné koncentrace řepkového oleje v rozpouštědle v závislosti na dávce sorbentu nemohly být měřeny metodou GC a proto byla použita alternativní metoda stanovení infračervenou spektrometrií na přístroji NICOLET Impact 410, jako rozpouštědlo jsme použili CCl_4

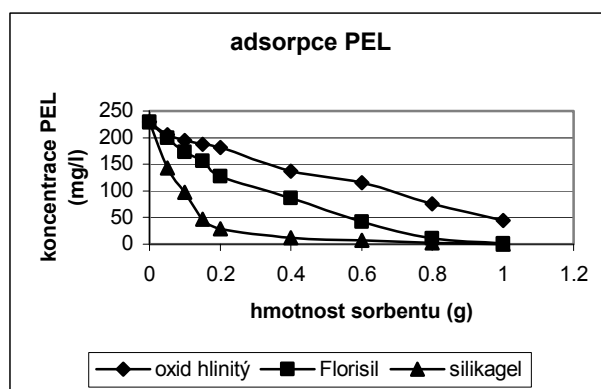
Počáteční koncentrace polárních extrahovatelných látek (PEL) v rozpouštědle byla 229 mg/l, což je horní hranice absorbance, které lze ještě měřit bez ředění extraktu. K 10 ml roztoku v uzavřené lahvičce jsme přidali sorbent o zvolené hmotnosti a intenzivně ručně třepali po dobu 1 minuty. Poté jsme obsah lahvičky přefiltrovali přes nálevku se skleněnou vatou a bezvodým síranem sodným do vialky a změřili výslednou koncentraci, které uvádíme v následující tabulce č. 1 a obrázku č. 1. Pokud se týká zvolené doby míchání, z dříve provedených pokusů vyplynulo, že ustavení adsorpční rovnováhy v systému organické rozpouštědlo – polární látky – sorbent je při zvoleném způsobu separace třepáním a následnou filtrací velmi rychlé. Rovnováha se ustaví po době třepání, která je kratší než 1 minuta, neboť zbytkové koncentrace byly obdobné v rámci přesnosti měření pro doby třepání 1, 2, 5, 15 a 30 minut.

Specifikace použitých sorbentů

oxid hlinitý dle Brockmanna pro chromatografii, zrnitost neudána

Florisil PR GRADE – zrnitost 150 – 250 μm , Chromservis Praha

silikagel 60 – zrnitost 63 – 200 μm , MERCK



Obr. 2

Tabulka 1: Rovnovážné koncentrace PEL po adsorpci

hmotnost (g)	Al ₂ O ₃ (mg/l)	Florisil (mg/l)	silikagel (mg/l)
0	229	229	229
0.05	205	200	143
0.1	195	173	97
0.15	188	156	47
0.2	181	127	29
0.4	137	86	12
0.6	115	42	7.1
0.8	76	11	2.2
1	44	0.7	0.3

V počáteční lineární fázi rovnovážné křivky lze předpokládat, že vzhledem k vysoké koncentraci PEL a malému množství přidaného sorbentu je jeho povrch zcela obsazen adsorbovanými látkami. Proto lze z této části křivky odhadnout maximální adsorpční kapacitu, kterou uvádíme v tabulce č. 2. Současně jsou uvedeny i hodnoty, zjištěné stejnou metodikou pro adsorpci kyseliny olejové (OA).

Tabulka 2: Maximální adsorpční kapacita

látky	Al ₂ O ₃ (mg/g)	Florisil (mg/g)	silikagel (mg/g)
RO	1,3	5,6	13,2
OA	-	8,9	14,7

Jak je vidět z obrázku 1, nejúčinnější sorbent je silikon. Avšak celková dávka pro zachycení vysoké koncentrace PEL z 10 ml extraktu je cca 1 g a je zhruba stejná jak pro Florisil, tak pro silikon. Pro oxid hlinitý lze z grafu č. 1 odhadnout potřebnou dávku na 1,5 – 2 g. Je třeba konstatovat, že takto vysoké koncentrace PEL se vyskytují jen výjimečně a jsou typické pro vody z potravinářského průmyslu a restauračních zařízení. Obvyklý obsah PEL v běžných vzorcích, kontaminovaných uhlíků, je řádově menší.

Dalším aspektem, který je nutno při sorpci PEL uvažovat, jsou nezanedbatelné ztráty extraktu dané nasákavostí sorbentu. To může být aktuální, pokud analyzujeme vzorky s vyšším obsahem tenzidů, kdy je často produktem extrakce stabilní emulze a při jejím rozkladu dochází ke ztrátám rozpouštědla a výsledný objem extraktu je malý, a přesto musíme vzhledem k charakteru vzorku použít poměrně velké dávky sorbentu.

V následující tabulce č. 3 jsou uvedeny výsledky měření, kdy jsme zjišťovali objem rozpouštědla, vázaný na sorbentu. K 10 ml CCl₄ nebo hexanu jsme přidali 2 g sorbentu, promíchali, přefiltrovali přes nálevku se skleněnou vatou a malým množstvím bezvodého síranu sodného a změřili celkový objem zbylého rozpouštědla.

Tabulka 3: Vazba rozpouštědla na sorbentu

sorbent	oxid hlinitý	Florisil	silikagel
CCl ₄ (ml)	7,6	6,3	5,5
hexan (ml)	7,0	5,8	5,1
CCl ₄ (ml/g)	1,2	1,85	2,25
hexan (ml/g)	1,5	2,1	2,45

Z výsledků je zřejmé, že v tomto případě nejvyšší objem rozpouštědla na sebe váže silikon a to nezanedbatelné množství 2,25 ml/g tetrachloru, v případě hexanu, jehož hustota je menší, je to ještě více a sice 2,45 ml/g. Zdá se, že množství vázaného rozpouštědla souvisí se zrnitostí sorbentů.

2.2. Zahušťování hexanových extraktů

Zahušťování hexanových extraktů proudem dusíku, zavedeným nad povrch rozpouštědla je možné provádět buď v kalibrovaných zábrusových zkumavkách s kónickou spodní částí, kdy se stupeň zahuštění určuje podle změny objemu extraktu, nebo ve vhodných uzavíratelných nádobkách (např. vialkách) a stupeň zahuštění se určuje ze tří hmotností – suché prázdné nádoby, nádoby s původním extraktem a extraktem po zahuštění. Druhý způsob je

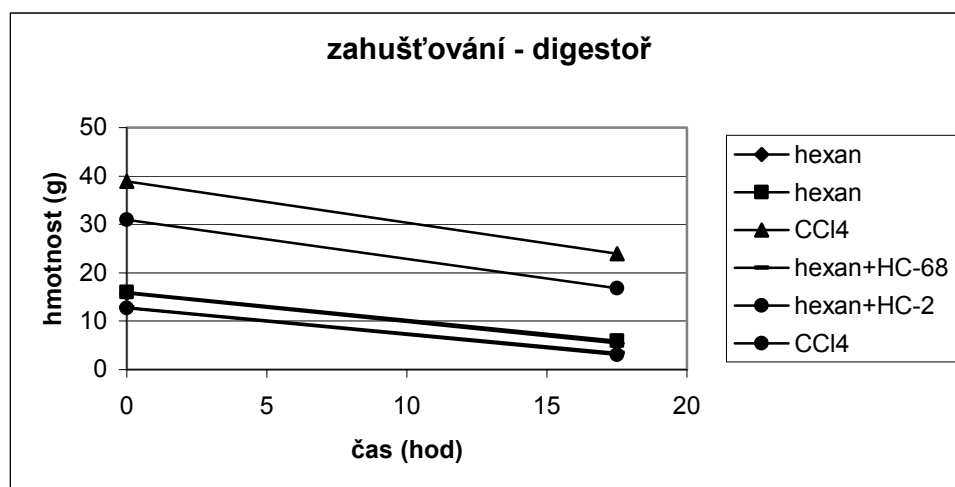
o něco pracnější, ale přesnější, zejména pokud se uvažuje vyšší stupeň zahuštění. U dobře separovatelných vzorků, kdy nevzniká emulze, se získá z počátečních 20 ml extrakčního činidla po odvodnění extraktu a sorpci PEL cca 15 ml. Jelikož pro naplnění vialky s vloženou skleněnou vložkou stačí 200 μ l, je teoreticky možné zahustit extrakt 75 $\times$. Jak bude ukázáno dále, takto vysoké stupně zahuštění nelze použít vzhledem k vysokým ztrátám analytu, ke kterým dochází při zahušťování.

Ze dvou nejčastěji používaných extrakčních činidel, hexanu a heptanu, je reálné použít pro zahuštění jen hexan, jehož bod varu je 69 °C. Heptan má bod varu 98 °C a odpařování probíhá mnohem pomaleji, takže i při poměrně intenzivním přívodu dusíku trvá zahuštění 10 $\times$ několik hodin.

Nejšetrnější způsob zahuštění je odpar z volné hladiny v kádince, umístěné v digestoři bez použití dusíku. Výsledky získané odpařováním hexanu, CCl_4 a roztoků uhlovodíků HC-2 a HC-68 v hexanu za dobu 17,5 hodiny (přes noc-1050 minut) jsou uvedeny v tabulce č. 4 a znázorněny na obrázku 2.

Tabulka 4: Volný odpar

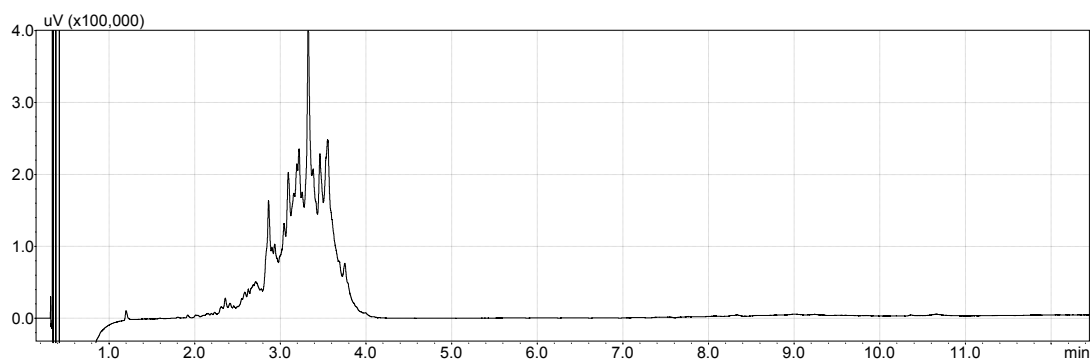
látko	M t=0 (g)	M t=17,5 h (g)	zahuštění	odpařeno (g)	rychlost odparu (g/hod)
hexan	15.74	5.4	2.9	10.34	0.59
hexan	16.05	5.98	2.7	10.07	0.58
CCl_4	38.92	23.9	1.6	15.02	0.86
hexan	12.83	3.03	4.2	9.8	0.56
HC-2	12.74	3.04	4.2	9.7	0.55
HC-68	12.77	3.42	3.7	9.35	0.53
CCl_4	30.91	16.86	1.8	14.05	0.80



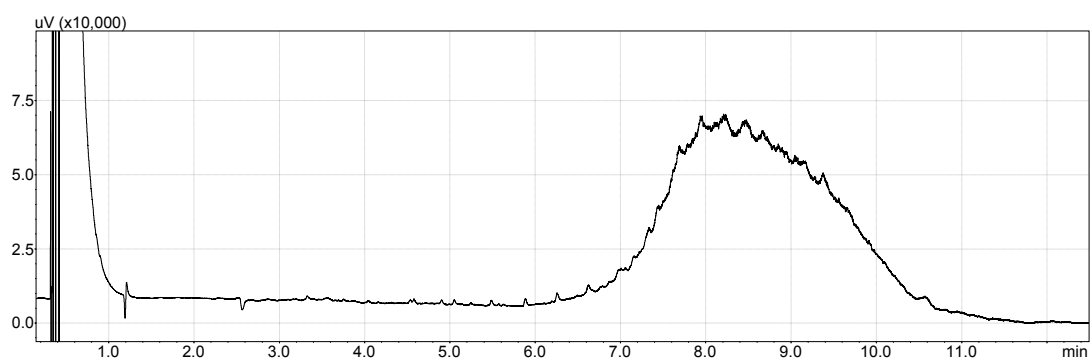
Obr. 3 Volný odpar

Pro odpařování jsme do kádinky o objemu 100 ml a průměru 45 mm nalili 25 ml resp. 20 ml rozpouštědla nebo roztoku uhlovodíků o koncentraci 0,5 mg/ml a nechali volně stát přes noc v digestoři při zapnutém odsávání. Jak je z výsledků zřejmé, odpařování probíhá konstantní rychlostí a pokud se nemění teplota v digestoři, je závislé pouze na povrchu rozpouštědla.

Protože jsme již dříve pozorovali, že zejména při vyšších stupních zahušťování dochází ke ztrátám analytu, volili jsme tento kontrolní postup: Použili jsme dvě uhlovodíkové směsi, HC-2 a HC-68. Podle retenčního času lze odhadnout, že směs HC-2 obsahuje lehčí uhlovodíky C12 – C16, HC-68 střední až těžké uhlovodíky C22 – C44 (viz chromatogramy na obr. 4 - 5. Základní koncentrace, odpovídající optimu pro chromatografickou analýzu, byla 0,5 mg/ml. Po zahuštění do potřebného stupně jsme doplnili získaný objem na původní objem, provedli chromatografickou analýzu a porovnali s hodnotou zjištěnou analýzou původního roztoku. Pokud nedochází ke ztrátám, měly by se obě hodnoty shodovat, v opačném případě bude hodnota po zahuštění nižší o ztráty vzniklé při zahušťování. Zahuštěná čistá rozpouštědla jsme analyzovali samozřejmě zakoncentrovaná, aby se projevila eventuálně vzniklá kontaminace.



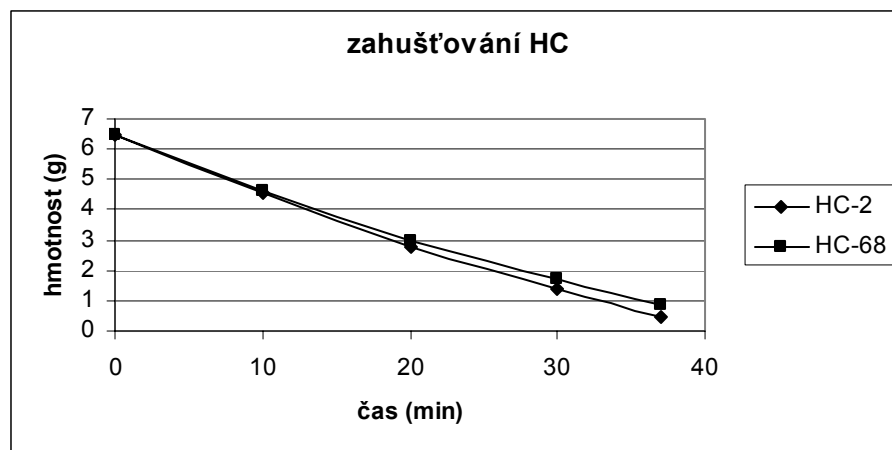
Obr. 4. Chromatogram HC-2



Obr. 5. Chromatogram HC-68

Ačkoliv je digestor umístěna v běžné laboratoři, přesto se při odparu CCl_4 v digestoři projevila dosti významná kontaminace těkavými uhlovodíky z ovzduší, na úrovni absorbance 0,08 – 0,15. U zahuštěného hexanu byla ale kontaminace neměřitelná.

Při běžném postupu zahušťování zavedením proudu plynného dusíku nad hladinu roztoku rozhoduje o rychlosti odparu, respektive úbytku kapaliny opět povrch rozpouštědla a dále intenzita přívodu plynu a vzdálenost mezi koncem kovové trubičky a hladinou. Pro zahušťování jsme použili skleněné vialky s rovným dnem (což dovoluje jejich pohodlné vážení) o objemu 20 ml, šířce 20 mm a výšce 70 mm. Objem odpařovaných roztoků v tomto případě byl 10 ml. Průběh odparu je znázorněn na obrázku č. 6, výsledky analýz a zjištěné ztráty jsou uvedeny v tabulce č. 5. Odpar roztoků HC při šetrném přívodu dusíku trval 37 minut a bylo dosaženo zahuštění 14 (HC-2) a 7,7 (HC-68). Rychlost odparu v tomto případě byla 11,6 g/h (HC-2) a 11,3 g/h (HC-68) a ve srovnání s volným odparem byla zhruba 20 x vyšší. Jak je vidět, vyšší stupeň zahuštění nastává v závěrečné fázi odparu, kdy se dramaticky zmenšuje konečný objem extraktu. Samozřejmě by se dala rychlost úbytku kapaliny ještě zvýšit intenzivnějším přívodem dusíku ale v takovém případě se na úbytku kapaliny vzhledem k turbulenci hladiny evidentně uplatňuje zejména vznik a únos mikroskopických kapek rozpouštědla, což již nemá nic společného se zahušťováním. Zdá se, že doba zahušťování 40 – 60 minut a rychlost odparu 10 g/hod je maximem, při které jsou při zahuštění do stupně 5 ještě přijatelné ztráty analytu, při vyšších rychlostech a stupních zahuštění ztráty významně rostou a to nejen u lehčích ale i u výševroucích uhlovodíků. Je zřejmé, že se při zahušťování nejprve uplatňuje odpar, ale jak se zvyšuje koncentrace uhlovodíků v zahušťovaném roztoku, začíná převládat únos mikroskopických kapek, čímž se výrazně zvyšují ztráty analytu.



Obr. 6

Tabulka 5: Zahuštění roztoků

roztok	odpar	zahuštění	dobu odparu (min)	C ₀ (mg/ml)	C _T (mg/ml)	ztráta (%)
hexan	volný	4,2	1050	0	0	-
hexan	N ₂	27	42	0	0	-
HC-2	volný	4,2	1050	0,56	0,58	-
HC-68	volný	3,7	1050	0,54	0,53	2
HC-2	N ₂	14	37	0,56	0,41	23
HC-68	N ₂	7,7	37	0,54	0,47	13
HC-2	N ₂	8,4	46	0,56	0,53	5,4
HC-68	N ₂	17,9	49	0,54	0,42	22
HC-2	N ₂	36	55	0,56	0,19	66
HC-68	N ₂	38	62	0,54	0,26	52

3. ZÁVĚR

Při zpracování extraktů pro stanovení sumy uhlovodíků C₁₀ – C₄₀ před vlastní GC analýzou jsou rozhodující dvě operace – odstranění polárních extrahovatelných látek adsorpcí na vhodném sorbentu a v případě nízké koncentrace uhlovodíků i zahuštění extraktu.

Z posuzovaných sorbentů byla zjištěna nejvyšší sorpční kapacita pro silikagel (13 – 15 mg/g), Florisil má kapacitu zhruba poloviční (6 – 9 mg/g). Vzhledem k velmi malé kapacitě oxidu hlinitého (1,3 mg/g) není vhodné tento sorbent používat. Doporučené množství sorbentu pro odstranění polárních látek z 10 ml extraktu je 1 g.

Při zahušťování extraktů přívodem plynného dusíku nad hladinu extraktu je maximální možný stupeň zahuštění extraktu 5 – 8 ×. Při vyšším zahuštění se významně zvyšují ztráty zjišťovaných uhlovodíků.

PODĚKOVÁNÍ

Poznatky byly získány v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR č. MSM 6046137308

LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO 9377-2, Stanovení nepolárních extrahovatelných látek - Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem, 2001
- [2] Manuál k plynovému chromatografu GC 2010, Shimadzu, 2005
- [3] Baier H.- U.: Determination of Oil in Water Part II. Application Note, www.shimadzu.de
- [4] Koller J., Kadlčková L., Marek J.: Stanovení NEL plynovou chromatografií. Chemagazín 3, XVI (2006)

PROBLEMATIKA KOMPLEXNÍCH ANALÝZ MINERÁLNÍCH VOD

Jiří Tesař

*Referenční laboratoře přírodních léčivých zdrojů Mariánské Lázně, pracoviště Františkovy Lázně
Ruská 22, 351 01 Františkovy Lázně
tesar@rlplz.cz*

Využívání přírodních léčivých zdrojů (PLZ), tedy minerálních vod, peloidů (léčebně využívané organogenní, resp. anorganogenní přírodní sedimenty) a zřidelních plynů k terapeutickým a plnírenským účelům má v našich zemích několikasetletou tradici. Vývěr minerální vody, zřidelního plynu nebo výskyt ložiska peloidního materiálu a jejich prohlášení za PLZ určuje charakter daného místa, včetně infrastruktury často rozsáhlé spádové oblasti.

Rozhodnutí o způsobu využití daného konkrétního zdroje se musí nutně opírat o poznání jeho základních vlastností a možností využití, včetně odhadu využitelných zásob, to vše s ohledem na systém ekologických vazeb a interakcí studovaného místa. Toto rozhodnutí vymezí priority pro řešení případných budoucích střetů zájmů v daném regionu. Přírodní léčivé zdroje představují jedinečný přírodní fenomén a jakýkoli neodborný zásah může znamenat těžká a často nevratná poškození jejich kvality (složení zdroje, stabilita, atd.). Kvalifikovaná rozhodnutí o způsobu využití PLZ v dané lokalitě nejsou myslitelná bez komplexního přírodovědeckého zhodnocení, mimo jiné též analytických dat odpovídající kvality.

Přírodní minerální vody jsou zvláštním druhem podzemních vod, které jsou pro své výjimečné fyzikální nebo fyzikálně-chemické vlastnosti využívány prakticky v celé historii lidstva jako léčebný prostředek nebo jako osvěžující nápoj. Od prostých podzemních vod se odlišují podle obecně uznávaných kritérií, kterými jsou:

- teplota
- celkový obsah rozpuštěných pevných látek
- obsah rozpuštěných plynných složek (CO_2 , H_2S , ^{222}Rn)
- obsah terapeuticky významných látek (železo, jód, arsen aj.)

Geneze minerálních vod, tedy proces tvorby a výstupu minerální vody na zemský povrch je podmíněna kombinací geologických a přírodních podmínek v daném místě, za spolupůsobení celé řady přírodních procesů v třífázovém systému: pevná fáze (horninové prostředí) – vodní fáze – plynná fáze (oxid uhličitý, vodní pára). Rozmanitost minerálních vod v našich zemích je determinována právě rozmanitostí chemického složení horninového prostředí s četnými výrony plynů v oběhovém systému a kolektorech podzemních vod. Podrobným rozбором je tak možné stanovit v těchto vodách převážnou většinu prvků Mendělejevovy periodické tabulky. Jednotlivé anorganické složky, které minerální vody obsahují, se mohou vyskytovat jak v iontové formě, tak ve formě iontových asociátů, komplexů, hydrátů, případně koloidních roztoků nebo jsou přítomny v nedisociované formě. Minerální vody obsahují zpravidla nízké koncentrace organických látek, které však prakticky vždy charakterizují přirozené pozadí (fón) dané zřidelní struktury. S výskytem cizorodých organických látek, které byly zaneseny do prostředí v důsledku lidských aktivit, se setkáváme jen zcela výjimečně.

Řádové rozdíly v celkové mineralizaci i koncentraci jednotlivých složek minerálních vod, obsah forem oxidu uhličitého, teploty vody a tlakové poměry na vývěru, a to vše ve vzájemné kombinaci, znamenají pro analytika velmi těžký úkol, ale také výzvu. Při vlastním analytickém zpracování řádně odebraných vzorků musí být zohledněna nejen koncentrace sledované složky, ale také přítomnost ostatních složek, které mohou stanovení rušit. Před vlastní analytickou koncovkou je tak vkládána řada separačních a koncentračních kroků, které respektují chemismus studované vody. Obsah jednotlivých složek přírodních minerálních vod proto nelze stanovit jediným, obecně aplikovatelným postupem, jak je tomu např. v případě prostých podzemních vod. Prakticky každá analýza minerální vody, a to často i v případě těžce zřidelní struktury, vyžaduje individuální přístup v celém analytickém řetězci odběr, konzervace a transport – separační a koncentrační úpravy – vlastní analytická koncovka – interpretace výsledků analýz.

Náročnost zpracování a požadovaný rozsah stanovení v rámci základní (dnes komplexní analýzy) přírodních minerálních vod znamenal, že se problematice analytiky minerálních vod věnovali v historii význačné osobnosti chemických i medicínských věd. Pro svoji výjimečnost přitahovala snad největší pozornost analytiků karlovarská terma. O dokonalosti práce např. pánů Klaprotha nebo Berzelia svědčí velmi dobrá shoda jimi publikovaných výsledků se současnými analýzami, a to nejen co do obsahu hlavních složek.⁽¹⁾

V podmínkách České republiky byly základní analýzy minerálních vod prováděny do roku 1945 prakticky pouze v laboratořích vysokých škol s příslušným zaměřením. Výrazem faktu, že si stát, a v tomto případě Ministerstvo zdravotnictví, uvědomuje důležitost a význam přírodních léčivých zdrojů pro české lázeňství a zřidelní průmysl,

bylo již v roce 1982 vytvoření Referenčních laboratoří přírodních léčivých zdrojů, tehdy v rámci Výzkumného ústavu balneologického.

V současné době se věnuje analytice minerálních vod také řada komerčních laboratoří.

Získávání spolehlivých analytických dat v rámci komplexní analýzy je zásadním problémem, neboť slouží jako podklad pro práce základního i aplikovaného výzkumu v řadě oborů (hydrogeologie, geochemie, atmogeochemie, balneologie), jsou dokladem o původním složení daného zdroje např. při řešení případných následků kontaminace nebo náhlých změn složení, či vydatnosti v průběhu využívání zdroje.

LEGISLATIVNÍ RÁMEC

Základní právním dokumentem pro oblast PLZ a zdrojů přírodních minerálních vod (ZPMV) je v České republice zákon č. 164/2001 Sb., pro oblast balených vod pak Vyhláška č. 275/2004 Sb.. Přehled platných právních norem v oblasti prospekce a využívání PLZ a ZPMV je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Právní normy platné v ČR v oblasti přírodních léčivých zdrojů a přírodních minerálních vod

Zákon č. 164/2001 Sb. ze dne 13. dubna 2001:	Zákon o přírodních léčivých zdrojích, zdrojích minerálních vod, přírodních léčebných lázních a lázeňských místech a o změně některých souvisejících zákonů (lázeňský zákon).
Nařízení vlády č. 385 ze dne 10. října 2001:	Kterým se stanoví jednotná výše poplatku za přírodní minerální vodu odebíranou ze zdroje přírodní minerální vody.
Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 375/2001 Sb. ze dne 12. října 2001:	O zkoušce o odborné způsobilosti k výkonu odborného dohledu nad využíváním a ochranou přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních vod.
Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 423/2001 Sb. ze dne 6. prosince 2001:	Kterou se stanoví způsob a rozsah hodnocení přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních vod a další podrobnosti jejich využívání, požadavky na životní prostředí a vybavení přírodních léčebných lázní a náležitosti odborného posudku o využitelnosti přírodních léčivých zdrojů a klimatických podmínek k léčebným účelům, přírodní minerální vody k výrobě přírodních minerálních vod a o stavu životního prostředí přírodních léčebných lázní (vyhláška o zdrojích a lázních).
Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 275/2001 Sb. ze dne 28. dubna 2004:	O požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a způsobu jejich úpravy.

Podnikatelský subjekt, tedy fyzická nebo právnická osoba, může při respektování výše uvedených právních norem získat pro daný konkrétní objekt „osvědčení“, kterým je tento objekt prohlášen za přírodní léčivý zdroj nebo zdroj přírodní minerální vody. Následně může získat „rozhodnutí o povolení k využívání“. Orgánem státní správy, pověřený dohledem nad využíváním PLZ a ZPMV, je odbor Ministerstva zdravotnictví – Český inspektorát lázní a zřidel (ČIL). V gesci ČILu je též vydávání příslušných „osvědčení“ a „rozhodnutí“.

ZPŮSOB A ROZSAH HODNOCENÍ PLZ A ZPMV

Způsob a rozsah hodnocení přírodních léčivých zdrojů nebo zdrojů přírodní minerální vody řeší vyhláška č. 423/2001 Sb. „o zdrojích a lázních“ ve své první části; druhá část vyhlášky je věnována kritériím pro hodnocení přírodních léčebných lázní.

Motivem pro stanovení požadavků na rozsah a četnost vyjmenovaných činností je snaha o přesné definování PLZ nebo ZPMV na studované lokalitě, tj. zjištění jeho fyzikálních vlastností a chemického složení a sledování stability vybraných ukazatelů v čase. Vyhláška tuto problematiku řeší ve třech úrovních:

1. Komplexní analýza PLZ nebo ZPMV

Prováděním komplexních analýz jsou podle §2 odst. 2 vyhlášky pověřeny Referenční laboratoře přírodních léčivých zdrojů Mariánské Lázně (RL PLZ). Výsledky studia daného PLZ nebo ZPMV jsou výchozím podkladem pro vydání jednak „osvědčení“ o zdroji, jednak „rozhodnutí“ o využívání zdroje.

2. Kontrolní analýza PLZ nebo ZPMV

Kontrolní analýzy, jejichž účelem je sledování kvality a stability PLZ nebo ZPMV v čase, může podle §2 odst. 3 provádět RL PLZ nebo jiná akreditovaná laboratoř.

3. Kontrolní analýza (hodnocení) „výtěžku“ z PLZ nebo ZPMV

Provádění hodnocení výtěžku z PLZ nebo ZPMV je po odsouhlasení odborem MZ – ČIL v kompetenci uživatele zdroje.

Výsledky analýz slouží jako podklad pro zpracování odborného posudku „o využitelnosti PLZ k léčebným účelům a přírodní minerální vody k výrobě balených přírodních minerálních vod“ (§4, odst. 1, 2 a 3).

Rozsah a četnost komplexních, resp. kontrolních analýz je zakotvena přímo ve vyhlášce, rozsah a četnost hodnocení výtěžku je stanoveno příslušným rozhodnutím o využívání zdroje podle konkrétních podmínek na dané lokalitě.

Implementací evropských normativů doznala tradiční česká, nebo lépe československá klasifikace minerálních vod značných změn. Například namísto jednoduchého a všem srozumitelného kritéria, kdy za minerální vodu byla považována voda s obsahem rozpuštěných pevných látek nebo oxidu uhličitýho vyšším než 1 g v litru ⁽²⁾, jsou minerální vody rozděleny do pěti skupin, a to od velmi slabě mineralizovaných, kdy lze za minerální vodu považovat prakticky každou podzemní vodu, až po velmi silně mineralizované. Kritéria pro hodnocení zdrojů přírodních minerálních vod, plynů a peloidů tvoří přílohu č. 1 k vyhlášce 423/2001 Sb. Pro přehlednost diskutované problematiky jsou tato kritéria pro ZPMV uvedena v tabulce 2.

Tabulka 2: Kritéria pro hodnocení zdrojů minerálních vod

Přírodní minerální vody se hodnotí:	
a/ Podle celkové mineralizace jako minerální vody:	S obsahem rozpuštěných pevných látek:
1. Velmi slabě mineralizované	do 50 mg.l ⁻¹
2. Slabě mineralizované	50 až 500 mg.l ⁻¹
3. Středně mineralizované	500 až 1 500 mg.l ⁻¹
4. Silně mineralizované	1 500 mg.l ⁻¹ až 5 g.l ⁻¹
5. Velmi silně mineralizované	vyšším 5 g.l ⁻¹
b/ Podle obsahu rozpuštěných plynů a obsahu významných složek jako vody:	Obsah plynu nebo významné složky v litru vody:
1. Uhličitý	nad 1 g CO ₂
2. Sírny	nad 2 mg titrovatelné síry (sulfán disociovaný v různém stupni a thiosířany)
3. Jodové	nad 5 mg jodidů
4. Ostatní	např. se zvýšeným obsahem kyseliny křemičité (70 mg), fluoridů (nad 2 mg)
c/ Podle aktuální reakce vyjádřené hodnotou pH se vody rozdělují jen tehdy, jde-li o vody:	S hodnotou pH:
1. Silně kyselé	pod 3,5
2. Silně alkalické	nad 8,5
d/ Podle radioaktivity jako vody:	S radioaktivitou vody způsobenou radonem ²²² Rn:
Radonové	nad 1,5 kBq.l ⁻¹

e/ Podle přirozené teploty u vývěru jako vody:	S teplotou:
1. Studené	do 20 °C
2. Termální, a to - vody vlažné - vody teplé - vody horké	do 35 °C do 42 °C nad 42 °C
f/ Podle osmotického tlaku:	S osmotickým tlakem:
1. Hypotonické	menším než 710 kPa (280mOsm)
2. Isotonické	710 – 760 kPa (280 – 300 mOsm)
3. Hypertonické	nad 760 kPa (300 mOsm)
g/ Podle hlavních složek ¹⁾ :	Typ vody se charakterizuje v pořadí od nejvíce zastoupených složek, a to nejprve pro anionty, potom pro kationty.
h/ Podle využitelnosti na základě odborného posudku:	léčivé přírodní minerální vody ²⁾
i/ Podle vlastností jako stabilní:	Kriteria stability:
Za „stabilní“ je považován zdroj přírodní minerální vody, když	teplota, celková mineralizace a obsah volného oxidu uhličitého kolísá pouze v rámci přirozených výkyvů (zpravidla ± 20 %)
Za „stabilní“ je považován zdroj přírodní léčivé minerální vody, když	obsah účinné složky (např. jódu, titrovatelné síry, radioaktivita) kolísá pouze v rámci přirozených výkyvů (zpravidla ± 30 %)

¹⁾ Za „hlavní složku“ jsou považovány anionty, resp. kationty, jejichž součin látkové koncentrace a nábojového čísla představuje nejméně 20 % z celkového množství aniontů, resp. kationtů.

²⁾ V ČR je v současné době 37 lázeňských míst, ve 24 z nich je minerální voda využívána k léčebným aplikacím, tedy pitné léčbě nebo zevní balneaci.

Komplexní analýzy jsou prováděny v případě aktivně využívaných zdrojů přírodních léčivých minerálních vod a zdrojů přírodních minerálních vod v intervalu pěti let. Základní obsah komplexní analýzy zdrojů minerálních vod je uveden v příloze 2A k vyhlášce 423/2001, v tabulce 3 je uveden obvyklý obsah zprávy podle RL PLZ Mariánské Lázně.

Tabulka 3: Obsah zprávy o komplexní analýze přírodního léčivého zdroje minerální vody a zdroje přírodní minerální vody podle RL PLZ Mariánské Lázně

1.	Lokalizace a název zdroje minerální vody.
2.	Uživatel zdroje dle zákona 164/2001 Sb.
3.	Datum provedení poslední komplexní analýzy.
4.	Základní údaje o zdroji, technickém stavu a způsobu jímání a následného využívání zdroje, včetně zhodnocení geologických a hydrogeologických poměrů.
5.	Meteorologické podmínky při odběru vzorků.
6.	Popis podmínek odběru vzorků, včetně fotodokumentace odběrového místa.
7.	Stanovení a úkony provedené na místě odběru vzorků: - teplota a tlak vzduchu - vydatnost zdroje - popis vody, hodnocení organoleptických vlastností - teplota vody - orientační stanovení obsahu volného oxidu uhličitého - stanovení volného sulfátu - reakce-hodnota pH zdroje - hodnota oxidačně-redukčního potenciálu - konduktivita vody při teplotě zdroje na vývěru - konzervace a adjustace vzorků pro transport k laboratornímu zpracování
8.	Popis případných změn vody v průběhu transportu a skladování.
9.	Stanovení fyzikálních a fyzikálně-chemických parametrů v laboratoři: - konduktivita při 20 °C - reakce-hodnota pH při 25 °C - absorbance při 254 a 436 nm - měrná hmotnost - osmotický tlak
10.	Stanovení obsahu anorganických složek: - iontová bilance (kationty, anionty), včetně stanovení stopových prvků - celkové kyanidy - nedisociované složky - odparek při 180 °C
11.	Stanovení obsahu vybraných ukazatelů obsahu přírodních a cizorodých organických látek: - těkavé uhlovodíky a jejich halogenované deriváty - polychlorované bifenylly - polycyklické aromatické uhlovodíky - pesticidy - anionaktivní tenzidy (látky reagující s methylenovou modří) - nepolární extrahovatelné látky - huminové látky
12.	Stanovení obsahu vybraných radionuklidů: - celková objemová aktivita α a β - uran, ^{226}Ra a případně ^{222}Rn
13.	Stanovení obsahu rozpuštěných plynů: - volný oxid uhličitý, sulfát, hélium, vodík, argon, kyslík, dusík, plynné uhlovodíky
14.	Stanovení mikrobiologických a biologických ukazatelů.
15.	Klasifikace vody a závěrečné zhodnocení, včetně balneologických hledisek.
16.	Jména vzorkařů a pracovníků, kteří se podíleli na analytickém zpracování vzorků.

BALENÉ VODY

Pro klasifikaci a stanovení požadavků na jakost balených vod, tedy včetně minerálních vod, byla v souladu s platnou legislativou EU vydána vyhláška č. 275/2004 Sb. Rozdělení balených vod podle §2 odst. 1 dané vyhlášky je uvedeno v tabulce 4.

Tabulka 4: Rozdělení balených vod pro účely vyhlášky č. 275/2004 Sb.

a/	Balená přírodní minerální voda
b/	Balená pramenitá voda
c/	Balená kojenecká voda
d/	Balená pitná voda

Mikrobiologické, fyzikální a chemické požadavky na jakost a zdravotní nezávadnost balené přírodní minerální vody jsou uvedeny v příloze č. 1, obecné požadavky na analytické metody pro stanovení cizorodých organických látek pak tvoří přílohu č. 3 této vyhlášky.

HODNOCENÍ OBSAHU PŘÍRODNÍCH RADIONUKLIDŮ

Hodnocení obsahu přírodních radionuklidů se obecně provádí podle zvláštních předpisů, a to podle zákona č. 18/1997 Sb. ve znění pozdějších předpisů (atomový zákon) a vyhlášky č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně, v platném znění vyhlášky 499/2005 Sb., konkrétně dle § 97, přílohy č. 10, tabulky č. 4 „Směrné hodnoty objemových aktivit v dodávané vodě“ a přílohy č. 10, tabulky č. 5 „Mezní hodnoty objemových aktivit, při jejichž překročení se nesmí voda dodávat k veřejnému zásobování“.

Na zdroje minerální vody, které byly „osvědčeny“ podle zákona č. 164/2001 Sb., resp. vyhlášky 423/2001 Sb. jako „přírodní léčivé minerální vody“, se ustanovení vyhlášky č. 307/2002 Sb. nevztahují. V rámci EU nejsou limity pro hodnocení radionuklidů v přírodních léčivých minerálních vodách stanoveny.

LITERATURA:

1. Nevoral, V.: Chemie minerálních vod. In: Seminář balneotechniků. ČIL MZ ČR, Praha 2002.
2. Pitter, P.: Hydrochemie. VŠCHT Praha, 1999.

ROZLIŠENÍ ORGANICKÝCH HALOGENOVANÝCH LÁTEK VE VZORCÍCH VOD

Jan Koller, Jan Bindzar, Ľubica Kollerová, Štěpánka Smrčková, Lenka Chromá

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6
jan.koller@vscht.cz, jan.bindzar@vscht.cz, lubica.kollerova@vscht.cz, stepanka.smrckova@vscht.cz,
lenka.chroma@vscht.cz*

1. ÚVOD

Skupinové stanovení organických halogenů je důležitou součástí analytiky životního prostředí, kterým sledujeme kontaminaci vod, sedimentů, kalů a odpadů halogenovanými organickými látkami. Ty jsou většinou obtížně rozložitelné, často toxické, karcinogenní a kumulují se v tukových tkáních organismů. Znečištění má nejčastěji antropogenní původ, i když jsou popsány také přírodní mechanismy jejich vzniku. Nejčastěji používaným halogenem jak v průmyslu, tak při desinfekci vody je chlor a jeho sloučeniny a proto chlorové organické sloučeniny tvoří většinu zjištěné kontaminace. V řadě případů a poměrně v překvapivě vysokých koncentracích se ale prokázal výskyt i ostatních organických halogenů. Organický jod pochází např. z rentgenových kontrastních médií, organický brom vzniká bromací organických látek při desinfekci vody chlorem a jeho reakcí s bromidy a organický fluor je obsažen zejména v fluorochlorovaných uhlovodících – freonech, používaných jako technická rozpouštědla. Všechny organické halogeny jsou obsaženy v pesticidech a při jejich aplikaci kontaminují prostředí. Se zvyšováním citlivosti a rozlišovací schopnosti používaných analytických metod se ale podařilo prokázat také velice pestré spektrum všech typů halogenovaných organických látek, produkovaných mikroorganismy i vyššími organismy jako chemické zbraně, růstové faktory a další nezbytné látky a to prokazatelně i v prostředí chráněném před běžnou kontaminací. Početné spektrum prokázaných halogenovaných látek vede k otázce, jaké je zastoupení jednotlivých organicky vázaných halogenů a proto se analytici snaží o jejich rozlišení. Navíc, vzhledem k rozpustnosti fluoridu stříbrného, se při skupinovém stanovení AOX resp. EOX sloučeniny organicky vázaného fluoru nestanoví. Náš příspěvek je pokusem o modifikaci stanovení AOX, při kterém lze zjistit všechny organicky vázané halogeny a zároveň rozlišit jejich jednotlivé formy.

2. ADSORBOVATELNÉ ORGANICKÉ HALOGENY

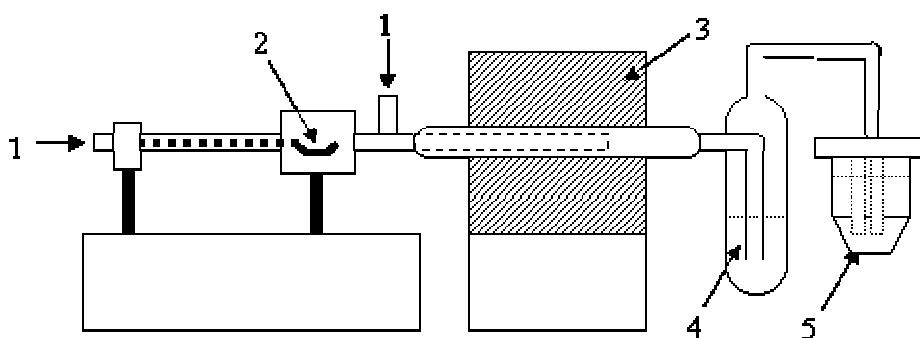
Podle způsobu izolace organických halogenů z matrice se používá několik variant stanovení (X je obecný symbol pro halogen):

- TOX - celkové organicky vázané halogeny - analyzuje se vzorek včetně nerozpuštěných látek,
- AOX - adsorbovatelné organicky vázané halogeny - pro izolaci organických halogenů se použije aktivní uhlí,
- EOX - extrahovatelné organicky vázané halogeny - izolace halogenovaných organických látek se provádí extrakcí vzorku vhodným rozpouštědlem (nejčastěji hexanem nebo octanem ethylnatým),
- POX - těkavé organicky vázané halogeny - vzorek se v baňce při vhodné teplotě probublává kyslíkem, který se vede přímo do analyzátoru.

Další postup stanovení je shodný. Vhodně izolované organické látky spalujeme v proudu kyslíku při teplotě 950 °C a vyšší. Pokud jsou přítomny organické halogeny, převedou se při spálení na příslušný halogenovodík. Spaliny poté procházejí přes absorbér, kde se suší koncentrovanou H₂SO₄. Vysušený proud plynu je veden do titrační nádoby, naplněné kyselinou octovou, jejíž elektrická vodivost je zvýšena přidávkou dusičnanu sodného.

Jako analytická koncovka stanovení organických halogenů se používá mikrocoulometrická titrace. Coulometrie patří mezi nej přesnější analytické metody. Při coulometrii za konstantního proudu (coulometrická titrace) se uvolňuje titrační činidlo z generační elektrody z vhodného materiálu a měří se čas, po který probíhá titrace. V titrační nádobce musí být proto umístěny čtyři elektrody, generační stříbrná elektroda, platinová protielektroda a dvě indikační elektrody Ag/AgCl (měřicí a referenční), sledující potenciál roztoku v nádobce.

Pokud jsou ve spalínách halogenovodíky, absorbují se v titračním roztoku a tím poklesne měřený potenciál. Řídící systém zahájí elektrolyzu a ze stříbrné elektrody uvolňuje Ag⁺ ionty, které reagují s ionty Cl⁻, Br⁻ a I⁻ a vznikají nerozpustné sraženiny AgCl, AgBr a AgI. Jak klesá koncentrace iontů Cl⁻, Br⁻ a I⁻, vrací se potenciál k původní hodnotě a poté, co jsou všechny ionty Cl⁻, Br⁻ a I⁻ převedeny na nerozpustné sloučeniny, je titrace ukončena a vypočten obsah organických halogenů, který se vyjadřuje jako sumární koncentrace chloridů.

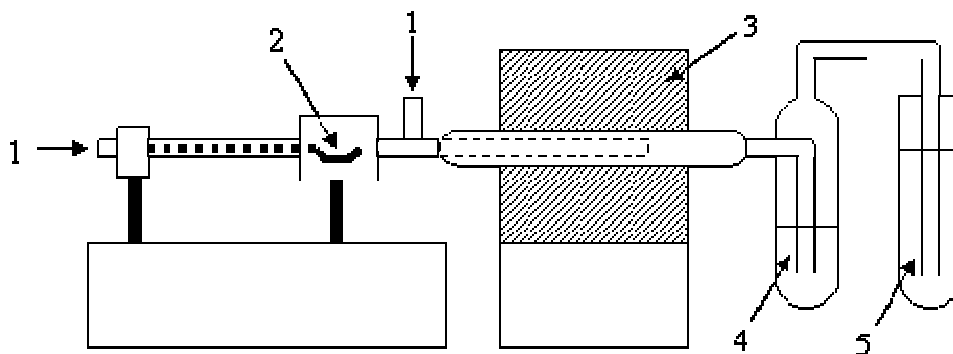


Obr.1: Schéma aparatury pro stanovení AOX

(1. přívod kyslíku; 2. lodička s aktivním uhlím; 3. pec; 4. promývačka s kyselinou sírovou; 5. titrační nádobka)

Zřejmě jsou dvě skutečnosti. Prvou je fakt, že tímto skupinovým stanovením nelze rozlišit organický chlor, brom a jod. Pokud ve vzorku převládají chlorované organické sloučeniny, není chyba příliš významná. Ve vzorcích s vyšším podílem organického bromu a jodu jsou vzhledem k odlišným atomovým hmotnostem Cl, Br a I již značné rozdíly v kvantitativním vyjádření. Druhým problémem je rozpustnost AgF , a proto nelze organický fluor touto metodou stanovit.

Modifikovaná metoda vychází ze skutečnosti, že všechny halogenované organické látky, adsorbované na aktivním uhlí, se při spálení rozkládají na příslušné halogenovodíky a ty jsou dobře rozpustné ve vodě. Stačí proto nahradit titrační nádobku absorbérem s demineralizovanou vodou a analyzovat vzniklý roztok dostatečně citlivou analytickou metodou, specifickou pro jednotlivé halogenidy. Upravená aparatura je znázorněna na následujícím obrázku 2.



Obr.2: Schéma aparatury pro stanovení AOF

(1. přívod kyslíku; 2. lodička s aktivním uhlím; 3. pec; 4. promývačka s kyselinou sírovou; 5. vlastní absorbér)

Pokud se jedná o následnou analýzu získaného absorpčního roztoku, lze použít UV spektrometrii nebo iontovou chromatografii. Zatímco UV spektrometrii lze použít pro ty ionty, které absorbují UV záření (bromidy a jodidy), iontová chromatografie (IC) je univerzální a umožňuje zjistit koncentraci fluoridů, chloridů, bromidů a jodidů a eventuálně i dalších přítomných aniontů. Další výhodou IC je, že se jedná se o velmi přesnou a citlivou metodu a pro vlastní analýzu postačuje malý objem vzorku.

3. MĚŘENÍ A VÝSLEDKY

Pro stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů byly připraveny zásobní roztoky 2-chlor-4-fluorfenolu, 4-bromfenolu a 4-jodfenolu o koncentraci 1g/l. Pro vlastní stanovení bylo zvoleno základní dávkování 50 ml 500krát zředěného zásobního roztoku. Teoretická dávka a její přepočty uvádí tabulka č.1.

Vzorky jsme měřili běžným postupem stanovení AOX. Poté jsme vzorky se stejnou dávkou organického halogenu, adsorbované na AU, spálili za stejných podmínek v peci, přičemž výstup spalin z pece byl zaveden do absorpční nádobky s 15 ml demineralizované vody a plyn jímán po dobu 10 minut. Takto získané absorpční roztoky jsme pak proměřili UV spektrometrií a iontovou chromatografií (IC).

Tabulka 1 Teoretická dávka a její přepočet (atomová hmotnost A)

sloučenina	M	halogen	A	obsah (%)	teor.dávka (μg)	přepočet (μg Cl)
2-chlor-4-fluorfenol	146,55	Cl	35,455	24,2	24,2	24,2
2-chlor-4-fluorfenol	146,55	F	19	13	13	0
4-bromfenol	170,02	Br	79,9	46,2	46,2	20,5
4-bromfenol	220,01	I	126,9	57,7	57,7	16,1

3.1. Stanovení AOX

Výsledky 10 měření jsou shrnuty v tabulkách č. 2 – 5 a znázorněny na regulačních diagramech č. 3 – 5.

Tabulka 2: Stanovené množství chloridů (roztok 2-chlor 4-fluorfenolu)

č. měření	AOX změřené (μg)	slepý pokus (μg)	množství Cl (μg)	vypočtené množství Cl(μg)
1	24,47	0	24,47	24,47
2	24,65	0,50	24,15	24,15
3	26,29	1,40	24,89	24,89
4	27,45	0,30	27,15	27,15
5	25,60	0,30	25,30	25,30
6	27,07	1,00	26,07	26,07
7	25,76	0,20	25,56	25,56
8	26,10	0,20	25,90	25,90
9	23,69	0,05	23,64	23,64
10	26,55	0,16	26,39	26,39

Tabulka 3: Vypočtené množství fluoridů (roztok 2-chlor 4-fluorfenolu)

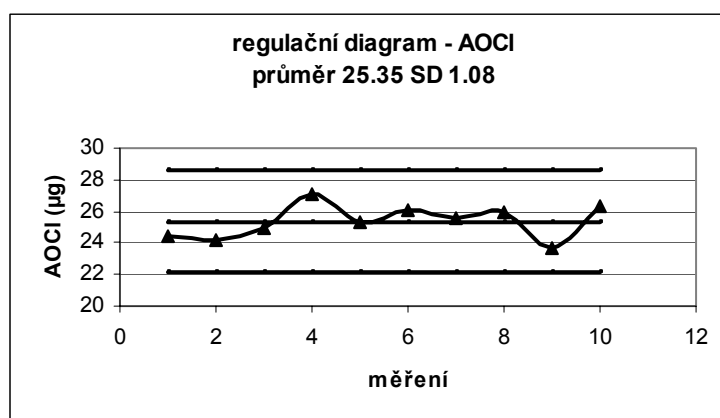
č. měření	AOX změřené (μg)	slepý pokus (μg)	množství Cl (μg)	vypočtené množství F (μg)
1	24,47	0	24,47	13,11
2	24,65	0,50	24,15	12,94
3	26,29	1,40	24,89	13,34
4	27,45	0,30	27,15	14,55
5	25,60	0,30	25,30	13,56
6	27,07	1,00	26,07	13,97
7	25,76	0,20	25,56	13,70
8	26,10	0,20	25,90	13,88
9	23,69	0,05	23,64	12,67
10	26,55	0,16	26,39	14,14

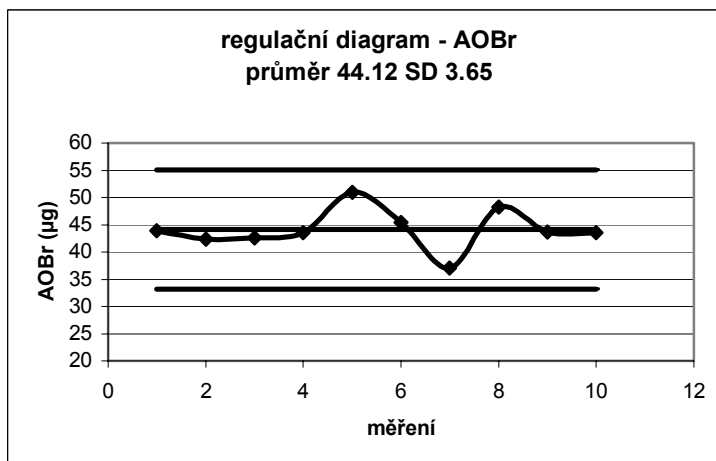
Tabulka 4: Stanovené množství bromidů (roztok 4 – bromfenolu)

č. měření	AOX změřené (μg)	slepý pokus (μg)	množství Cl (μg)	vypočtené množství Br (μg)
1	19,45	0,00	19,45	43,83
2	19,32	0,50	18,82	42,41
3	20,32	1,40	18,92	42,64
4	19,62	0,30	19,32	43,54
5	22,88	0,30	22,58	50,89
6	21,13	1,00	20,13	45,36
7	16,66	0,20	16,46	37,09
8	21,63	0,20	21,43	48,29
9	19,40	0,05	19,35	43,61
10	19,50	0,16	19,34	43,58

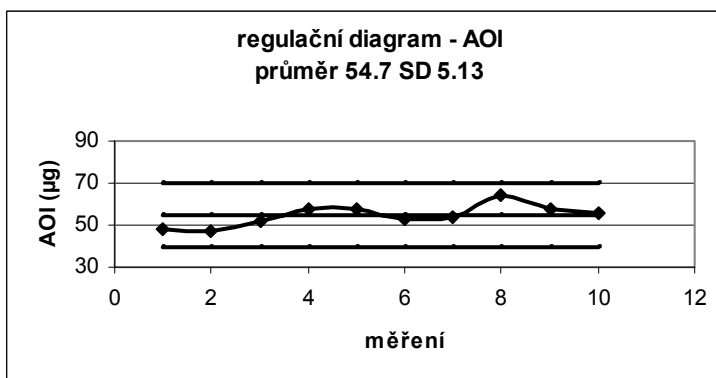
Tabulka 5: Stanovené množství jodidů (roztok 4 – jodfenolu)

č. měření	AOX změřené (μg)	slepý pokus (μg)	množství Cl (μg)	vypočtené množství I (μg)
1	13,35	0,00	13,35	47,78
2	13,64	0,50	13,14	47,03
3	15,95	1,40	14,55	52,08
4	16,38	0,30	16,08	57,55
5	16,50	0,30	16,20	57,98
6	15,85	1,00	14,85	53,15
7	15,33	0,20	15,13	54,15
8	18,17	0,20	17,97	64,32
9	16,11	0,05	16,06	57,48
10	15,73	0,16	15,57	55,73

**Obr. 3**



Obr. 4



Obr. 5

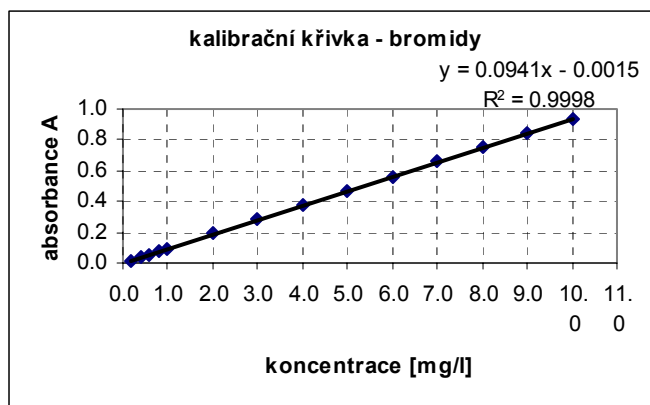
Porovnání teoretické a zjištěné dávky, výtěžnosti a relativní přesnosti, vyjádřené jako variační koeficient VK uvádí následující tabulka č. 6

Tabulka 6: Porovnání teoretické a zjištěné dávky

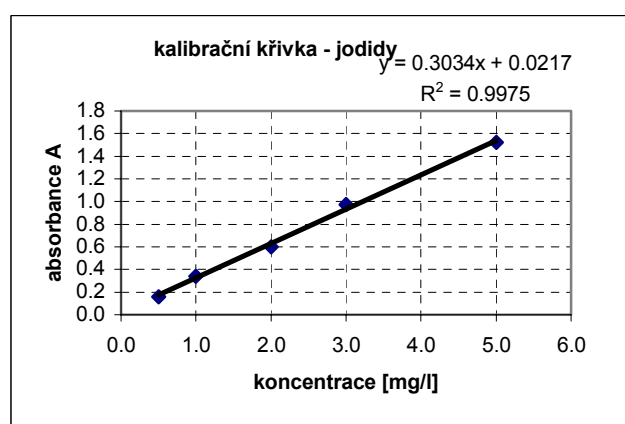
sloučenina	halogen	teoretická dávka	zjištěno	výtěžnost (%)	VK (%)
2-chlor-4 fluorfenol	Cl	24,2	25,35	105	4,3
4-bromfenol	Br	46,2	44,12	95	8,3
4-jodfenol	I	57,7	54,73	95	9,4

3.2. UV spektrofotometrie

Ze sledovaných iontů absorbují UV záření pouze bromidy a jodidy. Závislost absorpce na koncentraci jodidu a bromidu jsme měřili v křemenných kyvetách na spektrofotometru UV-VIS Specord M42. Absorpční maximum bylo pro bromidy zjištěno při vlnové délce 205 nm a pro jodidy při 226 nm. Kalibrační křivky pro oba ionty jsou znázorněny na obr. 6 a 7.



Obr. 6



Obr 7

3.3. Stanovení halogenidů iontovou chromatografií.

Chromatografické analýzy jsme měřili na kapalinovém chromatografu DX-320 firmy DIONEX. Chromatografický systém se skládal z vysokotlaké pumpy a vodivostního detektoru GP40/IP20 s teplotou na 30 °C, dávkovací smyčky o objemu 50 µl, ochranné předkolony IonPac® AG19 (50×2 mm), analytické kolony IonPac® AS19 (250×2 mm) a supresoru AMMS III. Průtok mobilní fáze byl 0,25 ml/min. Mobilní fáze byl hydroxid sodný s gradientem 0-10 minut 10 mmol/l, 10-30 minut 10-45 mmol/l, generátor hydroxidu EG50. Doba analýzy byla 40 minut. Výsledky byly vyhodnoceny programem Chromeleon 6.70.

V následujících tabulkách je uveden souhrn 6 paralelních měření roztoků halogenovaných fenolů, při kterých byla stanovena koncentrace jednotlivých halogenidů.

Tabulka 7: Stanovené množství chloru v 2-chlor-4-fluorfenolu – souhrn

AOX absolutní množství [µg]	IC koncentrace [mg/l]	absolutní množství [µg]
25,6	1,92	28,8
27,07	1,72	25,8
25,76	1,65	24,75
26,10	1,56	23,4
23,69	1,78	26,7
26,55	1,76	26,4
Ø 25,80		Ø 25,98

Tabulka 8: Stanovené množství fluoru v 2-chlor-4-fluorfenolu - souhrn

AOX absolutní množství [µg]	IC koncentrace [mg/l]	absolutní množství [µg]
13,56	0,11	1,7
13,97	0,18	2,7
13,70	0,15	2,3
13,88	0,20	3
12,67	0,19	2,8
14,14	0,11	1,6
Ø 13,65		Ø 2,35

Tabulka 9: Stanovené množství bromu v 4-bromfenolu – souhrn

AOX absolutní množství [µg]	UV koncentrace [mg/l]	absolutní množství [µg]	IC koncentrace [mg/l]	absolutní množství [µg]
45,36	7,41	111,15	2,91	43,6
37,09	9,35	140,25	2,24	33,6
48,29	2,17	32,55	4,92	73,8
43,61	3,85	57,75	3,89	58,4
43,58	2,11	31,65	3,74	561
45,66	3,18	47,7	4,03	60,4
Ø 43,93		Ø 42,41*		Ø 54,3

Pozn.: *Průměr z posledních čtyř měření

Tabulka 10: Stanovené množství jodu v 4-jodfenolu – souhrn

AOX absolutní množství [µg]	UV koncentrace [mg/l]	absolutní množství [µg]	IC koncentrace [mg/l]	absolutní množství [µg]
53,15	3,28	49,2	4,3	64,5
54,15	3,10	46,5	2,8	42
64,32	2,96	44,4	3,74	56,1
57,48	2,85	42,75	3,33	49,95
55,73	2,87	43,05	3,83	57,45
61,81	2,74	41,1	3,25	48,75
Ø 57,32		Ø 44,5		Ø 53,12

Pokud srovnáme výsledky získané jednotlivými metodami, lze zjistit tyto poznatky. Množství chloridů uvolněných rozkladem 2-chlor-4-fluorfenolu se prakticky neliší jak při klasickém stanovení AOX, tak v absorpčním roztoku, analyzovaném IC. Pokud se týká fluoridů, zjištěná hodnota je mnohem nižší. Důvodem může být nedostatečná absorpce fluorovodíku. Možné řešení spočívá v ochlazení spalin a prostoru, ve kterém probíhá absorpce, nebo nahrazení demineralizované vody slabě alkalickým roztokem NaOH. Alkalita absorpčního roztoku, který může být analyzován pomocí IC, je ovšem limitována vlastnostmi mobilní fáze a neměla by přesáhnout koncentraci 0,05 mol/l.

Také výsledky rozborů roztoků z absorberu, obsahujících jodidy odpovídaly očekávaným hodnotám, přičemž UV metoda poskytla 78 % a IC metoda 93 % očekávané hodnoty.

Nejzajímavější výsledky poskytlo měření bromidů, uvolněných rozkladem 4-bromfenolu. Výsledky stanovení IC jsou 120 % očekávané hodnoty AOBr. Daleko dramatičtější ale byly hodnoty získané UV spektrometricky, kdy absorbance při stanovení bromidů byly mnohem vyšší a bylo jasné, že se při tomto stanovení projevuje významná pozitivní chyba (viz. první dvě měření v tabulce č. 11). V tabulce č. 13 jsou uvedeny hodnoty obsahu dalších iontů, zjištěné v absorpčních roztocích pomocí iontové chromatografie. Roztoky z absorberu byly analyzovány po spálení aktivního uhlí s adsorbovaným 4-bromfenolem a dále při slepých pokusech, při kterém bylo spáleno aktivní uhlí, izolované po třepání s demineralizovanou vodou. Také jsme analyzovali roztok, při kterém byl 10 minut jímán jen kyslík, vystupující z analyzátoru AOX, aniž by se v peci spalovalo AU. Všechny koncentrace jsou uvedeny v mg/l.

Tabulka 11: Doprovodné ionty v absorpčních roztocích

měření	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	CrO ₄ ²⁻
Br ⁻	1,31	43,6	+
Br ⁻	1,63	46,3	+
slepý pokus	0,93	50,6	+
slepý pokus	0,80	35,1	+
slepý pokus	0,72	39,3	+
kyslík	0,78	8,4	-
kyslík	0,72	7,1	-

Dusičnany jsou součástí tlumivých roztoků pro úpravu pH před třepáním vzorků, promývacích roztoků, kterými se proplachuje aktivní uhlí při filtraci a také součástí elektrolytu v titrační nádobce mikroculometru, ale v našem případě to nebyla příčina výskytu dusičnanů v absorpčním roztoku, neboť všechny tyto zdroje jsme eliminovali a pro naše měření byla jak pro ředění vzorků, tak pro filtraci používána samotná demineralizovaná voda. Domníváme se, že dusičnany v této koncentraci vznikají oxidací plynného dusíku ze vzduchu, který se dostane do aparatury např. při vkládání vzorků, přičemž průběh reakce za podmínek stanovení (950 °C a kyslíková atmosféra) je pravděpodobný.

Značně vysoké jsou koncentrace síranů. Ty se dostávají do absorpčního roztoku ze sušičky spalin, naplněné koncentrovanou kyselinou sírovou. K významnému úniku kyseliny sírové dochází při spalování aktivního uhlí, které často probíhá téměř explozivním hořením. Pokud se jímá samotný kyslík, jsou koncentrace síranů mnohem nižší.

Chromany, respektive dichromany, byly také zjištěny ve významných koncentracích, odhadem 1 – 2 mg/l, přesnější určení nebylo možné, neboť přístroj nebyl na tyto ionty zkalibrován. Tyto ionty se do absorpčních roztoků dostaly jako sekundární znečištění z používaného chemického nádobí. Jak třepací baňky, tak absorpční nádoby jsou vyplachovány a dlouhodobě uskladněny s chromsírovou směsí. Ačkoliv jsou před analýzou několikrát pečlivě vypláchnuty jak vodovodní, tak demineralizovanou vodou, přesto se zbytkové koncentrace zřejmě sorbují na aktivní uhlí a poté přecházejí i do spalin.

Absorbance iontů, zjištěných jako doprovodné při metodě IC, byly proměřeny v UV oblasti při 205 nm. Výsledky tohoto měření v křemenných kyvetách 1 cm uvádíme v následující tabulce 14.

Tabulka 12: Absorbance v UV oblasti 205 nm

iont	koncentrace (mg/l)	A
Br ⁻	1	0,090
NO ₃ ⁻	1	0,2194
SO ₄ ²⁻	1	0,0171
SO ₄ ²⁻	10	0,0143
SO ₄ ²⁻	50	0,0175
CrO ₄ ²⁻	1	0,1020
CrO ₄ ²⁻	2	0,1923
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1	0,1215
Cr ₂ O ₇ ²⁻	2	0,2271

Jak je zřejmé, významný pozitivní vliv na stanovení vykazují dusičnany a chromany, respektive dichromany. Síraný se naštěstí v UV oblasti neprojevují, kdyby tomu tak bylo, bylo by stanovení vzhledem k jejich

koncentraci nemožné. Eliminaci rušivých vlivů (korekční faktor zahrnující vliv dusičnanů a použitím nádobí, ve kterém nebyla uskladněna chromsírová směs) se v dalších čtyřech měření (ze kterých je vypočítán průměr) naměřené hodnoty AOBr přiblížily očekávaným.

Uvedenou metodikou jsme zpracovali také vzorek vodovodní vody a tři vzorky z čistírny odpadních vod, kterými byla odsazena odpadní voda za primární sedimentací. Obsah halogenovaných látek byl zjištěn klasickým stanovením AOX. V dalším podílu stejného vzorku byly stanoveny jednotlivé formy organicky vázaných halogenů metodou IC. Tyto výsledky, uvedené v následující tabulce, je nutné brát pouze jako orientační, neboť by bylo třeba analyzovat mnohem větší počty vzorků a zde je uvádíme spíše pro zajímavost. Všechny hodnoty jsou uvedeny v $\mu\text{g/l}$ a v případě AOBr a AOI také přepočteny tak, jak by odpovídalo jejich zastoupení při stanovení AOX (AOCl).

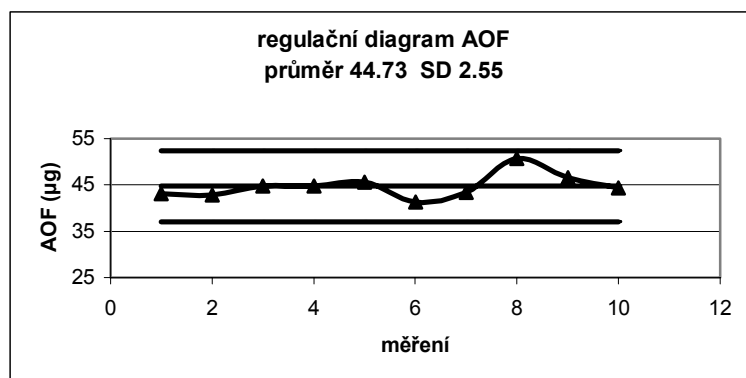
Tabulka 13: Organické halogeny v reálných vzorcích

vzorek	AOX ($\mu\text{g/l}$)	AOF ($\mu\text{g/l}$)	AOCl ($\mu\text{g/l}$)	AOBr/AOCl ($\mu\text{g/l}$)	AOI/AOCl ($\mu\text{g/l}$)
vodovod	40	-	44	15/6,6	-
OV 1	37	-	29	-	3,7/0,96
OV 2	54	4,5	49	-	-
OV 3	36	-	28	-	-

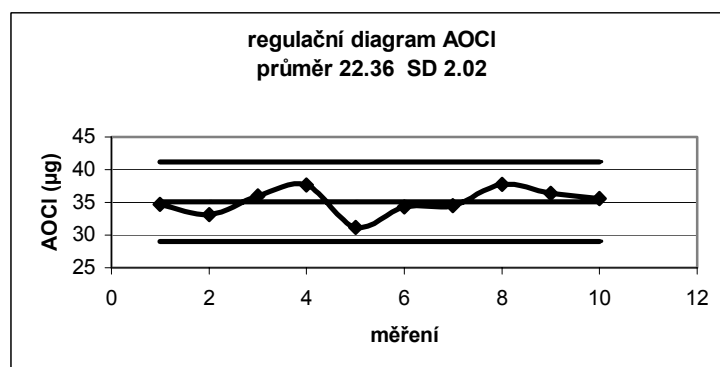
Pro ověření stanovení AOF jsme také provedli měření AOF a AOCl v nasyceném roztoku organického rozpouštědla AK-225, jehož vzorec je $\text{C}_3\text{HF}_5\text{Cl}_3$. Pro stanovení jsme dávkovali 1 ml nasyceného roztoku do 50 ml demineralizované vody. Jelikož koncentrace AK 225 v nasyceném roztoku je 97 mg/l, očekávaný obsah fluoridů je 45,4 μg a chloridů 33,8 μg . Poměr mezi obsahem fluoru a chloru v rozpouštědle AK-225 je 1,34. Výsledky 10 stanovení AOF a AOCl metodou iontové chromatografie jsou uvedeny v tabulce 16 a na regulačních diagramech 8 a 9.

Tabulka 14: Stanovení organických halogenů v AK-225

měření	AOF (μg)	AOCl (μg)	F/Cl
1	43.05	21.525	1.24
2	42.85	21.425	1.29
3	44.8	22.4	1.24
4	44.8	22.4	1.19
5	45.55	22.775	1.46
6	41.35	20.675	1.20
7	43.35	21.675	1.26
8	50.65	25.325	1.34
9	46.5	23.25	1.28
10	44.4	22.2	1.25
Ø	44.73	22.365	1.27
SD	2.55	2.02	
VK (%)	5,7	9,0	



Obr. 8



Obr. 9

4. ZÁVĚR

V naší práci jsme se pokusili porovnat stanovení AOX a alternativní stanovení organicky vázaných halogenů, při kterém spaliny z pece, obsahující halogenovodíky, uvolněné termickým rozkladem, jsou absorbovány v demineralizované vodě. Analytické metody, dovolující rozlišit jednotlivé formy organicky vázaných halogenů, jsou UV spektrometrie pro bromidy a jodidy a iontová chromatografie, která je universální. Zatímco stanovení jodidů při 226 nm bylo bez problémů, u bromidů při 205 nm se pozitivní chybou, kterou je třeba eliminovat projevují dusičnany a chromany. Výsledky stanovení organických halogenů metodou AOX a modifikovanou metodou jsou vzájemně srovnatelné, zejména při použití iontové chromatografie.

PODĚKOVÁNÍ

Poznatky byly získány v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR č. MSM 6046137308

6. LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO 9562 (2004) Jakost vod – Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX).
- [2] ČSN EN ISO 10304-1 (1997): Jakost vod. Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů. Část 1: Metoda pro málo znečištěné vody.
- [3] Malát M. (1973): Absorpční anorganická fotometrie. Academia Praha.
- [4] Haltufová I.: Stanovení adsorbovatelného organicky vázaného jodu (AOI). Diplomová práce, VŠCHT 2004.
- [5] DIN 38 409 H 29 (1992)
- [6] Koller J., Kollerová L., Bindzar J., Sloninová B.: Stanovení adsorbovatelného organického fluoru. HYDROCHÉMIA 2006, Bratislava 17.-18.5.2006

PŘÍSPĚVEK KE STANOVENÍ ADSORBOVATELNÝCH ORGANICKY VÁZANÝCH HALOGENŮ

Kateřina Jedličková, Iveta Ducháčová, Karel Komárek*, Martin Ferenčík

*Povodí Labe s.p., Váta Nejedlého 951,
500 03 Hradec Králové*

**Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra analytické chemie, nám. Čs. legii 565,
532 10 Pardubice*

SOUHRN

Byly porovnávány dvě metody stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) ve vzorcích vod podle normy ČSN EN ISO 9562, a to metoda adsorpce na koloně a metoda vsádkového třepání. Na modelových vzorcích vod byly metody srovnávány pomocí parametrů běžně používaných při validaci metod (linearita, citlivost, mez detekce, mez stanovitelnosti, správnost, robustnost, opakovatelnost aj.). Na reálných vzorcích vod byla sledována opakovatelnost a výtěžnost. Dále byl zkoumán vliv chloridu železitého a povrchově aktivních látek na výsledky analýz. AOX byly stanovovány ve vzorcích vod s různými typy halogenovaných organických látek. Aromatické halogensloučeniny obsahovaly v molekule jeden až tři atomy chloru. Alifatické látky byly zastoupeny halogenoctovými kyselinami a DL α -brommáseľnou kyselinou. Z halogenoctových kyselin byly k přípravě modelových vzorků použity monojodoctová kyselina a chlor- a brom-octové kyseliny s jedním až třemi atomy halogenu a nebo jejich kombinacemi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Adsorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX)

Jod-, brom-, chlor-sloučeniny a jejich kombinace

Individuální halogensloučeniny a jejich kombinace

Metoda adsorpce na koloně

Metoda vsádkového třepání

Adsorpce

Coulometrie

OBEČNÁ ČÁST

Adsorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX) je konvenční analytický termín označující ukazatel stanovovaný pro účely kontroly jakosti vody¹. Je to ekvivalentní hmotnost chloru, bromu a jodu obsažená v organických sloučeninách, vyjádřená jako chloridy a stanovená podle normy ČSN EN ISO 9562. Vzhledem k analytické koncepci stanovení², kterou je mikrocoulometrická argentometrická titrace, se stanoví pouze halogeny, které se stříbrem vytvářejí nerozpustné halogenidy (chlor, brom, jod). Fluorid stříbrný je za podmínek stanovení rozpustný, a proto organické sloučeniny fluoru se touto metodou nedají stanovit.

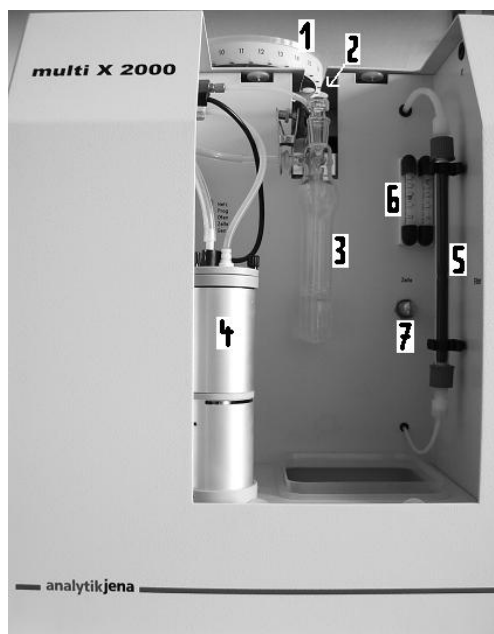
Halogenované organické látky se často vyskytují ve všech typech vod. V pitných vodách vznikají při desinfekci chlorem nebo sloučeninami obsahující aktivní chlor reakcí s organickými látkami. V ostatních typech vod jsou organické halogeny přítomny v důsledku používání čidel obsahujících aktivní formy chloru (např. desinfekční prostředky) nebo při výrobě a aplikaci organických halogenovaných látek v průmyslu (chlorovaná rozpouštědla, meziproducty k výrobě pesticidů, barviv aj.).

Hodnota AOX může postihnout jak těkavé halogenované uhlovodíky tak i méně těkavé sloučeniny³. Mezi těkavé patří převážně chlorovaná rozpouštědla a čistící prostředky, mezi méně těkavé potom PCB, chlorované benzofurany, polychlorované parafiny (hydraulické, transformátorové oleje) a další. Halogenované organické látky (HOL) pocházejí z antropogenního nebo přírodního zdroje. Velké množství těchto látek je průmyslově vyráběno a používají se jako pesticidy, desinfekční prostředky, rozpouštědla, léky a zpomalovače hoření. Během úpravy pitné vody mohou být HOL produkovány jako nechtěné vedlejší producty. Přírodní HOL⁴, stanovené jako AOX, byly nalezeny v půdě bohaté na huminové látky, v podzemní vodě, sedimentu a rašelině. HOL mohou být přírodně produkovány řasami, některými bakteriemi, lišejníky a houbami.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Stanovení AOX

Pro stanovení AOX ve vzorcích vod byl použit analyzátor IDC multi X 2000 od firmy Analytik Jena, viz obr. 1.



Obr. 1: Analyzátor IDC multi X 2000:

(1 - autosampler, 2 - píkka (vzadu, není zřetelně vidět), 3 - absorbér s konc. H_2SO_4 , 4 - coulometrická cela, 5 - adsorbent k vyčištění plynu opouštějící přístroj, 6 - ukazatel průtoku plynu, 7 - regulátor průtoku plynu)

Porovnávání metody

1. Metoda adsorpce na koloně

Křemenné kolony (18 x 6 mm) byly naplněny 50 mg aktivního uhlí (zrnitost 50-150 μm) a její konce byly utěsněny křemennou vatou. Vždy dvě kolony za sebou byly umístěny do úchyty na filtrační aparatuře AP 2P od firmy Analytik Jena. Kolonami bylo protlačeno 100 ml okyseleného vzorku vody (pH 2) a 25 ml promývacího roztoku dusičnanu sodného (0,01 M) rychlostí 3 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ kvůli odstranění anorganických chloridů z aktivního uhlí. Náplně kolon se sorbovanými látkami byly spáleny v proudu kyslíku v píce při 950 $^{\circ}\text{C}$. Obsah halogenidů byl stanoven mikrocoulometrickou argentometrickou titrací.

2. Metoda vsádkového třepání

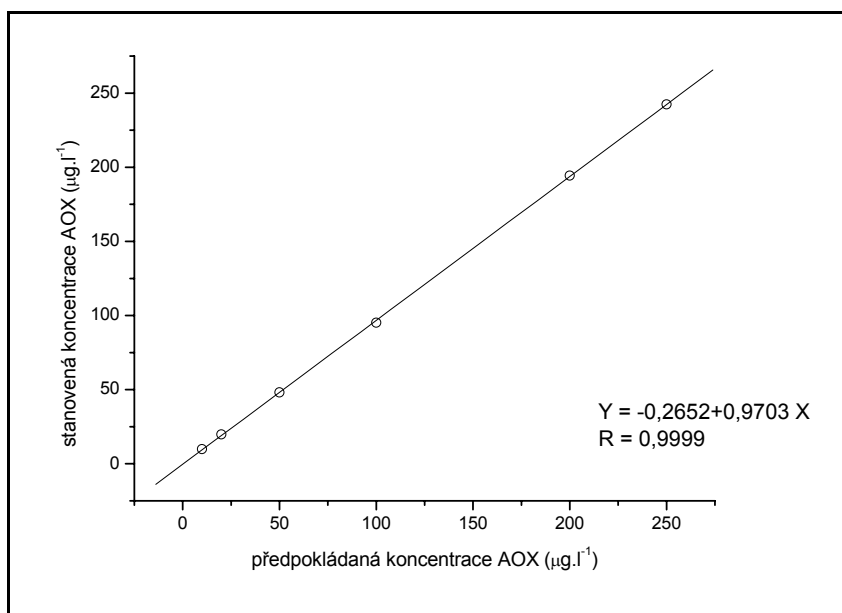
Křemenná frit (20 x 10 mm) byla ve spodní části utěsněna křemennou vatou a umístěna do upravené filtrační aparatury EFU 1000. 100 ml okyseleného vzorku vody (pH 2) bylo převedeno do 250 ml Erlenmayerovy baňky, bylo přidáno 5 ml zásobního roztoku dusičnanu sodného (0,2 M) a 50 mg aktivního uhlí. Takto to bylo necháno jednu hodinu třepat. Poté byl obsah Erlenmayerovy baňky převeden do nádoby na vzorek na filtračním zařízení a pomocí přetlaku plynu byla suspenze zfiltrována přes křemennou vatu umístěnou ve fritě. Erlenmayerova baňka byla vypláchnuta 25 ml promývacího roztoku dusičnanu sodného (0,01 M), který byl poté převeden do nádoby na vzorek a také zfiltrován přes křemennou vatu. Aktivní uhlí s nasorbovanými látkami bylo spáleno v proudu kyslíku v píce při 950 $^{\circ}\text{C}$. Obsah halogenidů byl stanoven mikrocoulometrickou argentometrickou titrací.

VÝSLEDKY A DISKUSE

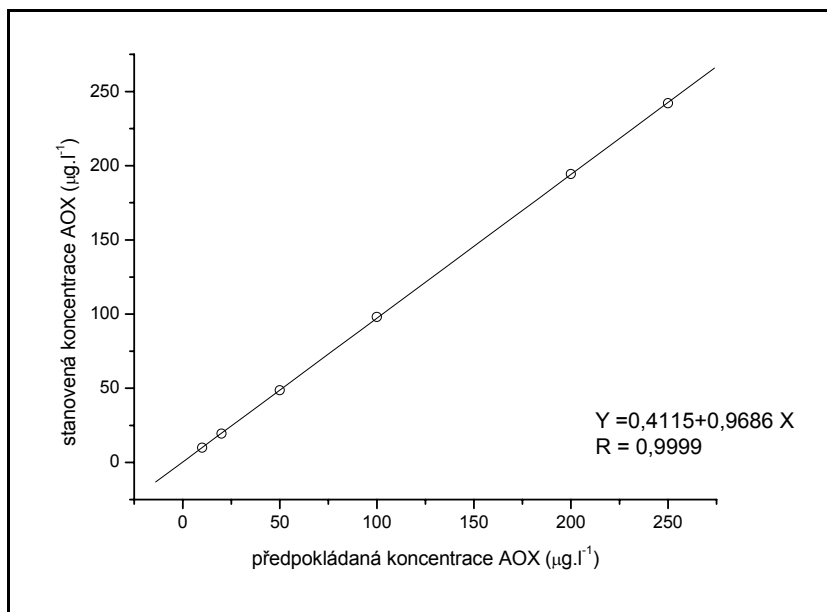
Kvůli možnosti objektivního porovnání obou metod muselo být studováno několik důležitých ukazatelů, které by upřednostnily jednu z porovnávaných metod.

1. Linearita a citlivost

K porovnání obou metod byly použity modelové vzorky vod, představované standardními roztoky 2-chlorbenzoové kyseliny. Z výsledků, znázorněných na obr. 2 a 3 je patrné, že obě metody poskytují lineární kalibrační přímku v rozsahu 10 až 250 $\mu\text{g Cl} \cdot \text{l}^{-1}$. Citlivost metody je dána směrnici kalibrační přímky.



Obr. 2: Linearita a citlivost u metody adsorpce na koloně pro standardní roztoky 2-chlorbenzoové kyseliny



Obr. 13: Linearita a citlivost u metody vsádkového třepání pro standardní roztoky 2-chlorbenzoové kyseliny

2. Další základní parametry

Pro určení dalších základních parametrů byly použity modelové vzorky vod představované standardními roztoky 2-chlorbenzoové kyseliny nebo 4-chlorfenolu.

Meze detekce a stanovitelnosti byly určeny pomocí programu Effi Validation 3.0. Každý vzorek byl korigován na slepý pokus. K jeho určení bylo použito 100 ml destilované vody.

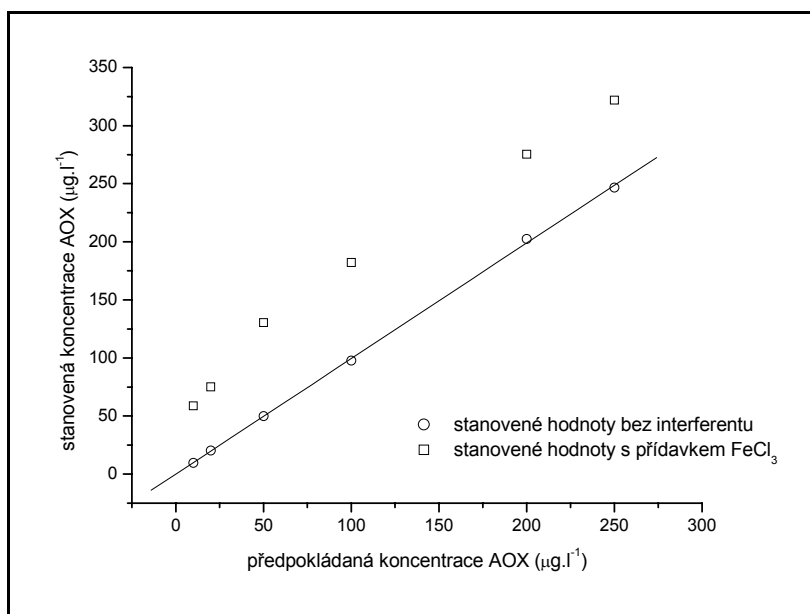
U robustnosti byly testovány tři vlivy. Dva byly společné, a to vliv anorganických chloridů (1 g KCl.l^{-1} u metody adsorpce na koloně a 300 mg.l^{-1} u metody vsádkového třepání) a rozložení stanovení do dvou dnů (první den adsorpce na aktivní uhlí, druhý den spálení v píce a stanovení obsahu X⁻. Třetí vliv, který byl stanoven jen u metody adsorpce na koloně, bylo použití pouze jedné kolony místo dvou. U metody vsádkového třepání to bylo zkrácení doby třepání z jedné hodiny na půl hodiny. Vyhodnocené výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I: Další základní zjištěné parametry

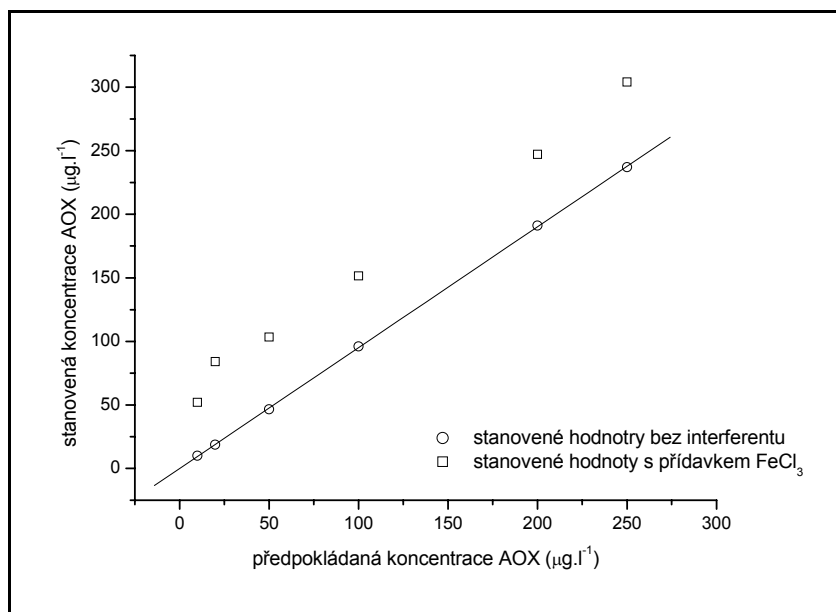
Parametr	Metoda adsorpce na koloně	Metoda vsádkového třepání
Mez detekce ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	1,3	0,9
Mez stanovitelnosti ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	4,5	3,1
Relativní opakovatelnost (%)	2,96	2,71
Relativní reprodukovatelnost (%)	2,91	3,40
Robustnost	Robustní vůči všem třem testovaným vlivům	Není robustní vůči vlivu anorganických chloridů
Správnost	Metoda poskytuje správné výsledky	Metoda poskytuje správné výsledky

3. Vliv chloridu železitého na stanovení AOX

K ověření vlivu přítomnosti chloridu železitého na výsledky stanovení byly použity standardní roztoky 2-chlorbenzoové kyseliny s přídavkem FeCl_3 o koncentraci 500 mg.l^{-1} . Z výsledků na obr. 4 a 5 je vidět, že přídavek FeCl_3 značně zvyšuje výsledky stanovení. Bylo provedeno stanovení koncentrace AOX v samotném roztoku FeCl_3 a bylo dokázáno, že se FeCl_3 váže na aktivní uhlí a nedochází k jeho kvantitativnímu vymytí pomocí promývacího roztoku dusičnanu sodného ($0,01\text{M}$). Tak je možné vysvětlit vyšší výsledky stanovení AOX za přítomnosti chloridu železitého.



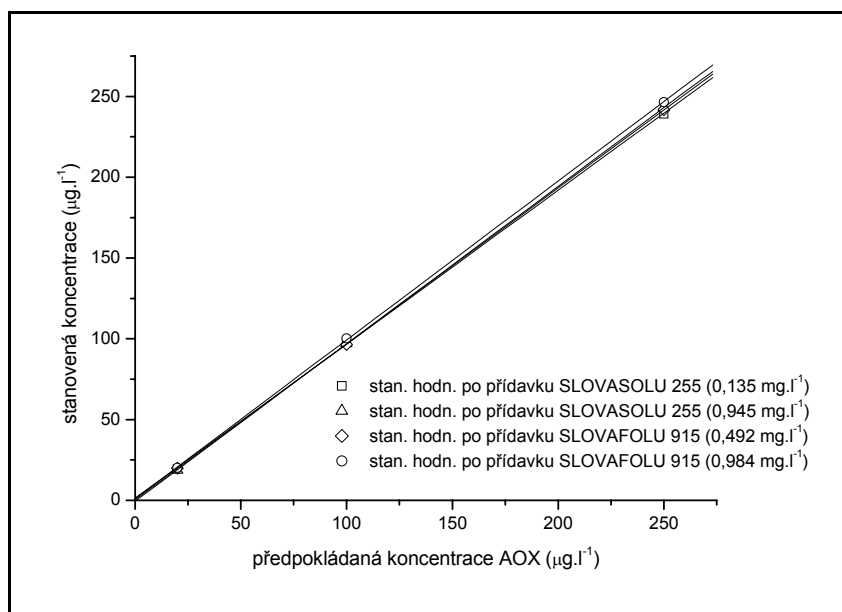
Obr. 4: Vliv přítomného chloridu železitého na stanovení AOX u metody adsorpce na koloně



Obr. 5: Vliv přítomného chloridu železitého na stanovení AOX u metody vsádkového třepání

4. Vliv povrchově aktivních látek na stanovení AOX

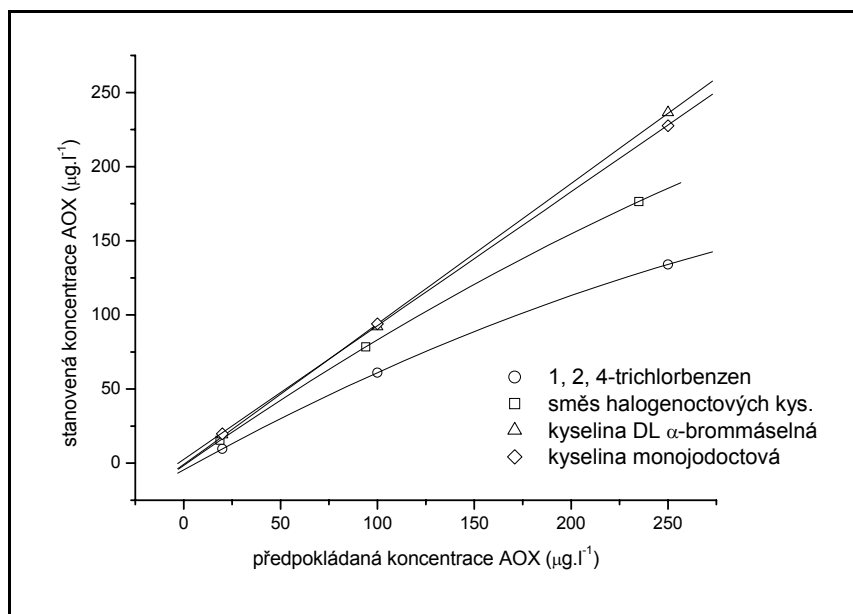
K ověření vlivu přítomnosti tenzidů na stanovení AOX byly použity neionické tenzidy, a to SLOVASOL 255 a SLOVAFOL 915 v koncentracích do 1 mg.l⁻¹. Stanovené hodnoty AOX ukázaly, že v těchto koncentracích nemají vliv na výsledky stanovení v standardních roztocích 2-chlorbenzoové kyseliny a ani 4-chlorfenolu. Výsledky u obou metod jsou téměř stejné, proto je jako ukázka uvedena pouze metoda adsorpce na koloně na obr. 6.



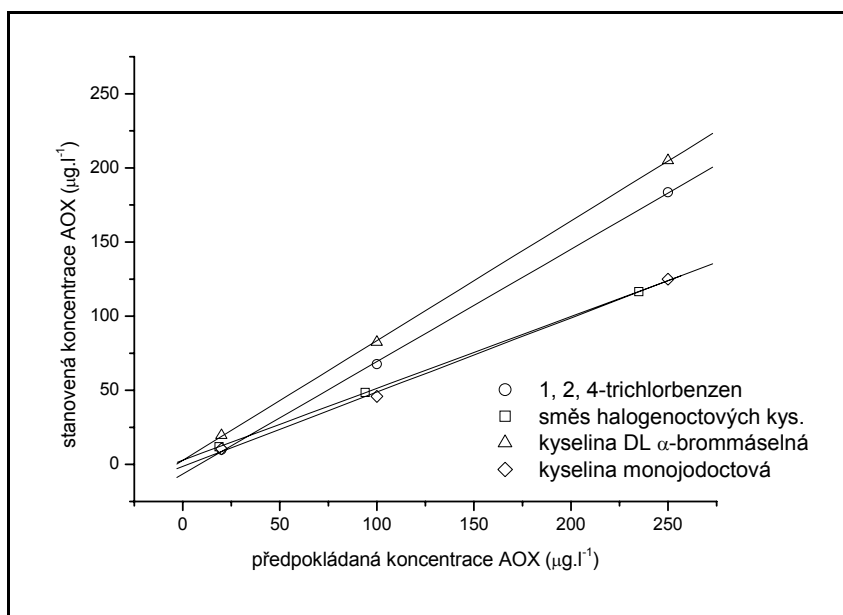
Obr. 6: Vliv povrchově aktivních látek na stanovení AOX u metody adsorpce na koloně

5. Stanovení AOX v modelových vzorcích vod s obsahem různých typů halogenovaných sloučenin

Pro studium stanovení AOX ve vodě, obsahující různé halogeny a jejich kombinace, byly použity modelové vzorky vod, které obsahovaly 1,2,4-trichlorbenzen, monojodoctovou kyselinu, DL α -brommáseľnou kyselinu a směsi halogenoctových kyselin (kyseliny bromoctová, bromchloroctová, bromdichloroctová, chloroctová, chlordibromoctová, dibromoctová, dichloroctová, tribromoctová a trichloroctová). Výsledky byly velice rozmanité a jsou znázorněny graficky na obr. 7 a 8 a uvedeny v tabulce II.



Obr. 7: Hodnoty AOX stanovené v modelových vzorcích vod s různými typy halogenovaných sloučenin metodou adsorpce na koloně



Obr. 8: Hodnoty AOX stanovené v modelových vzorcích vod s různými typy halogenovaných sloučenin metodou vsádkového třepání

Tabulka II: Parametry křivek na obr. 7 a 8

	Metoda adsorpce na koloně	Metoda vsádkového třepání
1, 2, 4-trichlorbenzen	$y = -4,4692 + 0,7219x - 6,72 \cdot 10^{-4} x^2$ $R = 1$	$y = 0,7579x - 6,4770$ $R = 0,9999$
Směs halogen- octových kyselin	$y = -1,5525 + 0,9143x - 6,66 \cdot 10^{-4} x^2$ $R = 1$	$y = 0,4841x + 2,8758$ $R = 1$
DL α-brommásečná kyselina	$y = 0,9473x - 0,8608$ $R = 0,9999$	$y = 0,8078x + 2,7017$ $R = 0,9999$
Monojodoctová kyselina	$y = 0,9027x + 2,4698$ $R = 0,9999$	$y = 0,5012x - 1,3751$ $R = 0,9991$

Reálné vzorky

Byly stanoveny koncentrace AOX u pěti reálných vzorků povrchových vod a dvou vzorků odpadních vod. Výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III: Hodnoty AOX, stanovené u reálných vzorků vod

	Metoda adsorpce na koloně		Metoda vsádkového třepání	
	AOX ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	RSD (%)	AOX ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	RSD (%)
povrch 1	9,9	9,54	10,0	13,37
povrch 2	8,5	22,52	9,1	13,57
povrch 3	8,5	14,72	8,2	13,76
povrch 4	18,9	5,02	27,7	7,18
povrch 5	15,2	5,85	23,8	4,15
odpad 1	842	1,19	985	2,00
odpad 2	564	1,93	620	1,90

ZÁVĚR

Obě metody poskytují srovnatelné výsledky u modelových vzorků vod. Možným rizikem pro metodu vsádkového třepání je vliv anorganických chloridů na stanovení AOX, který je podle našich zjištění u této metody větší než u metody kolonové. U modelových vzorků vod nebyl prokázán rušivý vliv studovaných neionických tenzidů při jejich zvolené koncentraci. Naopak byl prokázán silný rušivý vliv přítomného chloridu železitého na stanovení AOX, kdy výsledky značně zvyšoval.

U stanovení AOX u reálných vzorků povrchových a odpadních vod poskytovala u námi sledovaných vzorků metoda adsorpce na koloně nižší výsledky než metoda vsádkového třepání, přestože u nich obsah anorganických chloridů byl velmi nízký. Bylo zjištěno, že i nerozpuštěné částice obsahují organicky vázané halogeny, a proto jednou z možných příčin nižších výsledků je nekvantitativní převedení nerozpuštěných částic do kolony.

Byla potvrzena v normě uvedená skutečnost, že výtěžnost některých polárních a hydrofilních sloučenin, jako je monochloroctová kyselina a v našem případě ale i řady dalších halogenoctových kyselin, není úplná.

Metoda vsádkového třepání se zdá být z hlediska časového kratší, finančně méně náročná a méně komplikovaná.

POUŽITÁ LITERATURA

1. Česká technická norma ČSN EN ISO 9562 (květen 2005).
2. Horáková M. a kolektiv: Analytika vody. Praha, VŠCHT, 2000.
3. Kolektiv autorů.: Analytika odpadních vod. Praha, Česká vědecko-technická vodohospodářská společnost, 1995. 132 s.
4. Putschew A, Mania M., Jekel M.: Chemosphere, 2003, 52, 399-407.
5. Jedličková K.: Diplomová práce Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů ve vzorcích vod. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2007.

PLYNOVĚ CHROMATOGRAFICKÉ STANOVENÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK V SEDIMENTECH A KALECH PO PŘEDCHOZÍ KOMBINOVANÉ EXTRAKCI KAPALINOU A MIKROEXTRAKCÍ TUHOU FÁZÍ

Pavel Bednarčík, Martin Ferenčík, Karel Komárek, Jana Schováňková

*Povodí Labe, státní podnik, V. Nejedlého 951, Hradec Králové, tel.: 608910720
pavelbednarcik@seznam.cz*

1. ÚVOD

Sledování obsahu organických kontaminujících látek v sedimentech a kalech je jedním z podkladů pro hodnocení zatížení vodního prostředí znečišťujícími látkami. Neméně důležitým aspektem je i otázka nakládání s kontaminovaným dnovým sedimentem. Vzhledem k tomu, že velká část z těkavých organických látek má karcinogenní a teratogenní účinky na lidský organismus je jejich monitoring velmi aktuální záležitostí.

Naším cílem bylo proto zpracování metodiky pro stanovení těkavých organických látek ve vzorcích sedimentů a kalů za použití metody „head-space“ mikroextrakce tuhrou fází (HS-SPME) a plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí jako analytickou koncovkou. Byla využita metodika vycházející z EPA Method 8260 a EPA Method 5021.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro stanovení těkavých organických látek byla jako prekoncentrační technika použita „head-space“ mikroextrakce tuhrou fází (HS-SPME). Parametry metody byly optimalizovány na standardní roztoky těkavých organických látek v methanolu. Následně byl proveden výběr typu vlákna pro HS-SPME na základě změřené odezvy pro 5 vybraných látek a na základě korelačních koeficientů z kalibračních křivek. Pro stanovení těkavých organických látek bylo použito tři typů vláken. Prvním bylo vlákno se 100 μm PDMS, druhé s 65 μm PDMS/DVB a třetí s 85 μm CAR/PDMS. Před použitím bylo každý den vlákno kondicionováno dle podmínek výrobce a jeho čistota ověřena vzápětí na slepém vzorku.

Zvolenou technikou HS-SPME vláknem s 85 μm CAR/PDMS bylo provedeno stanovení těkavých organických látek z certifikovaných referenčních půd a z reálných vzorků sedimentů a kalů. Následně bylo provedeno testování vlivu neionogenních tenzidů na extrakci a stanovení těkavých organických látek z modelových roztoků standardů.

Chromatografie těkavých organických látek byla uskutečněna na plynovém chromatografu typ 6890N – Network GC System (Agilent technologies) s hmotnostním detektorem 5973 Network - Mass Selektive Detektor (Agilent technologies). Při HS-SPME-GC-MS analýzách byla použita kolona HP-VOC 30m x 0,2 mm x 1,12 μm (Agilent). Součástí přístroje byl autosampler MPS (MultiPurposeSampler) firmy Gerstel.

3. PRACOVNÍ POSTUP

Pro volbu vhodného vlákna a optimalizaci podmínek extrakce byl použit modelový vodný roztok těkavých organických látek. Standard těkavých organických látek v methanolu byl dávkován do 6 ml vody spolu s vnitřním standardem.

Reálný vzorek sedimentu byl uchován v lednici při 4°C. Před odběrem byl vzorek promíchán a následně bylo odebráno 0,5 – 7 g do vialky s 12,5 ml methanolu. Extrakci do methanolu usnadnil ultrazvuk po dobu 1 hod. Z methanolickeho extraktu bylo odebráno 10 μl až 1 ml a dávkováno do vialky s 5 ml vody. Ke vzorku ve vialce bylo přidáno 6 μl vnitřního standardu o koncentraci 2 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Takto připravený vzorek byl umístěn do autosamplru GC/MS.

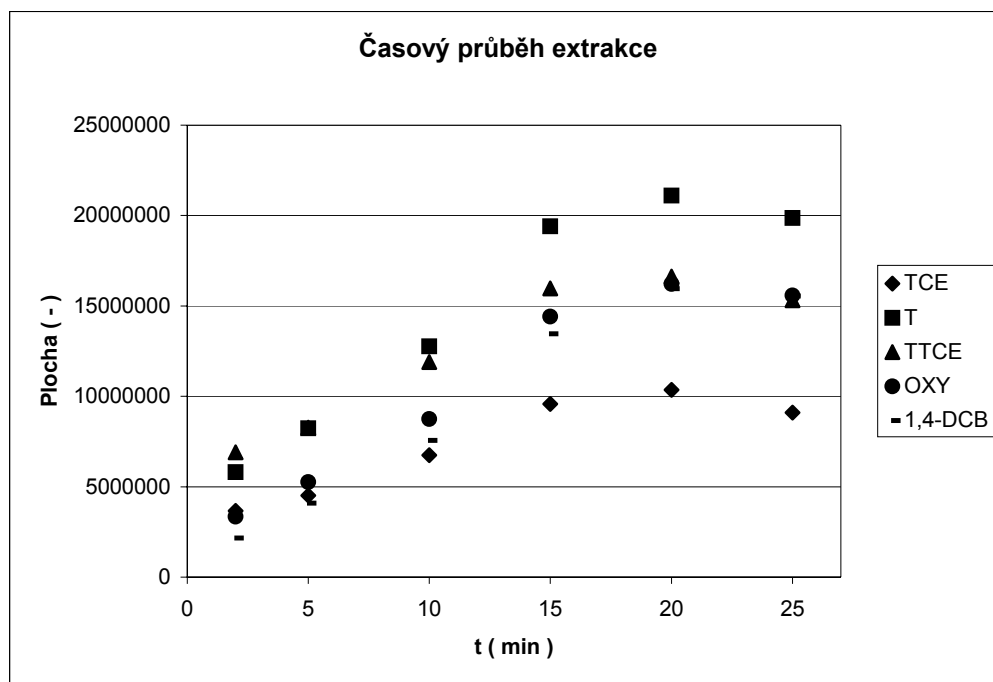
4. VÝSLEDKY A DISKUSE

a) Srovnáním odezvy pro jednotlivá vlákna s různými sorpčními vrstvičkami byl zjištěn nárůst odezvy pro níže vroucí látky u vrstviček v pořadí PDMS, PDMS/DVB, CAR/PDMS vždy o jeden řád, z tohoto můžeme usuzovat, že největší citlivost pro tyto látky bude poskytovat vlákno s CAR/PDMS. Pro výše vroucí látky bylo možno pozorovat vyšší odezvy při použití vlákna s DVB/PDMS, avšak nárůst nebyl tak dramatický oproti vláknům s CAR/PDMS.

Dalším porovnávacím faktorem byl korelační koeficient, který vykazoval vyšší přesnost kalibrační křivky pro vlákno s CAR/PDMS. Na základě těchto kritérií bylo pro další práci zvoleno vlákno s CAR/PDMS.

b) Slepý pokus byl uskutečněn po každé kondicionaci a následně i v průběhu analýz mezi vzorky. Při tomto pokusu byl testován vliv expozice vlákna na vzduchu a paměť vlákna. Na základě získaných hodnot lze usuzovat na vyšší citlivost CAR/PDMS vlákna. Paměť vlákna se projevila hlavně u výše vroucích látek, které byly zadržovány nejvíce zvláště u vysokých koncentrací. U toluenu se vyskytovaly náhodné výkyvy, zřejmě z důvodů přítomnosti v laboratorním ovzduší. Pro koncentrace, které se vyskytují v reálných vzorcích (nad $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$), nehrozí nebezpečí výrazného paměťového efektu.

c) Optimální doba extrakce na tuhou fázi sorbentu byla testována pro časy 2, 5, 10, 15, 20 a 25 min. Ze získaných hodnot jsme vybrali jako nejvýhodnější dobu extrakce 20 min (viz. obr.1.). Pro níže vroucí látky byla tato doba nejvýhodnější z hlediska odezvy. Dalším zvyšováním doby extrakce došlo ke zmenšení odezvy. U výše vroucích látek docházelo k nárůstu odezvy i po 20 min.



Obr. 1.: Závislost plochy píků na době extrakce

d) Časový průběh desorpce byl testován pro dobu 2, 5 a 10 min. Hodnoty ploch píků pro jednotlivé doby desorpce byly blízké (viz. tabulka I.). Po 5 min již začala odezva klesat, proto jsme zvolili za dostatečnou dobu pro desorpci látek z vlákna 5 min.

Tabulka I.: Stanovení optimální doby desorpce

Doba desorpce (min)	Plocha (-)				
	TCE	T	TTCE	OXY	1,4-DCB
2	9951122	20627022	16239554	15687862	15201798
5	12270201	23247589	18643863	18425101	13544663
10	12180462	22747703	18285476	17104180	16246761

e) Optimální teplota extrakce byla ověřována pro hodnoty 32, 35 a 40°C . Odezva při zvyšování teploty extrakce vykazuje klesající trend u níže vroucích látek a stagnující či rostoucí trend u výše vroucích látek (viz. tabulka II.). Tyto trendy korelují do jisté míry chování látek i při změně doby extrakce. Nabízí se vysvětlení, že při vyšších teplotách dochází k nárůstu tlaku par výše vroucích látek v plynné fázi a k potlačení přechodu níže vroucích látek do plynné fáze. Dalším možným vysvětlením může být změna rovnováhy mezi vláknem a analyty v plynné fázi při zvyšování teploty. Při nárůstu teploty a zvyšování množství výše vroucích analytů v plynné fázi může docházet ke zvýšení afinity těchto analytů na úkor níže vroucích. Výsledkem by byla částečná náhrada

sorbovaných níže vroucích látek za výše vroucí na vlákně. Z těchto důvodů byla zvolena extrakční teplota 35°C jako nejnižší a přitom stabilně dosažitelná teplota v podmínkách laboratoře.

Tabulka II.: Vliv teploty extrakce na její kvantitativní průběh

Teplota extrakce (°C)	Plocha (-)				
	TCE	T	TTCE	OXY	1,4-DCB
32	10873869	20252735	17236950	14400102	13148630
35	10593741	20600817	17159027	14950558	14033270
40	8471487	16723440	13726390	12277276	11695072

f) Meze detekce a meze stanovitelnosti byly určeny taktéž z modelových vodných roztoků standardu těkavých organických látek v methanolu. Vypočtené hodnoty na základě kritérií 3s a 10s jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III.: Mez detekce a stanovitelnosti

	Mez detekce (ng.l ⁻¹)	Mez stanovitelnosti (ng.l ⁻¹)
TCE	9,5	33,7
T	17,2	51,6
TTCE	2,9	10,5
OXY	10,3	59,5
1,4-DCB	39,8	120,8

g) Pro extrakci těkavých organických látek ze sedimentů a kalů byl použit methanol, a proto bylo důležité zjistit, jak bude ovlivňovat přidavek methanolickeho extraktu rovnováhu analytů mezi plynnou fází a roztokem a rovnováhu analytů mezi plynnou fází a sorpční vrstvičkou vlákna. Testování bylo provedeno v 10 ml vialce, do které bylo dávkováno vždy 6 ml roztoku o různých poměrech voda/methanol. Byl použit standard TOL A o koncentraci 2 µg.ml⁻¹, dávkováno bylo 5 µl. Získaná data jsou uvedena v tabulce IV.

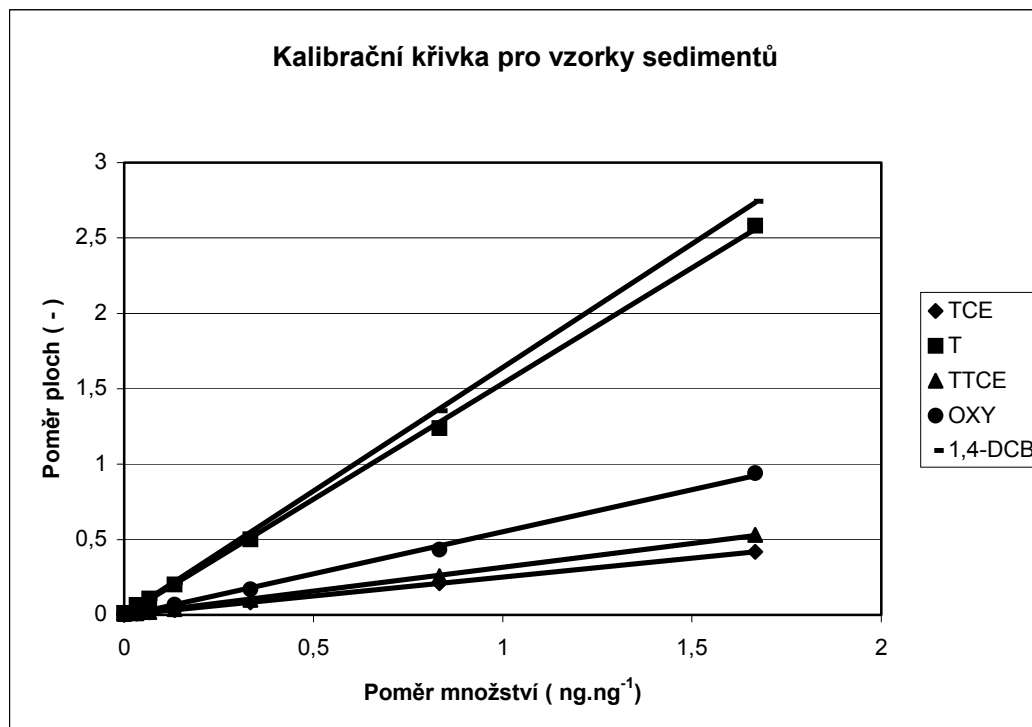
Tabulka IV.: Vliv přidavku methanolu do vialky se vzorkem standardu

Objem MeOH (ml)	Objem H ₂ O (ml)	Plocha (-)				
		TCE	T	TTCE	OXY	1,4-DCB
0	6	3394666	9320840	3873009	6433128	2765771
1	5	3002294	11091692	4796888	7798863	3010374
2	4	1079823	6948856	2930235	4530751	1438863
3	3	225855	2684980	937190	1414664	323557
4	2	43589	1044450	268625	456371	79524
5	1	-	430339	59150	155831	18146
6	0	-	205634	232328	56946	2538

Z tabulky je jasné viditelný pokles odezvy detektoru při zvyšujícím se objemu methanolu v roztoku. Příčinu dramatického poklesu odezvy je možné vysvětlit dvěma způsoby. První příčinou může být zvýšený tlak par methanolu, který těká při nižších teplotách než analyty v plynné fázi. Tím dochází k potlačení přechodu analytů z roztoku do plynné fáze, což způsobí pokles odezvy. Druhým možným vysvětlením je narušení rovnováhy mezi analyty v plynné fázi a sorpční vrstvičkou vlákna, při které může methanol hrát roli kompetitivní inhibice vůči analytům. Methanol se přednostně sorbuje na vlákno s carboxenem a vytěšňuje analyty na vlákno sorbované. Je pravděpodobné, že se při použití methanolu uplatňují oba mechanismy. Pro další analýzy byla zvolena varianta s přidavkem 1 ml methanolickeho extraktu do 5 ml vody.

h) Pro stanovení těkavých organických látek z extraktů sedimentů a kalů byla použita metoda vnějšího standardu a kalibrační křivky po korekci na vnitřní standard (viz. obr. 2.). V tabulce V. jsou zaznamenány rovnice regrese a korelační koeficienty získané z kalibrační křivky použité pro vzorky sedimentů. Pro tvorbu koncentračních hladin byl použit standardní roztok těkavých organických látek v methanolu o koncentraci 2 a 0,2 µg.ml⁻¹,

dávkováno bylo 2 – 10 µl standardu do 5 ml vody a 1 ml methanolu. Dávkované množství se pohybovalo v rozmezí 0,4 – 20 ng. Přídavek vnitřního standardu o koncentraci 2 µg.ml⁻¹ byl 6 µl, tedy celkové množství vnitřního standardu bylo 12 ng.



Obr. 2.: Kalibrační křivka SPME pro vzorky sedimentů pro rozsah hmotností 0,4 – 20 ng na vlákne s CAR/PDMS pro standard TOL A s korekcí na vnitřní standard

Tabulka V.: Rovnice regrese a korelační koeficient pro vlákno s CAR/PDMS

Látka	Rovnice regrese	R ²
TCE	$y = 0,2511x - 0,0004$	1,0000
T	$y = 1,5345x + 0,0009$	0,9995
TTCE	$y = 0,3169x - 0,001$	0,9994
OXY	$y = 0,5583x - 0,0054$	0,9982
1,4-DCB	$y = 1,6388x + 0,0021$	0,9999

ch) Pro výpočet opakovatelnosti a výtěžku extrakce byly použity certifikované standardy sedimentů CRM 625-030 a CRM 614-030. Bylo provedeno 5 navážek a samostatných extrakcí 12,5 ml methanolu pro oba certifikované standardy sedimentů. Vzorek byl ponechán extrahovat po 1 hodinu při 40 °C na ultrazvuku. Poté byl z extraktu odebrán 1 ml u CRM 625-030 a 10 µl u CRM 614-030 a dávkován do 10 ml vialky tak, aby byl vždy zachován poměr 1 ml methanolu a 5 ml vody. Ke každému vzorku bylo dávkováno 6 µl vnitřního standardu o koncentraci 2 µg.l⁻¹. Z koncentrací po přepočtu na zředění a navážky byly vypočteny směrodatné odchylky. Pro ukázkou uvádíme opakovatelnost pro trichlorethylen a toluen (viz. tabulky VI a VII.).

Tabulka VI.: Opakovatelnost pro TCE

Certifikovaný standard	Počet opakování	s.d. (%)
CRM 625-030	5	2,94
CRM 614-030	5	1,54

Tabulka VII.: Opakovatelnost pro T

Certifikovaný standard	Počet opakování	s.d. (%)
CRM 625-030	5	3,12
CRM 614-030	5	1,83

i) Výtěžek extrakce byl vypočítán ze stanovených hodnot koncentrace vztažených k hodnotám koncentrace uváděných u certifikovaného standardu CRM 614-030. Extrakce a stanovení bylo provedeno 5 krát, stanovené koncentrace uváděné v tabulce VIII. jsou vypočtené průměry.

Tabulka VIII.: Výťažnosti pro jednotlivé látky standard CRM 614-030

Látka	Koncentrace stanovená ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) (z 5)	Koncentrace referenční ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Interval spolehlivosti ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Interval predikční ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Výtěžek (%)
TCE	5527,0	8070,0	7200 - 8940	4850 - 11300	68,5
T	7613,5	8920,0	8160 - 9690	5730 - 12100	85,4
TTCE	5966,1	6700,0	6080 - 7330	4290 - 9120	89,0
OXY	5688,6	5530,0	5100 - 5950	3660 - 7400	102,9
1,4-DCB	634,2	490,0	453 - 528	356 - 625	129,4

Certifikovaný standard CRM 614-030 se extrakční metodou („vysokokoncentrační“ metoda EPA 5021) použitou pro získání referenčních hodnot koncentrací blíží našemu způsobu extrakce. Výtěžky, až na 1,4-DCB, potvrzují tuto shodnost obou technik extrakce. Důvodem vysokého výtěžku 1,4-DCB může být odlišný způsob extrakce. Zatímco my jsme zvolili ultrazvukovou extrakci po dobu 1 hodiny, u standardu je předpokládáno pouze třepání po dobu 10 min.

j) Pro zkoušku vlivu tenzidu na stanovení těkavých organických látek byl použit tenzid SLOVASOL 255 (tenzid vzniklý reakcí směsi alkoholů C12 a C15 s 5 moly oxiranu) a SLOVAFOL 915 (NP15-EO) (tenzid vzniklý reakcí 4-nonylfenolu s 15 moly oxiranu) o výsledné koncentraci 100, 500 a 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ve stanovovaném roztoku. Provedli jsme ověření na třech koncentračních hladinách pro tři koncentrace obou tenzidů. Každé stanovení bylo provedeno třikrát. Statistické srovnání směrnice bez přídavku tenzidu a po přídavku tenzidu bylo provedeno v programu EffiValidation 3.0. Porovnávány byly hodnoty směrnice pomocí t-testu. Statistické zpracování výsledků potvrdilo, že vypracovaná analytická metoda poskytuje pro všechny stanovované látky i za přítomnosti tenzidů spolehlivé výsledky a že přídavek tenzidů nemá statisticky podložitelný vliv na stanovení těkavých organických látek.

k) Reálné vzorky sedimentů a kalů byly extrahovány stejným způsobem, jako vzorky certifikovaných standardů s tím rozdílem, že u reálných vzorků byly zvoleny vyšší navážky okolo 5 g z důvodu přítomnosti nízkých koncentrací těkavých organických látek v reálných sedimentech. Koncentrace byla přepočtena na sušinu.

Tabulka IX.: Výsledné hodnoty koncentrací reálných vzorků sedimentů

Označení vzorku	Navážka (g)	Sušina (%)	Koncentrace ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)				
			TCE	T	TTCE	OXY	1,4-DCB
2896	5,1148	62,6	0,46	6,22	-	-	22,72
2895	6,8963	72,9	5,26	516,90	6,48	8,12	10,64
2894	3,5529	26,8	8,24	285,61	0,59	16,71	1256,37
2885	6,3574	26,8	4,28	81,44	1,81	20,11	2237,21
1953	3,4353	25,3	6,30	798,43	3,39	68,49	81,02
2888	5,7878	55,5	0,34	28,25	1,53	2,42	27,85
2890	6,1163	47,5	0,25	7,36	0,73	2,01	6,05
2892	6,9233	48,9	0,22	7,00	1,08	0,90	12,24
3883 (100 μl)	2,9839	69,5	109,11	7292,35	1273,24	577,57	1062,51
3884 (100 μl)	3,9681	13,6	128,49	59387,55	713,10	1992,12	19922,75
Hodnoty přepočtené pro výtěžky (%)			68,5	85,4	89,0	102,9	129,4

5. ZÁVĚR

Vypracovaná metoda pro extrakci a stanovení těkavých organických látek technikou HS-SPME je použitelná pro praktickou aplikaci. Při analýzách reálných vzorků však musíme počítat s možnými interferencemi. Interference mohou být způsobeny vlivem jiného složení matrice, způsobem vzorkování a manipulací se vzorky.

LITERATURA

1. Metoda 5021A, US EPA, 2003.
2. Metoda 8260C, US EPA, 2006.
3. Bednarčík P.: Diplomová práce, UPCE, 2007.

SUMMARY

The paper is focused on the fibre selection for head-space solid phase microextraction and on the optimization of extraction and determination of volatile organic compounds. The determination of volatile organic compounds was performed on the basis of model samples, and subsequently also on the basis of real samples of sediments and sludges. In the last section the influence of surfactants on the determination of volatile organic compounds is discussed.

EXTRAKCE MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ (MSPE) BIODIESLU Z VODY

Michaela Elcnerová, Lucie Opatrná, Karel Komárek, Martina Kandelová,
Miroslava Šafaříková*, Ivo Šafařík**

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legii 565,
532 10 Pardubice*

**Oddělení biomagnetických technik, Institut systémové biologie a ekologie AV ČR, Na Sádkách 7,
370 05 České Budějovice*

***Katedra obecné biologie, Fakulta biologických věd, Jihočeská univerzita, Branišovská 31,
370 05 České Budějovice*

1. ÚVOD

Biodiesel neboli bionafta je ekologické palivo pro vznětové motory na bázi methylesterů nenasycených mastných kyselin rostlinného původu. Vyrábí se reesterifikací, při které se mísí methanol s hydroxidem sodným a pak s olejem vylisovaným ze semen řepky olejné nebo sojových bobů. Vedlejším produktem při tomto procesu je glycerín, který lze využít např. při výrobě mýdel, zubních past nebo sirupů proti kašli [1]. Dále je doplněna a upravena látkami ropného charakteru. Tato směs se pak označuje jako bionafta II. generace.

Bionafta má základní vlastnosti motorové nafty, navíc působí ekologicky na životní prostředí, na motor i palivovou soustavu. Výrazně snižuje kouřivost naftového motoru, množství polétavých částic, síry, oxidu uhličitého, aromatických látek a uhlovodíků vůbec. Nezpůsobuje ve vodě mikrobiologické zatížení až do koncentrace 10 g.l⁻¹ a je neškodná pro ryby [2].

Vznik bionafty se datuje do 90. let, kdy se objevila na trhu bionafta I. generace jako alternativní palivo za motorovou naftu, jednalo se o 100 % methylestery řepkového oleje (MEŘO). Cílem bylo použít bionaftu I. generace po úpravách do vznětových motorů. Avšak MEŘO vykazovalo vysokou kouřivost, špatnou filtrovatelnost při nízkých teplotách, velmi nízkou kalorickou hodnotu a s ní spojený výkon motoru. Způsobovala poškození pryžových částí motoru, což znemožnilo její použití u většiny běžných dieslových motorů, s tím souvisela také zvýšená spotřeba oleje a její neekonomické využití. Navíc bionafta se srážela s vodou a mísila se s klasickou motorovou naftou.

Bionafta II. generace je palivo s minimálním obsahem MEŘO okolo 30 % a zbývající objem je tvořen z látek ropného charakteru, aditiv a vysoce kvalitní motorové nafty. Výhodou bionafty II. generace je biologická odbouratelnost. Při znečištění půdy se MEŘO biologicky odbourá z 98 % do 21 dnů a tuto vlastnost „dává“ i celé bionaftě [3].

Dle českých zákonů a norem se bionaftou rozumí pouze čistý methylester, tedy jen jedna složka výsledné směsi, která by se správně měla označovat jako směsná nafta.

Směsná motorová nafta označovaná jako bionafta obsahuje minimálně 31 % MEŘO (Methylestery Řepkového Oleje), zbytek tvoří běžná nafta motorová. Dále by měla dle normy ČSN 65 6508 obsahovat maximálně 40 mg.kg⁻¹ síry.

Zhang a kol. [4] zkoumali biodegradabilitu biodieselu ve vodním systému. Studium zahrnovalo methylestery řepkového a sojového oleje. Tyto sloučeniny byly identifikovány metodou uvolňování CO₂ (EPA 560/6-82-003) a plynovou chromatografií [5]. Výsledky ukazují, že biodiesel je mnohem snáze odbouratelný.

Jedním z hlavních technických problémů souvisejících s využitím biodieslu je jeho náklonnost k oxidaci během působení vzdušného kyslíku. Oxidační reakce ovlivňují kvalitu biodieslu především v průběhu dlouhodobého skladování. Tímto problémem se zabýval G. Knothe [6], dle něho tento sklon souvisí s obsahem nenasycených mastných kyselin, především methylenovaných. Oxidace řetězců esterů mastných kyselin je jednotný proces sestávající se z různých mechanismů. Kromě přítomnosti vzdušného kyslíku oxidační stabilitu ovlivňují další faktory včetně přítomnosti světla, vyšších teplot, vnějších materiálů např. kovů, jež mohou obsahovat zásobní konteinery, peroxidů a antioxidantů. Ke stanovení oxidační stability biodieslu se dle evropské normy pro biodiesel (EN 14214) používá Rancimatova metoda, která je velmi podobná metodě OSI (Oil Stability Index), AOCS (American Oil Chemistry Society). Dále se ke studii oxidační stability využívají numerické metody, čísla kyselosti a peroxidová čísla.

Emise biodieselu ukazují nižší hladiny polyaromatických uhlovodíků (PAH) a nitrovaných polyaromatických uhlovodíků (NPAH), jedná se o látky karcinogenní [1].

V naší studii jsme pro analýzu vybraných methylesterů mastných kyselin (lauran methylnatý, myristan methylnatý, palmitan methylnatý a stearan methylnatý) a biodieslu ve vodě zvolili extrakci magnetickou tuhou

fázi jako prekoncentrační krok a jako analytickou koncovku jsme použili plynovou chromatografii s plamenovým ionizačním detektorem.

Metoda magnetické separace je známa již dlouho (koncentrování železných rud, odstraňování železných příměsí) a velmi rychle se její použití rozšířilo a modernizovalo [7]. Magnetické separace mohou ve vybraných případech urychlit nebo usnadnit některé běžně používané separační postupy a metody. Obecně je využití selektivní magnetické separace výhodné při práci v heterogenních suspenzních systémech. V současné době je magnetická separace využívána především v mikrobiologii, lékařství, biochemii a v ekologii [8].

Princip magnetické separace je adsorpce cílové sloučeniny nebo buňky na magnetické částice a následné odstranění vytvořeného komplexu pomocí vnějšího magnetického pole. Rozlišujeme separaci pozitivní, v jejímž případě jsou magneticky separovány a izolovány přímo žádané sloučeniny nebo buňky, a negativní, kdy se naopak ze systému odstraňují nežádoucí složky.

Pro separace v magnetickém poli je potřebné základní vybavení, především vhodně zvolený magnetický sorbent nebo nosič s imobilizovanými afinitními ligandy a vhodný magnetický separátor [8].

Nejpoužívanějšími materiály pro přípravu magnetických sorbentů a nosičů jsou práškové oxidy železa jako magnetit (oxid železnato-železitý, Fe_3O_4) nebo maghemit (γ -železitý oxid, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dále se pro tyto účely používá oxid chromičitý CrO_2 , práškové železo, ferity a nikl. Mimo jiné lze v některých případech použít tzv. magnetické kapaliny (ferrofluids nebo magnetic fluids), jde o suspenze velmi jemných pevných magnetických částic o průměru cca 2-20 nm ve vhodné nemagnetické kapalině [8].

Pomocí magneticky modifikovaných sorbentů byly analyzovány ve vzorcích kontaminovaných vod organická barviva [9,10,11,12,13], neionické tenzidy [14,15,16], alifatické uhlovodíky, letecký petrolej a nafta [17,18].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie a standardy

Zásobní roztok methylesterů mastných kyselin byl připraven do 100 ml odměrné baňky odvážením jednotlivých standardů do methanolu (Penta, ČR) tak, aby výsledná koncentrace byla $3,05 \text{ g.l}^{-1}$. Zásobní roztok byl uchován v lednici při teplotě 4°C . Modelový vzorek vody byl připraven přidáním 5 μl zásobního roztoku methylesterů do 10 ml destilované vody.

Zásobní roztok biodieslu (Ekoil s.r.o., Bratislava, SR) byl připraven zředěním 10 μl komerčního vzorku biodieslu na 2 ml methanolem. Zásobní roztok byl uchován v chladničce při teplotě 4°C . Ze zásobního roztoku biodieslu bylo odměřeno 5 μl do 10 ml destilované vody, tímto postupem byl připraven modelový vzorek vody biodieslu.

K extrakci magnetickou tuhou fází byly použity tyto sorbenty CPP-39 o velikosti částic 40-120 μm a CARBOTRAP C o velikosti částic 20/40 MESH (Supelco Inc., Bellfonte, USA). Sorbenty byly magneticky modifikovány v laboratoři následujícím postupem.

K roztoku heptahydrátu síranu železnatého (Lach-Ner, ČR) (2,78 g do 10 ml vody) bylo přidáno 0,5 g uhlíkového sorbentu. Za stálého míchání bylo k suspenzi přidáno 10 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného (Lach-Ner, ČR) po kapkách v průběhu 5 min, přidavek hydroxidu sodného je důležitý pro precipitaci hydratovaných oxidů železa. Vzniklá suspenze byla po dobu 1 hod míchána a zahřívána na teplotu 100°C pomocí vyhřívaného bloku IKA-RCT (Sigma-Aldrich, USA), který umožnil míchání suspenze pomocí magnetického míchadla. Po ochlazení byl magneticky modifikovaný sorbent opakovaně dekantován destilovanou vodou a suspenze byla uchována při 4°C v lednici.

Suspenze každého sorbentu používaného k extrakci byla připravena do 10 ml kalibrované zkumavky tak, aby byl poměr mezi tuhou fází po sedimentaci a destilovanou vodou 1:3. Při extrakci bylo použito vždy stejné množství suspenze sorbentu (0,2 ml).

Hmotnost sušiny magneticky modifikovaného sorbentu byla určena vysušením 0,2 ml suspenze používané k MSPE do konstantní hmotnosti při 105°C (Tab. I.).

Tab. I.: Hmotnost sušiny magneticky modifikovaného sorbentu v 0,2 ml vodné suspenze

Magneticky modifikovaný sorbent	Hmotnost sušiny [mg/0.2 ml]
CARBOTRAP C	9,1
CPP-39	10,7

2.2 Extrakce magnetickou tuhou fází (MSPE)

Při extrakci bylo k 10 ml destilované vody přidáno přesně odměřené množství zásobního roztoku methylesterů mastných kyselin nebo roztoku biodieslu. K této směsi bylo přidáno konstantní množství (0,2 ml) suspenze magneticky modifikovaného sorbentu. Suspenze byla míchána pomocí laboratorní třepačky vortex Reax Top (Heidolph, Německo) po zvolenou dobu při otáčkách 2400 min^{-1} . Po uplynutí doby sorpce (doba styku sorbentu s kontaminovaným vzorkem vody) byl magneticky modifikovaný sorbent odseparován pomocí silného permanentního magnetu a vodná fáze byla odlita. Do zkumavky se sorbentem bylo přidáno zvolené množství elučního rozpouštědla v našem případě methanolu a suspenze byla opětovně míchána na laboratorní třepačce vortex Reax Top po zvolenou dobu eluce (doba styku sorbentu se zvoleným množstvím elučního činidla) při stejných otáčkách, poté byl magneticky modifikovaný sorbent odseparován a výsledný methanolicý extrakt byl použit k analýze pomocí plynové chromatografie s plamenovým ionizačním detektorem.

2.3 Optimalizace procesu extrakce magnetickou tuhou fází

V extrakčním procesu byly vytipovány čtyři proměnné, na kterých zřejmě nejvíce závisí výtěžnost extrakce. První proměnnou byla doba styku modelového roztoku se sorbentem, jako druhá proměnná byla označena doba styku elučního rozpouštědla se sorbentem. Třetí proměnnou bylo množství rozpouštědla použitého pro eluci a poslední proměnnou byl počet elučních kroků.

Byly provedeny experimenty, při kterých byly vždy tři proměnné zafixovány a jedna měněna. Ze závislosti výtěžností na jednotlivých proměnných byly vybrány optimální podmínky pro extrakci zvoleným sorbentem.

Optimalizace extrakce magnetickou tuhou fází pro naši aplikaci byla provedena na modelových vzorcích vod, které obsahovaly lauran methylnatý, myristan methylnatý, palmitan methylnatý a stearan methylnatý (Sigma-Aldrich). K optimalizaci byly použity výše zmíněné magneticky modifikované sorbenty.

2.4 Instrumentace

Jako analytická koncovka byla použita plynová chromatografie, stanovení bylo prováděno na plynovém chromatografu Fractovap series 4160 (Carlo Erba Strumentazione, Milano, Itálie) s plamenovým ionizačním detektorem a s chromatografickou stanicí Clarity (DataApex s.r.o., ČR). Jako nosný plyn bylo použito helium (Linde Technoplyn a.s.) o střední lineární rychlosti $36,5 \text{ cm.s}^{-1}$. Vzorek byl do plynového chromatografu dávkován manuálně pomocí mikrostřikačky Hamilton (Hamilton comp., Reno, Nevada, USA). K separaci byla použita křemenná kapilární kolona DB-WAX (J&W Scientific, Folson, USA), kolona byla dlouhá 30 m, vnitřní průměr kolony byl 0,5 mm a tloušťka filmu byla 1 μm .

Teplotní program pro analýzu methylesterů mastných kyselin byl následující: teplota nástřiku byla 230°C a teplota detektoru byla 240°C , kolona byla na počátku analýzy nastavena na 120°C , teplota byla držena po dobu 1 min, poté byla rychlostí $15^\circ\text{C.min}^{-1}$ zvýšena na 200°C , kde byla držena po dobu 5 min.

Analýza biodieslu byla provedena za těchto podmínek: teplota kolony byla lineárně programovaná od 120°C (1 min) po 200°C (2 min) teplotním gradientem 5°C.min^{-1} , teplota nástřiku byla 230°C a teplota detektoru 240°C .

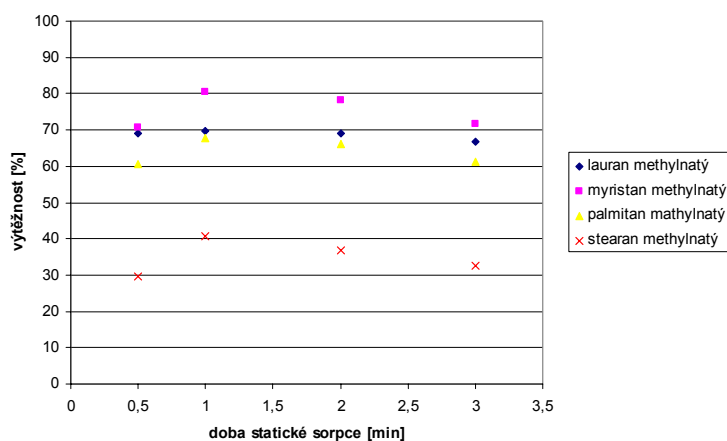
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro zjištění optimálních podmínek MSPE na magneticky modifikovaných částicích Carbotrapu C, CPP-39 byly použity vzorky vody vzniklé přidáním 5 μl zásobního roztoku methylesterů mastných kyselin (modelová směs FAME). Zjištěné podmínky byly aplikovány na vzorek vody kontaminovaný 5 μl zásobního roztoku biodieslu.

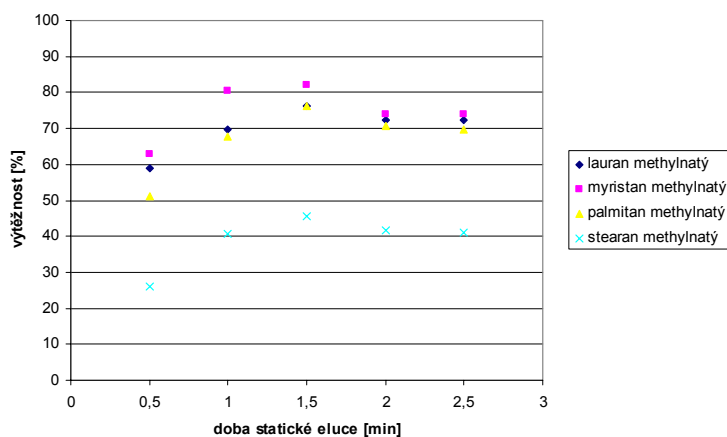
Jelikož se předpokládá, že sorpční a eluční procesy si konkurují, bylo nutné se na tyto procesy zaměřit. Cílem optimalizace MSPE se tedy staly následující procesy: doba styku vzorku s magneticky modifikovaným sorbentem (doba statické sorpce), doba styku elučního rozpouštědla s magneticky modifikovaným sorbentem (doba statické eluce), množství rozpouštědla použitého pro eluci a počet opakovaných elucí.

Závislost doby statické sorpce na výtěžnosti FAME za zvolených hodnot ostatních parametrů extrakce magneticky modifikovaným sorbentem Carbotrap C je znázorněna na obr. 1 (doba eluce byla 1 min, byl použit 1 ml elučního činidla – methanolu 1x). Ze získaných hodnot je patrné, že nejvyšší množství FAME se na sorbentu Carbotrap C zachytilo při době statické sorpce trvající 1 min. Obr. 2 ukazuje závislost doby statické eluce na výtěžnosti FAME pro magneticky modifikovaný sorbent Carbotrap C při zjištěné optimální době statické sorpce (optimální doba statické sorpce 1 min, eluováno 1 ml methanolu 1x). Na základě výtěžností na obr. 2 byla za optimální dobu statické eluce zvolena doba 1,5 min. Závislost množství rozpouštědla použitého k MSPE na výtěžnosti FAME ukazuje obr. 3 (optimální doba sorpce byla 1 min, optimální doba eluce byla 1,5 min a eluce byla provedena vždy 1x) a závislost počtu opakovaných elucí na výtěžnosti FAME je znázorněna na obr. 4, byla analyzována za následujících podmínek: optimální doba sorpce 1 min (obr. 1), optimální doba eluce 1,5 min (obr. 2) a množství elučního rozpouštědla 1 ml (obr. 3). Na základě získaných výtěžností FAME při optimalizaci počtu elučních kroků byly nejvyšší výsledky zaznamenány po 5-ti násobné opakování eluce 1 ml

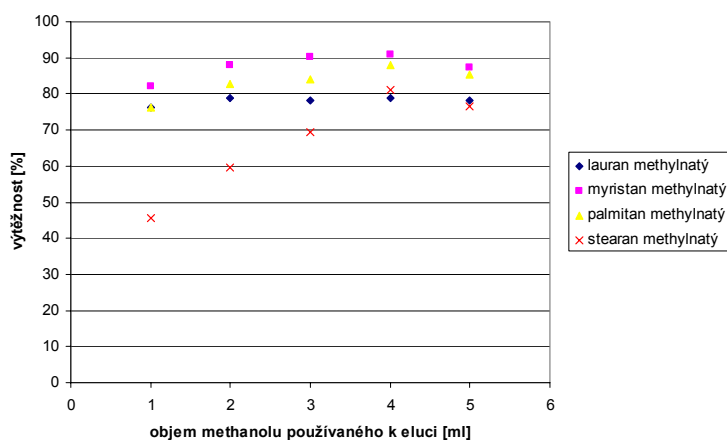
methanolu. Výsledky optimálních podmínek a výtěžností modelové směsi FAME pro magneticky modifikované sorbenty Carbotrap C a CPP-39 jsou shrnuty v tab. II a tab. III.



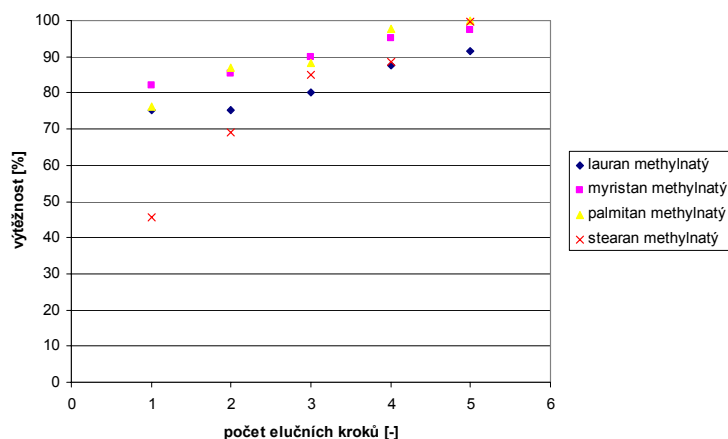
Obr. 1.: Grafická závislost doby statické sorpce na výtěžnosti FAME pro magneticky modifikovaný CARBOTRAP C



Obr. 2.: Grafická závislost doby statické eluce na výtěžnosti FAME pro magneticky modifikovaný CARBOTRAP C



Obr. 3.: Grafická závislost množství elučního činidla na výtěžnosti FAME pro magneticky modifikovaný CARBOTRAP C



Obr. 4.: Grafická závislost počtu elučních kroků na výtěžnosti FAME pro magneticky modifikovaný CARBOTRAP C

Tab. II.: Shrnutí optimálních podmínek a výtěžností pro jednotlivé methylestery mastných kyselin ve vodě za zjištěných optimálních podmínek pro magneticky modifikovaný sorbent CARBOTRAP C

Magneticky modifikovaný sorbent	CARBOTRAP C		
čas sorpce [min]	1	výtěžnost [%]	RSD [%]
čas eluce [min]/[ml]	1,5/5x1		
lauran methylatý [mg.l ⁻¹]	1,526	86,8	6,1
myristan methylatý [mg.l ⁻¹]	1,528	97,6	4,3
palmitan methylatý [mg.l ⁻¹]	1,526	98,7	4,5
stearan methylatý [mg.l ⁻¹]	1,527	99,0	4,4

Tab. III.: Shrnutí optimálních podmínek a výtěžností pro jednotlivé methylestery mastných kyselin ve vodě za zjištěných optimálních podmínek pro magneticky modifikovaný sorbent CPP-39

Magneticky modifikovaný sorbent	CPP-39		
čas sorpce [min]	4	výtěžnost [%]	RSD [%]
čas eluce [min]/[ml]	1/3x1		
lauran methylatý [mg.l ⁻¹]	1,526	78,5	3,3
myristan methylatý [mg.l ⁻¹]	1,528	93,8	5,8
palmitan methylatý [mg.l ⁻¹]	1,526	96,0	5,9
stearan methylatý [mg.l ⁻¹]	1,527	92,2	6,5

Získané optimální podmínky pro modelovou směs FAME byly aplikovány na vodný vzorek s biodieslem (do 10 ml destilované vody bylo mikrostříkačkou přidáno 5 µl methanolického roztoku biodieslu). Výtěžnosti pro jednotlivé magneticky modifikované sorbenty za optimálních podmínek MSPE jsou uvedeny v tab. IV.

Tab IV.: Shrnutí optimálních podmínek a výtěžností pro MEŘO ve vodě za zjištěných optimálních podmínek pro magneticky modifikované sorbenty CARBOTRAP C a CPP-39

Magneticky modifikovaný sorbent	CARBOTRAP C	CPP-39
čas sorpce [min]	1	4
čas eluce [min]/[ml]	1,5/5x1	1/3x1
výtěžnost [%]	90,5	91,2
RSD [%]	3,1	4,7

4. ZÁVĚR

Pro stanovení biodieslu ve vodě byla použita MSPE, což je jednoduchá, instrumentálně nenáročná a tedy i relativně levná metoda. Její bezprostřední výhodou při stanovení obsahu bionafty ve vodě je, že odpadá při rozpouštědlové extrakci vznik emulze mezi dvěma nemísitelnými kapalinami. Navíc tato technika odbourává problémy se vzorky obsahujícími suspenzi, jelikož většina nečistot ve vzorku je diamagnetická.

V této práci byla provedena magnetická modifikace sorbentů Carbotrap C a CPP-39. Pomocí modelové směsi FAME byly zjištěny optimální podmínky pro MSPE techniku, tyto podmínky byly aplikovány na vzorky vody kontaminované směsí MEŘO. Na základě získaných hodnot výtěžností pro jednotlivé sorbenty bylo zjištěno, že lepší extrakční vlastnosti jevil magneticky modifikovaný Carbotrap C pro modelovou směs FAME, ale pro vzorky MEŘO měl lepší magnetické vlastnosti magneticky modifikovaný CPP-39. Výtěžnosti pro vodný vzorek biodieslu byly stanoveny pro magneticky modifikovaný Carbotrap C na 90,5 % a pro CPP-39 na 91,2 %.

LITERATURA

1. <http://www.biodiesel.cz/co-je-bionafta/>, 8.5.2007
2. <http://www.biodiesel.cz/old/vseo.html>, 8.5.2007
3. T. Bajer, J. Marek: CHEMagazín **3** (2007) 12
4. X. Zhang, Ch. L. Peterson, D. Reece, G. Miller, R. Haws: Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment
5. EPA-560/6-82-003, PB82-233008: Test guidelines: chemical fate-aerobic aquatic biodegradation
6. G. Knot: Fuel Process. Tech. **xx** (2007) xxx, article in press
7. M. R. Parker: Contemp. Phys. **18:3**, **279** (1977)
8. M. Šafaříková, I. Šafařík: Chemické listy **89** (1995) 280
9. M. Šafaříková, L. Ptáčková, I. Kibriková, I. Šafařík: Chemosphere **59** (2005) 831
10. I. Šafařík, N. Nymburská, M. Šafaříková: J. Chem. Tech. Biotechnol. **69** (1997) 1
11. I. Šafařík, M. Šafaříková: Wat. Res. **36** (2002) 196
12. I. Šafařík, M. Šafaříková, N. Vrtochová: Collect. Czech. Chem. Commun. **60** (1995) 34
13. I. Šafařík, M. Šafaříková, F. Weyda, E. Mosiniewicz-Szablewska, A. Slawska-Waniewska: J. Magn. Magn. Mat. **293** (2005) 371
14. M. Šafaříková, I. Kibriková, L. Ptáčková, T. Hubka, K. Komárek, I. Šafařík: J. Magn. Magn. Mat. **293** (2005) 377
15. T. Hubka, M. Kandelová, K. Komárek, M. Šafaříková, I. Šafařík: Chem. listy **100** (2006) 711
16. M. Šafaříková, P. Luňáčková, K. Komárek, T. Hubka, I. Šafařík: J. Magn. Magn. Mat. **311** (2007) 405
17. K. Komárek, M. Šafaříková, I. Šafařík, M. Kandelová: Chem. listy **100** (2006) 71
18. K. Komárek, M. Šafaříková, M. Kandelová, I. Šafařík: ChemZi **1** (2005) 267

EXTRAKCE BIS-(2-ETHYLHEXYL)FTALÁTU Z VODY POMOCÍ MAGNETICKY MODIFIKOVANÝCH SORBENTŮ

Martina Kandelová, Michaela Havelková, Karel Komárek, Michaela Elcnerová,
Ivo Šafařík*, **, Mirka Šafaříková*

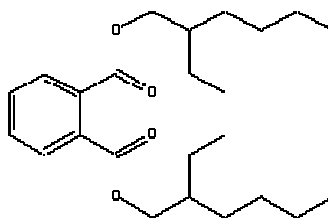
*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice*

**Oddělení biomagnetických technik, Institut systémové biologie a ekologie AV ČR, Na Sádkách 7,
370 05 České Budějovice*

***Katedra obecné biologie, Fakulta biologických věd, Jihočeská Univerzita, Branišovská 31,
370 05 České Budějovice*

1. ÚVOD

Estery kyseliny ftalové jsou skupinou průmyslově používaných sloučenin se společnou chemickou strukturou – dialkyl nebo alkyl/aryl estery 1,2-benzendikarboxylové kyseliny. Zhruba od 30. let 20. století jsou používány pro rozmanité účely zahrnující mimo jiné kosmetické produkty, nátěrové barvy, průmyslové plasty či některá lékařská zařízení [1].



Obr. 1 Struktura DEHP

Diethylhexylftalát (DEHP) je jedním z nejčastěji používaných změkčovadel při výrobě PVC i jiných polymerů, jako je guma, celulóza a styren.

Z tohoto důvodu je DEHP všude přítomným kontaminátem nejen životního prostředí, ale i laboratorních materiálů – ve zkumavkách, víčkách, chromatografických septech aj.

US Environmental Protection Agency (EPA) klasifikovala DEHP jako látku skupiny B2, DEHP je tedy možnou karcinogenní látkou. Nejpravděpodobnější cestou, kterou se DEHP dostává do lidského organismu je skrz potraviny, s průměrným příjmem 0,25 mg/den, přičemž se DEHP do potravin dostává z plastů během procesu výroby a skladování. Některé studie také poukazují na embryotoxické a teratogenní vlastnosti DEHP zkoumaných u hlodavců [2].

Vzhledem k potenciálnímu riziku pro člověka a životní prostředí byly některé ftaláty včetně DEHP zahrnuty na prioritní seznamy polutantů různých národních i nadnárodních organizací, např. Evropská unie vydala seznam látek podezřelých z narušování endokrinního systému do něhož patří 12 ftalátů, opět včetně DEHP. Světová zdravotnická organizace (WHO) zavedla směrnici danou hodnotu 8 ng/l DEHP pro pitnou vodu. Ta je obdobná maximální koncentrační úrovni pro DEHP stanovenou organizací EPA (6 ng/l) [3].

Ve vzorcích životního prostředí bylo DEHP stanovováno zejména GC, resp. pomocí GC-MS, ale i HPLC [2]. Extrakce kapalina-kapalina (LLE) a její modifikace mikroextrakce kapalnou fází (MLLE), extrakce tuhými fázemi (SPE), mikrovlnně podpořená rozpouštědlová extrakce (MASE) [4] a extrakce nadkritickou kapalinou (SFE) a zejména mikroextrakce tuhými fázemi (SPME) [5] jsou nejčastěji používanými technikami prekoncentrace tohoto analytu.

Pro extrakci DEHP pomocí LLE z vodných vzorků se používají různá rozpouštědla jako dichlormethan, hexan nebo petrolether. Tento postup je však většinou časově náročný a často také vyžaduje prekoncentrační krok nebo jiné zpracování vzorku před analýzou. V případě miniaturizované LLE je analyt extrahován z relativně velkého objemu malým množstvím rozpouštědla (typicky několika stovkami mikrolitrů). Mikroextrakce v tomto uspořádání je vhodná hlavně pro nepolární analyty vzhledem k afinitě použitého rozpouštědla.

Alternativní koncentrační technikou vhodnou pro extrakci ftalátů z vodných vzorků je SPE. Použití rozpouštědel a následná sekundární kontaminace jsou značně sníženy a při větším množství vzorků je zde také možnost automatické manipulace [5].

SPME je bezrozpouštědlová koncentrační technika vyžadující křemenné vlákno pokryté tenkou sorpční vrstvičkou, na kterou je analyt sorbován. Desorpce poté probíhá tepelně v nástřiku GC. V současné době bylo publikováno mnoho studií o aplikaci SPME ve spojení s GC pro extrakci ftalátů z vody [3,5,6,7,8,9], ale i ve spojení s HPLC [2].

Extrakce pomocí magneticky modifikovaných sorbentů je podstatou metody zvané Extrakce magnetickou tuhou fází (MSPE), což je metoda vsádkové prekoncentrace xenobiotik a biologicky aktivních látek, vhodná pro vzorky životního prostředí i vzorky klinické. Při extrakci magnetickou tuhou fází se cílový analyt sorbuje na magneticky modifikovaný sorbent, z něhož je v dalším kroku eluován malým množstvím rozpouštědla. Získaný extrakt je dále analyzován různými instrumentálními technikami [10].

V porovnání se standardní SPE má MSPE dvě hlavní výhody. Za prvé, to je možnost provést extrakční kroky velmi jednoduše, bez potřeby drahého vybavení. Druhou výhodou je provedení MSPE nejen v roztocích, ale také i v suspenzích, což je obecně hlavní výhodou magnetických separačních technik díky faktu, že většina ve vzorku přítomných nečistot je diamagnetická [11]. Při extrakci v systému kapalina-kapalina je také často při třepání dvou nemísitelných kapalin problémem vznik emulze [12], který však při použití MSPE odpadá.

Jediným speciálním vybavením pro úspěšné provedení MSPE biologicky aktivních látek a xenobiotik je jednoduchý magnetický separátor a magneticky modifikované sorbenty.

Nejpoužívanějšími magnetickými materiály pro přípravu magnetických nosičů a sorbentů jsou práškové oxidy železa jako magnetit (oxid železnato-železitý, Fe_3O_4) a maghemit (gama-oxid železitý, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), dále oxid chromičitý CrO_2 , práškové železo, ferity a nikl. Kromě magnetických částic lze pro některé aplikace využít i tzv. magnetické kapaliny (ferrofluids nebo magnetic fluids), což jsou suspenze velmi jemných pevných magnetických částic (o průměru cca 2-20 nm) ve vhodné nemagnetické kapalině [13].

Magnetické sorbenty a nosiče je možno v laboratoři připravit obecně několika způsoby:

1. Povrchovou modifikací magnetovce nebo jiného magnetického materiálu, ve většině případů silylací, kdy se silylačním činidlem nanese na povrch magnetického materiálu potřebná funkční skupina [14].
2. Jemné magnetické částice je možno zabudovat do struktury biopolymerů (nejčastěji se používají bílkoviny a polysacharidy, např. agarosa [15]), nebo syntetických polymerů např. poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-fenylen) – PODMP [16], nebo je možné polymerní řetězce imobilizovat na povrch magnetických částic. Jinou možností je zabudování polymerních řetězců do struktury magnetických oxidů železa v průběhu srážení železnatých a železitých iontů v alkalickém prostředí. Dále lze použít i postup promývání chromatografických materiálů magnetickou kapalinou, kdy dojde k zabudování a adsorpci velmi jemných částic magnetických oxidů železa. Pro některé aplikace byly také využity magneticky modifikované mikrobiální buňky [17,18,19].
3. Jemné magnetické částice mohou být zabudovány i do struktury anorganických materiálů, např. magneticky modifikované uhlí [20].

Laboratorní magnetické separátory pro zkumavky jsou dodávány komerčně, nicméně vzhledem k jejich vyšší ceně je výhodnější pro MSPE jednoduše využít permanentní magnet.

MSPE již byla aplikována na extrakci ve vodě rozpustných organických barviv [19,20,21,22,23], neionických tenzidů [24,25,26], alifatických uhlovodíků, leteckého petroleje a nafty [27,28].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a přístroje

Pro magnetickou modifikaci sorbentů byly využity chemikálie: heptahydrát síranu železnatého (Lach-Ner, ČR), hydroxid sodný (Lach-Ner, ČR). K magnetické modifikaci byly použity sorbenty na bázi uhlíku: CPP 39 o velikosti částic 40 – 120 μm , Carb GR o velikosti částic 56 – 100 μm , Separcol Carb s plochou povrchu 100 m^2/g (Slovenská akademie věd, SR), Karborafin neaktivovaný o velikosti částic 100 – 200 μm (Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s., ČR).

Modelový vodný roztok byl připraven pomocí standardní látky bis-(2-ethylhexyl)ftalátu (Fluka, Německo). Strukturální vzorec DEHP je znázorněn na obr. 1. Jako vnitřní standard byl použit di-iso-butylftalát (Fluka, Německo). Jako eluční činilo i pro přípravu zásobních roztoků byl použit methanol (Penta, ČR).

Extrakci byla provedena na míchačce vortex Reax Top od firmy Heidolph (Německo). Pro analýzu extraktu byl použit plynový chromatograf model Mega 5160, vybavený plamenovým ionizačním detektorem (Carlo Erba Fisons Instruments, Itálie) a chromatografickou stanicí Clarity (DataApex, ČR). Separace byla prováděna na křemenné kapilární koloně DB-1HT, 15 m x 0,25 mm x 0,1 μm (J&W Scientific, USA).

2.2 Příprava magneticky modifikovaných sorbentů

Heptahydrát síranu železnatého (10 mmol; 2,78 g) byl rozpuštěn v 10 ml vody a poté jemné částice uhlíkového sorbentu (0,5 g) byly přidány. Suspenze byla míchána magnetickým míchadlem a 10 ml 10% roztoku hydroxidu

sodného bylo přidáváno po kapkách po 5 min pro precipitaci hydratovaných oxidů železa. Suspenze byla dále míchána a zahřívána po dobu 1 h. Po ochlazení byl magneticky modifikovaný sorbent opakovaně promýván destilovanou vodou a suspenze byla uchovávána při 4 °C [29]. Hmotnost sušiny magneticky modifikovaného sorbentu byla stanovena vysušením 0,2 ml suspenze 1:3 (sorbent:voda) do konstantní hmotnosti při 105 °C (viz. tab. 1).

Tab.1 Hmotnost sušiny magneticky modifikovaného sorbentu v 0,2 ml vodné suspenze sorbentu

Magneticky modifikovaný sorbent	hmotnost sušiny [mg/0.2ml]
CPP 39	10,7
Carb GR	12,5
karborafin neaktivovaný	17,2
Separcol Carb	8,9

2.3 MSPE DEHP z modelového vzorku vody

Modelové vodné vzorky byly připraveny přidáním zásobního roztoku analytu v methanolu k destilované vodě tak, aby výsledná koncentrace byla 5 mg/l.

MSPE byla prováděna v 15 ml uzavíratelné zkumavce. K 10 ml modelovému vzorku vody DEHP bylo přidáváno 0,2 ml připravené vodné suspenze sorbentu (1:3 sorbent:voda). Vzorek vody s přidáním magnetickým sorbentem byl pak intenzivně rotačně-vibračně míchán (2400 min^{-1}) po zvolenou dobu na třepačce typu vortex. Poté byly pomocí permanentního magnetu odseparovány částice magnetického sorbentu s nasorbovaným analytem od vodné fáze. K sorbentu byl přidán 1 ml methanolu a nasorbované látky byly staticky eluovány opět za intenzivního rotačně-vibračního míchání o stejné frekvenci třepání po zvolenou dobu na stejné třepačce. Extrakt byl oddělen za použití téhož permanentního magnetu od vylučovaného sorbentu odlitím z extrakční zkumavky. Byla-li eluce rozpouštědlem – methanolem vícekrát opakována, získané extrakty byly spojeny, a po zakoncentrování odpařením pod proudem dusíku, byly analyzovány pomocí CGC. Stanovení studovaných analytů bylo prováděno pomocí metody vnitřního standardu (di-iso-butylftalát).

2.4 Optimalizace extrakce magnetickou tuhou fází

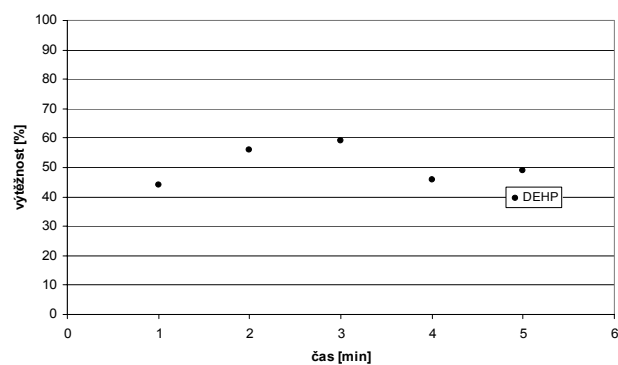
Byly optimalizovány základní fáze extrakce, a to doba statické sorpce (tj. doba rotačně-vibračního míchání vzorku s magnetickým sorbentem), doba statické eluce (tj. doba rotačně-vibračního míchání sorbentu s nasorbovaným analytem s elučním činidlem, v našem případě methanolem), množství elučního činidla (v našem případě methanolu) a počet opakovaných elucí. Byly zjišťovány závislosti optimalizovaných parametrů na plochách píků. Nejdříve byly určeny závislosti plochy píků na době statické sorpce a ostatní zvolené hodnoty byly konstantní. Poté byla měřena závislost plochy píků na době statické eluce s již optimalizovanou dobou statické sorpce. Nakonec bylo optimalizováno množství elučního činidla, a počet opakovaných elucí.

2.5 Pracovní podmínky při CGC analýzách

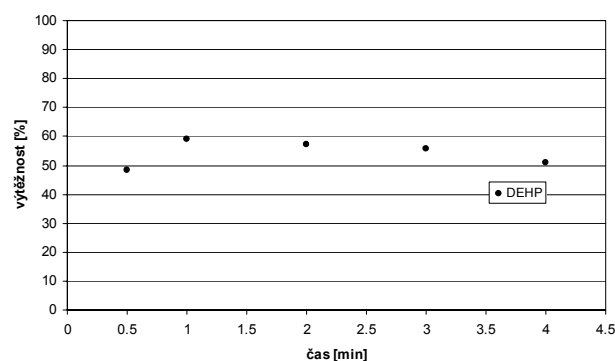
Analýza extraktu DEHP byla provedena na CGC (Carlo Erba Fisons Instruments, Milano, Italy) za následujících podmínek: teplota kolony DB-1HT, 15 m x 0,25 mm x 0,1 μm (J&W Scientific, USA) lineárně programovaná od 90 °C (1 min) do 290 °C (2 min) s teplotním gradientem $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, teplota nástřiku 300 °C, teplota detektoru 300 °C, nástřikový systém split (dělicí poměr 1:8), nosný plyn helium o průtokové rychlosti $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ při vstupním tlaku 30 kPa(g).

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

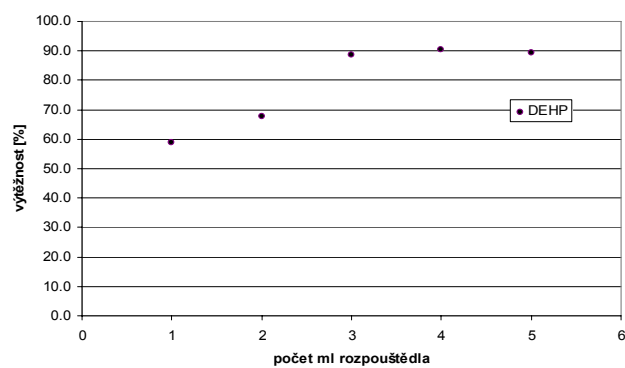
Vzhledem k předpokladu, že sorpce a eluce jsou si vzájemně konkurující procesy, byla optimalizována doba statické sorpce analytu na magneticky modifikovaný sorbent, doba statické eluce analytu ze sorbentu, množství elučního činidla a počet opakovaných elucí. Získanou závislost doby statické sorpce na výtěžnosti DEHP za konstantních - zvolených hodnot ostatních parametrů extrakce magneticky modifikovaným sorbentem CPP 39 ukazuje se na obr. 1 (doba eluce 1 min, eluováno 1 ml methanolu 1x). Na obr. 2 je znázorněna závislost statické eluce na výtěžnostech cílového analytu při již zjištěném optimálním čase sorpce pro sorbent CPP 39 (zjištěná doba sorpce 3 min, eluováno 1 ml methanolu 1x). Získanou závislost pro optimalizaci eluce větším množstvím rozpouštědla je ukázáno na obr. 3, přičemž extrakce byla provedena za předem stanovených podmínek: doba sorpce 3 min (viz obr. 1), doba eluce 1 min (viz obr. 2). Na obr. 4 je vidět získaná závislost počtu opakovaných extrakcí na výtěžnosti analytu. Dle tohoto grafu se jako nejvhodnější jeví čtyřnásobné opakování eluce 1 ml methanolu. Shrnutí optimálních podmínek pro tento sorbent, Carb GR, Separcol Carb a karborafin neaktivovaný a za zjištěných optimálních podmínek výtěžnost DEHP je uvedeno v tab. 2.



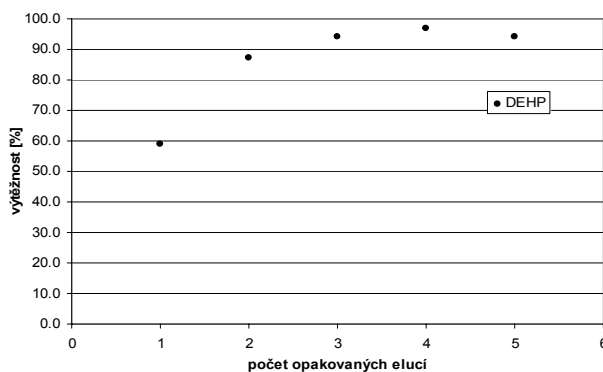
Obr. 1 Vliv doby statické sorpce na výtěžnosti DEHP magneticky modifikovaným sorbentem CPP 39 (doba eluce 1 min, eluováno 1 ml methanolu 1x)



Obr. 2 Vliv doby statické sorpce na výtěžnosti DEHP magneticky modifikovaným sorbentem CPP 39 (doba sorpce 3 min, eluováno 1 ml methanolu 1x)



Obr. 3 Vliv eluce větším množstvím rozpouštědla na výtěžnosti DEHP magneticky modifikovaným sorbentem CPP 39 (doba sorpce 3 min, doba eluce 1 min, eluováno methanolem 1x)



Obr. 4 Vliv počtu opakovaných elucí na výtěžnosti DEHP magneticky modifikovaným sorbentem CPP 39 (doba sorpce 3 min, doba eluce 1 min, eluováno 1 ml methanolu opakovaně)

Tab. 2 Shrnutí optimálních podmínek a výtěžností DEHP za zjištěných optimálních podmínek pro magneticky modifikované sorbenty: CPP 39, Carb GR, Separcol Carb a Karborafin neaktivovaný

Magneticky modifikovaný sorbent	CPP 39	Carb GR	Separcol Carb	Karborafin neakt.
čas sorpce [min]	3	3	5	1
čas eluce [min]/[ml]	1/4x1	1/5	1/5x1	2/5x1
DEHP [mg/l]	5,488	5,488	5,488	5,488
výtěžnost [%]	96,2	89,9	89,3	91,6
RSD [%]	1,2	7,7	4,3	5,7

Z tab. 2 vyplývá, že se jako nejvhodnější sorbent pro extrakci DEHP z vody jeví magneticky modifikovaný sorbent CPP 39 s výtěžností 96,2 %, nicméně i ostatní magneticky modifikované sorbenty vykazují výtěžnosti DEHP okolo 90%. Další výhodou magnetického sorbentu CPP 39 jsou vhodné kratší časy sorpce a eluce v porovnání s ostatními testovanými sorbenty a jeho srovnatelná extrakční výtěžnost již čtvrté opakované eluce s pětkrát opakovanou (obr. 4).

4. ZÁVĚR

Vzhledem k širokému použití DEHP v průmyslu je tato látka velmi častým kontaminantem životního prostředí. Extrakce magnetickou tuhou fází se ukázala je vhodná, jednoduchá a levná extrakční metoda pro prekoncentraci DEHP z vody. Byla provedena magnetická modifikace čtyř uhlíkových sorbentů a vyzkoušena jejich extrakční účinnost z modelového vzorku vody. Z těchto čtyř sorbentů projevil nejlepší extrakční vlastnosti magneticky modifikovaný sorbent CPP 39 s výtěžností DEHP 96,2 %.

LITERATURA

1. G. Latini: *Clinica Chimica Acta* **361** (2005) 20
2. N. Kayali, F. G. Tamayo, M. Polo-Díez: *Talanta* **69** (2006) 1095
3. M. Polo, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela: *J. Chromatogr. A* **1072** (2005) 63
4. L. Bartolomé, E. Cortazar, J. C. Raposo, A. Usobiaga, O. Zuloaga: *J. Chromatogr. A* **1068** (2005) 229
5. G. Prokúpková, K. Holadová, J. Poustka, J. Hajšlová: *Analytica Chimica Acta* **457** (2002) 211
6. A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull, R. M. Marcé: *J. Chromatogr. A* **922** (2001) 377
7. E. Cortazar, O. Zuloaga, J. Sanz, J. C. Raposo, N. Etxebarria, L. A. Fernández: *J. Chromatogr. A* **978** (2002) 165
8. A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull, R. M. Marcé: *J. Chromatogr. A* **872** (2000) 191
9. S. Jonsson, H. Borén: *J. Chromatogr. A* **963** (2002) 393

10. M. Kandelová, K. Komárek, M. Elcnerová, M. Šafaříková, I. Šafařík: Monitorování cizorodých látek životního prostředí IX 3. – 5.4. 2007 Mladkov
11. M. Šafaříková, I. Šafařík: Eur. Cells and Mater. **3:2** (2002) 192
12. J.S. Fritz, P.J. Dumont, L.W. Schmidt: J. Chromatogr. A **691** (1995) 133
13. M. Šafaříková, I. Šafařík: Chem. Listy **89** (1995) 280
14. M. Yamaura, R. L. Camilloa, L. C. Sampaio, M. A. Macedoc, M. Nakamurad, H. E. Tomad: J. Magn. Magn. Mater. **279** (2004) 201
15. M. P. Ennis, G. B. Wisdom: Appl. Biochem. Biotechnol. **30** (1991) 155
16. I. Šafařík, M. Šafaříková, V. Buřičová: Collect. Czech. Chem. Commun. **60** (1995) 1448
17. H. Yavuz, A. Denizli, H. Güngöres, M. Šafaříková, I. Šafařík: Sep. Purif. Technol. **52** (2006) 253
18. M. Patzak, P. Dostálek, R. V. Fogarty, I. Šafařík, J. M. Tobin: Biotechnol. Tech. **11** (1997) 483
19. M. Šafaříková, L. Ptáčková, I. Kibriková, I. Šafařík: Chemosphere **59** (2005) 831
20. I. Šafařík, K. Nymburská, M. Šafaříková: J. Chem. Tech. Biotechnol. **69** (1997) 1
21. I. Šafařík, M. Šafaříková: Wat. Res. **36** (2002) 196
22. I. Šafařík, M. Šafaříková, N. Vrtochová: Collect. Czech. Chem. Commun. **60** (1995) 34
23. I. Šafařík, M. Šafaříková, F. Weyda, E. Mosiniewicz-Szablewska, A. Slawska-Waniewska: J. Magn. Magn. Mater. **293** (2005) 371
24. M. Šafaříková, I. Kibriková, L. Ptáčková, T. Hubka, K. Komárek, I. Šafařík: J. Magn. Magn. Mater. **293** (2005) 377
25. T. Hubka, M. Kandelová, K. Komárek, M. Šafaříková, I. Šafařík: Chem. listy **100** (2006) 711
26. M. Šafaříková, P. Luňáčková, K. Komárek, T. Hubka, I. Šafařík: J. Magn. Magn. Mater. **311** (2007) 405
27. K. Komárek, M. Šafaříková, I. Šafařík, M. Kandelová: Chem. listy **100** (2006) 71
28. K. Komárek, M. Šafaříková, M. Kandelová, I. Šafařík: ChemZi **1** (2005) 267
29. M. Šafaříková, I. Šafařík: J. Magn. Magn. Mater. **194** (1999) 108

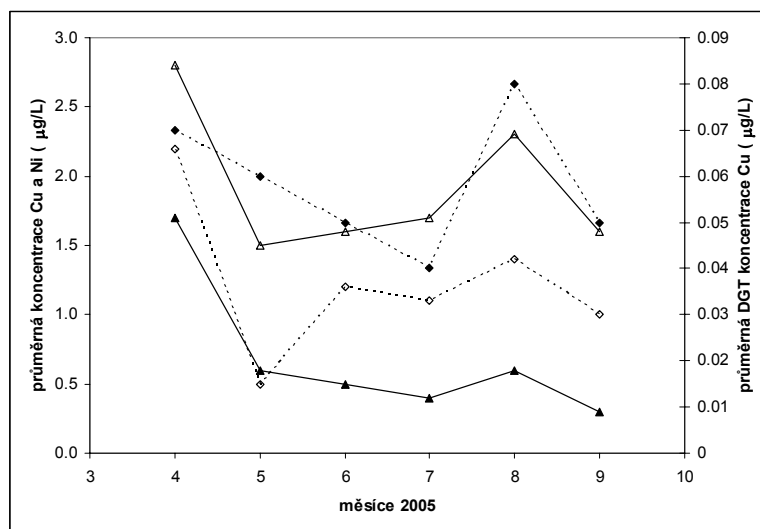
SEKCE POSTEROVÁ

POUŽITÍ TECHNIKY DIFUZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU K MONITOROVÁNÍ KVALITY POVRCHOVÝCH VOD

Pavel Diviš

*Vysoké Učení technické v Brně, Fakulta Chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí,
Purkyňova 118, Brno 61200
divis@fch.vutbr.cz*

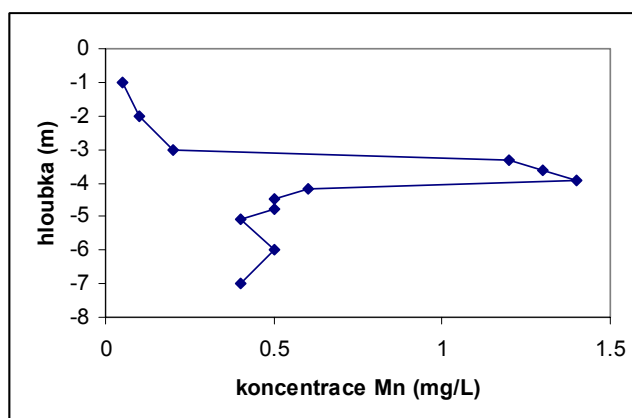
Technika difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT) představuje relativně nový přístup k vzorkování vod, při kterém jsou obcházeny problémy kontaminace vzorku spojené s odběrem vzorku, filtrací a uložením vzorku. Kromě výhody měření *in situ* nabízí tato technika možnosti monitoringu stratifikace vod, sledování změn složení vod při přechodu redoxních rozhraní, možnosti speciálního měření (obr.1 a 2) [1] a využít ji lze i při různých ekotoxikologických studiích, neboť technika DGT měří koncentraci kineticky labilních forem kovů která lépe vypovídá o toxicitě vůči vodním organismům [2,3].



Obrázek 1:

Průměrná celková rozpuštěná (otevřené symboly) a DGT (plné symboly) koncentrace niklu (plná čára) a mědi (prerušovaná čára) v řece Svitavě za období duben-září 2005.
Relativní směrodatná odchylka stanovení = 20%.

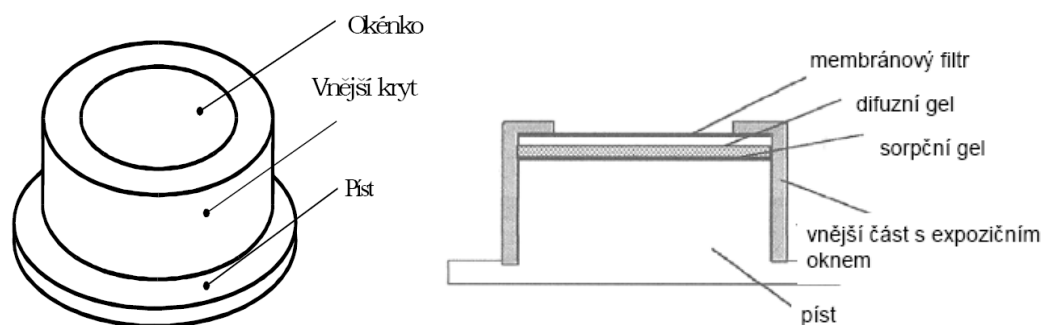
Komentář k obrázku: Měď a nikl se v řece Svitavě (Brno-Obřany) vyskytují v různých formách. Zatímco nikl se nachází z větší části v rozpuštěných a kineticky labilních formách, měď je pevně vázána rozpuštěnými organickými lákami.



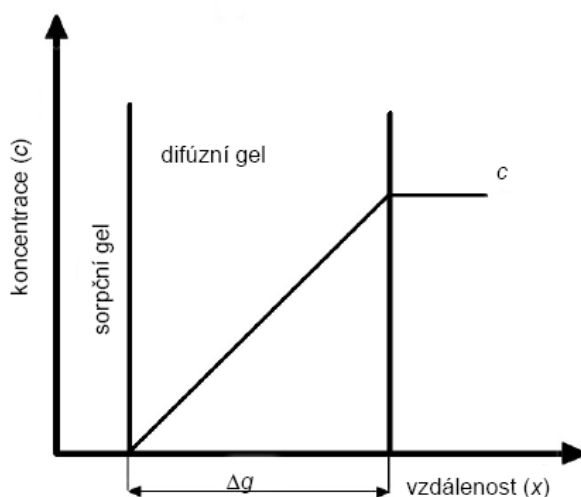
Obrázek 2:

Koncentrační profil manganu v Hopkins River (Austrálie), data s laskavým svolením převzata z [4].

Princip techniky DGT (obr.3 a 4) spočívá v difúzi rozpuštěných forem kovů přes vrstvu difúzního (nejčastěji polyakrylamidového) gelu a v zachytu těchto forem na iontoměnič (Chelex-100) zafixovaném v druhé vrstvě tzv. sorpčního gelu (rovněž polyakrylamid). Za předpokladu, že koncentrace kovů na povrchu sorpčního gelu je nulová, vzniká v difúzním gelu difúzní gradient, který je hnací silou pro další vzorkování. Je-li známa tloušťka difúzního gelu (g), plocha difúze (A), difúzní koeficient stanovovaného kovu (D) a čas expozice (t), je možné pro výpočet koncentrace kovů v měřeném roztoku použít Fickův první zákon difúze ve tvaru $J = D \cdot c/g = M/A \cdot t$. Z tohoto vztahu úpravou lze následně získat rovnici $c = M \cdot g/A \cdot t \cdot D$. Množství stanovovaného kovu (M) akumulovaného v iontoměnič lze měřit přímo některými speciálními technikami, nebo běžně dostupnými spektroskopickými technikami po eluci kovu z iontoměniče kyselinou dusičnou [5,6].



Obrázek 3:
Schéma DGT vzorkovací jednotky.



Obrázek 4:
Princip techniky difúzního gradientu v tenkém filmu

LITERATURA:

1. Diviš P. et al.: Chem. Listy 99, p.640 (2005)
2. Tusseau-Vuillemin M.H. et al.: Environ. Toxicol. Chem. 23, p. 2154 (2004)
3. Diviš P. et al.: Anal. Bioanal. Chem 387, p.2239 (2007)
4. Denney S. et al: Sci. Total Environ. 239, p.71 (1999)
5. Warnken K.W. et al.: Anal Chem 76, p.6077 (2004)
6. Zhang H., Davison W.: Anal Chem 67, p.3391 (1995)

STANOVENÍ POLYBROMOVANÝCH DIFENYLÉTERŮ VE VODNÍCH BEZOBRATLÝCH

Martin Ferenčík

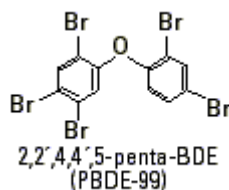
*Povodí Labe, státní podnik, Víta Nejedlého 951, 500 03 Hradec Králové, tel. 495 088 762
ferencik@pla.cz*

ÚVOD

Polybromované difenylétery (PBDE) patří do skupiny zpomalovačů hoření (Flame Retardants), které se přidávají v procentových hmotnostních obsazích do spotřební elektroniky (televizory, počítače), textilií jako koberců, čalounění, kabeláže elektrických vodičů, balicí a izolační materiály, atd.

Tyto látky, podobně jako polychlorované bifenyly (PCB), mají perzistentní a bioakumulační vlastnosti a pravděpodobně neurotoxické vlastnosti a negativně ovlivňují vývoj mozku a páteře v nitroděložním vývoji a ovlivňují činnost hormonů štítné žlázy s ovlivněním vývoje mozku a schopnosti učit se. [1]. Nejvíce, z 50 procent, jsou používány dekabrom difenyléter a tetrabrombifenol A, celosvětově v desítkách tisíc tun (v roce 2001 56100 tun deka-BDE, 7500 tun penta-BDE, 3790 tun okta-BDE) [2]. Pentabromované difenylétery jsou nejtoxičtější, a proto byly zakázány v Kalifornii, Evropské unii a jiných státech. V jisté studii Kalifornské univerzity v Berkley bylo zjištěno, že několik běžných půdních bakterií je schopno rozkládat relativně neškodný deka-BDE na mnohem toxičtější penta-BDE a tetra-BDE [1].

Vzhledem k perzistenci a lipofilnosti PBDE dochází k bioakumulaci a biomagifikaci těchto látek v životním prostředí. Nedávné výzkumy provedené ve Švédsku prokázaly, že v letech 1972 až 1997 téměř šedesátinásobně vzrostla koncentrace PBDE v mateřském mléce (z 0,07 na 4,0 ng/g tuku) [1]. Jiná studie provedená ve Spojených státech amerických predikuje, že koncentrace PBDE v mateřském mléce žen v USA se zdvojnásobí každé dva až pět let [3]. Zatímco ve vodě jsou jejich koncentrace pod mezí stanovitelnosti (10 ng/l), ve vzorcích vodních bezobratlých již jsou měřitelné koncentrace v jednotkách až desítkách µg/kg sušiny.



Stanovením vybraných polybromovaných difenyléterů v sedimentech a odpadních kalech pomocí GC/MS se zabývá norma ISO 22032. Také výrobci GC/MS systémů uvádějí aplikace na stanovení PBDE, např. [2].

Odbor vodohospodářských laboratoří státního podniku Povodí Labe se již léta zabývá sledováním chlorovaných pesticidů a PCB ve vodách, sedimentech, plaveninách a vzorcích bioty. Proto, když Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ) vznesl požadavek na sledování PBDE ve vzorcích bioty, vyzkoušeli jsme tuto metodu pro stanovení fyzikálně-chemicky podobných PBDE. Zatímco příprava vzorků zůstala stejná, pro analytické měření jsme použili novou metodu založenou na separaci pomocí kapilární plynové chromatografie a hmotnostní detekci (GC/MS).

PŘÍPRAVA VZORKU

Vzorek nasbíraných vodních bezobratlých je očištěn od nečistot (zrníčka písku, rostlin, apod.) a zhomogenizován vysokootáčkovým nožem Ultra-Turax, IKA a vysušen ve vymrazovacím zařízení Christ. Vysušené vzorky byly pomlety v zirkon-oxidových mlécích nádobkách v mlécím zařízení Retsch MM200. K extrakci je použito optimálně 1 g vysušeného vzorku. Po přidání vnitřních standardů ¹³C PBDE se extrahuje směsí rozpouštědel hexan-aceton (v:v, 1:1) dvakrát 20 ml v ultrazvukové lázni Bandelin DK 514 BP při maximálním výkonu 2x450 W po dobu dvakrát dvacet minut. Extrakty se přefiltrují, zakonzentrují a převedou do dichlormethanu na cca 3 ml. Tento extrakt je přečištěn pomocí gelové chromatografie na zařízení DeltaChrom SCS 200 Sample Clean-up Systém firmy Watrex Praha. Mobilní fáze dichlormethan pro HPLC (Merck) o průtoku 3,3 ml/min. Použitá kolona Watrex PAH Prep 250x16mm, 10 µm Styren-divinylbenzenový kopolymer. Sbírá se frakce 9,4-11,9 min obsahující PCB, OCP, PBDE. Čištěním se odstraní převážná část tuku. Dočištění se provádí na kolonkách obsahujících vrstvu síranu sodného, florisilu a silikagel s koncentrovanou kyselinou sírovou. Eluát je zakonzentrován pod proudem dusíku na cca 200-500 µl.

MĚŘENÍ POMOCÍ GC/MS

Měření se provádí na přístroji GC/MS od firmy Agilent (6890+5973N) v módu elektronové ionizace (EI) a režimu vybraných iontů (SIM). Použitá kapilární kolona DB-5MS+DG 30 m, 0,25 mm I.D., 0,25 µm film stacionární fáze s 5m předkolonou.

Teplota splitless nástřiku 300 °C, tlakový puls 200 kPa, 0,5min, poté konstantní průtok 0,9 ml/min. Teplota pece 70 °C, 2 min, 40 °C/min, 150 °C, 0 min, 4 °C/min, 280 °C, 0 min, 20 °C/min, 320 °C, 7 min. Teplota iontového zdroje 300 °C, teplota kvadrupolu 150 °C.

Vybrané kongenery PBDE měřeny v režimu vybraných iontů:

	m/z
2,4,4'-TriBDE (BDE-28)	405,8 407,8
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE-47)	483,7 485,7
¹³ C ₁₂ -BDE-47	495,7 497,7
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE-100)	563,6 565,6
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE-99)	563,6 565,6
¹³ C ₁₂ -BDE-99	575,6 577,6
2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE-154)	481,7 483,7
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE-153)	481,7 483,7
¹³ C ₁₂ -BDE-153	495,7 497,7

Standards látek od AccuStandard, BDE-LMS, 10 µg/ml v isooktanu, vnitřní standardy od Wellington Laboratories, MBDE-MXA, 5 µg/ml v nonanu.

ZÁVĚR

Kalibrace byla lineární v rozsahu 1 pg/µl – 1ng/µl. Mez stanovitelnosti byla 1-2 µg/kg, nejistota stanovení zjištěná celým postupem 20-30 %.

Tato metoda je vhodná pro stanovení vybraných kongenerů BDE v komplexních vzorcích (sedimenty, kaly, biotické vzorky a podobně. EI mód je sice méně citlivý než chemická ionizace (CI), ale je více selektivní. Použití izotopicky značených standardů velice zpřesňuje celé stanovení. Pro stanovení dekabromdifenylyléteru je kvůli rozkladu zvolit kratší kolonu a snížit teplotu nástřiku na 270 °C.

Nálezy v reálných vzorcích byly od hodnot méně než 2 µg/kg až desítky µg/kg sušiny. Výsledky budou presentovány na posteru.

POUŽITÁ LITERATURA:

1. www.osel.cz heslo PBDE
2. Tu Chuanhong, Prest F. H.: Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Polymeric Materials Using the 6890 GC/5973N inert MSD with Elektron Impact Ionization, 2005 Agilent Technologies, PN 5989-2850EN. www.agilent.com/chem
3. Science News, 8. prosince 2001, vol. 160, No. 22

METÓDY STANOVENIA CELKOVÉHO DUSÍKA VO VODÁCH

Daniela Lenártová, Jana Tkáčová, Angelika Kassai,

NRL-VÚVH Bratislava

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava I, Slovenská republika
Lenartova@vuvh.sk

1. ÚVOD

Obsah celkového dusíka vo vode je daný sumou koncentrácií dusíka obsiahnutého vo všetkých anorganických (NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- a NO_3^-) a organických zlúčeninách, ktoré sa v nej nachádzajú. Stanovenie jeho hodnoty je dôležité pri zisťovaní látkovej dusíkovej bilancie povrchových vôd a biologických čistiarenských zariadení odpadových vôd.

Cieľom práce bolo porovnať vybrané metódy stanovenia celkového dusíka N_{celk} z hľadiska účinnosti a postihnúť rôznych foriem organicky viazaného dusíka na sérii štandardov organických dusíkatých látok vybraných podľa rôzneho stupňa náročnosti mineralizácie. Taktiež odskúšať a porovnať všetky dostupné metódy stanovenia N_{celk} na reálnych vzorkách odpadovej vody.

2. NORMY PRE STANOVENIE CELKOVÉHO DUSÍKA

V aktuálnom zozname STN a OTN vo vodnom hospodárstve sa nachádzajú tieto normy (platný ku 1.4.2007):

- STN EN 25663. Stanovenie dusíka podľa Kjeldahla. Metóda po mineralizácii so selénom. [1]
- STN EN ISO 11905-1. Stanovenie dusíka. Časť 1: Metóda oxidačnej mineralizácie peroxodisíranom. [3]
- STN EN 12260. Stanovenie dusíka. Stanovenie viazaného dusíka (TNb) po oxidácii na oxidy dusíka. [4]

Z tohto zoznamu bola vyradené normy STN

- 83 0540, časť 13. Stanovenie organického a celkového dusíka [5],
 - časť 13a Stanovenie organického dusíka odmernou destilačnou metódou po mineralizácii (*dalej popisovaná ako Kjeldahlova metóda so zmesou Se + Hg*)
 - časť 13b Stanovenie celkového dusíka odmernou destilačnou metódou po redukcii (*dalej popisovaná ako metóda s fluoroglucinolom*)
- STN ISO 10048. Stanovenie dusíka. Katalytická mineralizácia po redukcii Devardovou zliatinou. [2]. Norma bola vyradená zo zoznamu STN v máji 2006.

Kjeldahlova metóda - STN EN 25663

Kjeldahlovou metódou sa vedľa organického dusíka N_{org} stanovuje aj amoniakálny dusík. Pre súčet týchto dvoch zložiek sa zaužíval termín „Kjeldahlov dusík“. Pre stanovenie celkového dusíka touto metódou je potrebné paralelne vo vzorke stanoviť dusičnanový a dusitanový dusík.

Dusíkaté zlúčeniny sa prevedú na síran amónny mineralizáciou vzorky s kyselinou sírovou s vysokou koncentráciou síranu draselného, ktorý zvyšuje bod varu zmesi. Prítomný selén pôsobí ako katalyzátor. Amoniak sa zo síranu amónneho uvoľní pridaním zásady a vydestiluje sa do absorpčného roztoku. Amónne ióny sa v destiláte stanovia titráciou odmerným roztokom kyseliny chlorovodíkovej alebo spektrofotometricky indofenolovou metódou (STN ISO 7150-1).

Oxidačná mineralizácia s peroxodisíranom - STN EN ISO 11905-1

Amoniak, dusitany a mnohé organické zlúčeniny obsahujúce dusík nachádzajúce sa vo vzorke sa oxidujú na dusičnany peroxodisíranom v pufrovanom alkalickom systéme varom v uzatvorenej nádobe pri zvýšenom tlaku. Na kvantitatívnu analýzu vzniknutých dusičnanov sa používajú viaceré metódy. Ako referenčnú metódu norma popisuje CFA metódu s redukciou dusičnanov na dusitany pomeďným kadmim. V norme v prílohe C sú uvedené alternatívne metódy stanovenia dusičnanov v mineralizovanom roztoku:

- CFA metóda s redukciou dusičnanov na dusitany hydrazínom,
- manuálna verzia kontinuálnej prietokovej metódy uvedenej v referenčnej metóde s podobnými chemikáliami a reakciami,
- metóda iónovej kvapalinovej chromatografie,
- priama spektrofotometrická metóda meraním absorbie UV žiarenia.

Chemiluminiscenčná metóda - STN EN 12260

Podstatou stanovenia celkového dusíka je oxidácia vzorky spaľovaním v kyslíkovej atmosfére pri teplote vyššej ako 700 °C na oxidy dusíka. Kvantifikácia koncentrácie N_{celk} sa prevádza chemiluminiscenčnou metódou po reakcii s ozónom.

Stanovenie celkového dusíka touto metódou bolo pre účely úlohy uskutočňované v laboratóriách SVP š.p. OZ Povodia Dunaja v Bratislave, nakoľko na našom pracovisku sa v tom čase nenachádzal prístroj na zavedenie tejto metódy.

Katalytická mineralizácia po redukcii devardovou zliatinou - STN ISO 10048

Kyslíkaté zlúčeniny dusíka sa Devardovou zliatinou (zmes hliníka, medi a zinku) zredukujú na amónne ióny. Po odparení takmer do sucha sa všetky dusíkaté zlúčeniny prevedú na síran amónny za prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej obsahujúcej vysokú koncentráciu síranu draselného (zvyšuje teplotu varu zmesi) a za prítomnosti medi pôsobiacej ako katalyzátor. Po pridaní hydroxidu sa zo zmesi vydestiluje amoniak. Amoniak sa v destiláte stanoví titračne štandardným odmerným roztokom kyseliny chlorovodíkovej alebo spektrofotometricky indofenolovou metódou (STN ISO 7150-1).

Kjeldahlova metóda so zmesou Hg+Se - STN 83 0540, časť 13a

Stanovením dusíka podľa Kjeldahla sa stanoví suma organického dusíka N_{org} a amoniakálneho dusíka. Pre stanovenie celkového dusíka touto metódou je potrebné paralelne vo vzorke stanoviť dusičnanový a dusitanový dusík.

Organické dusíkaté zlúčeniny sa prevedú na síran amónny mineralizáciou vzorky kyselinou sírovou s vysokou koncentráciou síranu draselného, ktorý zvyšuje teplotu varu zmesi a za prítomnosti selénu a ortuti, ktoré pôsobia ako katalyzátor. Amoniak sa zo síranu amónneho uvoľní pridaním zásady. Vydestiluje sa do roztoku kyseliny boritej s indikátorom. Amónne ióny sa v destiláte stanovia titráciou odmerným roztokom kyseliny.

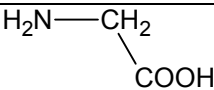
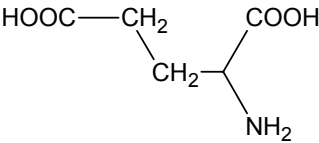
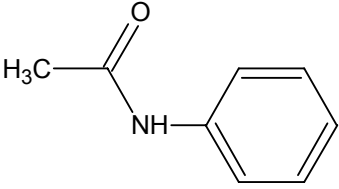
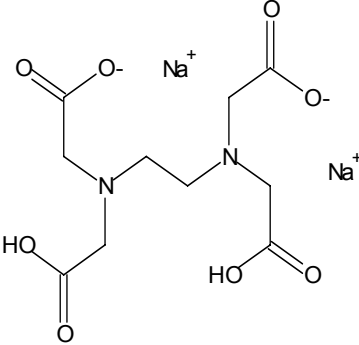
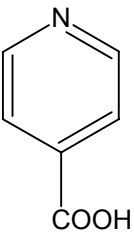
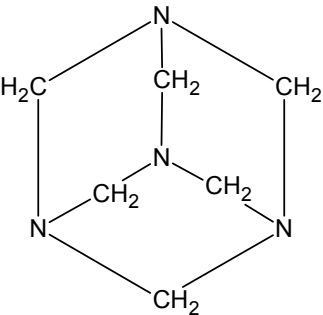
Metóda s fluoroglucinolom - STN 83 0540, časť 13b

Dusitany a dusičnany prítomné vo vzorke reagujú s fluoroglucinolom v prostredí kyseliny sírovej a vznikajúce nitrozozlúčeniny sa redukujú zinkom na príslušné aminoderiváty. Tieto sa spolu s ostatnými dusíkatými látkami mineralizujú na amoniak. Amoniak sa po zalkalizovaní vzorky oddestiluje a stanoví titračne.

3. EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY

Vybrané metódy stanovenia celkového dusíka N_{celk} sme porovnali z hľadiska účinnosti a postihnúť rôznych foriem organicky viazaného dusíka na sérii štandardov organických dusíkatých látok vybraných podľa rôzneho stupňa náročnosti mineralizácie. Tieto organické látky ako aj ich sumárne a štruktúrne vzorce týchto látok sú uvedené v tabuľke č. 1. Z každej z týchto organických dusíkatých zlúčenín (tab. č.1) bol pripravený štandardný roztok s koncentráciou 50 mg/l N_{celk} . Výsledky stanovení obsahu N_{celk} v roztokoch vybraných štandardných dusíkatých látok a získané výťažnosti sú zhrnuté v tabuľke č. 2.

Tabuľka č.1. Vybrané organické dusíkaté látky

<i>názov</i>	<i>sumárny vzorec</i>	<i>štruktúrny vzorec</i>	<i>triviálny názov</i>
kyselina aminooctová	$C_3H_5NO_2$		glycín
kyselina 2-aminoglutarová	$C_5H_9NO_4$		kyselina L-glutámová
N-fenylacetamid	C_8H_9NO		acetanilid
dvojsodná soľ kyseliny etyléndiamín tetraoctovej	$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$		chelátón 3
kyselina 4-pyridín karboxylová	$C_6H_5NO_2$		kyselina izonikotínová
hexametylén tetraamín	$C_6H_{12}N_4$		urotropín

Tabuľka č.2 Porovnanie stanovenia N_{celk} v štandardných roztokoch vybraných dusíkatých látok a výtlačnosti stanovení N_{celk}

STDEV – odhad smerodajnej odchýlky

metóda	s Devardovou zliatinou	s peroxidisíranom UV detekcia	s fluoro-glucinolom	Kjeldahl Hg + Se	Kjeldahl Se	chemiluminiscenčná
	výtlačnosť štandardu 50 mg/l N _{celk} %					
<i>glycín</i>	98,5	100,1	93,5	98,9	95,2	99,6
STDEV	0,81	0,46	2,44	1,53	0,69	5,81
<i>k. L-glutámová</i>	98,8	100,1	95,5	94,8	95,7	97,9
STDEV	0,35	1,29	2,32	0,00	1,15	2,62
<i>chelátón 3</i>	95,7	100,3	94,7	96,0	96,2	106,9
STDEV	1,17	2,10	1,40	0,53	0,69	2,53
<i>acetanilid</i>	96,9	98,2	96,3	96,7	100,1	108,3
STDEV	1,51	0,46	0,31	0,76	0,42	2,04
<i>k. izonikotínová</i>	98,4	99,6	95,7	7,2	68,1	108,8
STDEV	0,35	1,02	1,17	0,53	1,91	3,10
<i>urotropín</i>	97,9	76,9	99,0	98,1	99,3	98,1
STDEV	0,23	0,08	0,00	0,42	1,15	2,35

Na porovnanie zavedených metód stanovenia celkového dusíka v odpadových vodách bola šiestimi rôznymi metódami analyzovaná séria odpadových vôd z rôznych zdrojov. Vzorky č. 1 – 4 boli komunálne odpadové vody, vzorky č. 5 bola priemyselná odpadová voda a vzorky č. 6, 7, 8, 9 a 10 boli odpadové vody z výtoku rôznych čistiarní odpadových vôd.

Tabuľka č.3 Porovnanie rôznych metód stanovenia celkového dusíka vo vzorkách odpadových vôd

STDEV – odhad smerodajnej odchýlky; CVR – variačný koeficient reprodukovateľnosti pre všetky uvedené metódy stanovenia N_{celk}.

Metóda stanovenia N _{celk}	Vzorka č.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Stanovená koncentrácia N _{celk} (mg/l)									
s Devardovou zliatinou	31,7	39,8	23,6	45,2	42,5	26,3	28,6	10,2	10,9	45,6
s peroxidisíranom, UV detekcia	30,8	39,9	23,5	45,5	43,1	25,8	28,2	8,4	10,6	45,3
s fluoroglucinolom	32,2	41,7	23,2	45,6	42,2	26,0	27,8	9,1	10,0	41,3
Kjeldahl Hg + Se	29,5	41,2	25,4	48,7	42,0	24,9	28,3	8,7	10,0	41,7
Kjeldahl Se	32,9	41,3	25,3	48,3	42,0	24,9	27,8	8,5	10,0	41,7
chemiluminiscenčná	24,9	32,0	24,9	45,9	44,6	22,0	28,0	8,6	12,6	52,6
priemer	30,3	39,3	24,3	46,5	42,7	25,0	28,1	8,9	10,7	44,7
STDEV	2,90	3,69	1,01	1,54	1,02	1,58	0,33	0,68	1,01	4,33
C _{V R} (%)	9,6	9,4	4,1	3,3	2,4	6,3	1,2	7,6	9,5	9,7

4. ZÁVER

Pri porovnaní metód stanovenia N_{celk} na štandardoch vybraných dusíkatých zlúčenín sa výťažnosti u 92 % stanovení pohybovali od 94 do 109 %. Nižšia výťažnosť (77 %) bola dosiahnutá pri urotropíne, kde bol N_{celk} stanovený metódou s peroxodisíranom. Táto metóda nepostačuje na rozklad zložitejších organických zlúčenín, a preto je vhodná pre stanovenie málo znečistených odpadových a povrchových vôd. Taktiež pri Kjeldahlovej metóde so Se bola pre kyselinu izonikotínovú dosiahnutá 68 % výťažnosť a pri Kjeldahlovej metóde so zmesou Hg-Se iba 7 %. Napriek tomu, túto metódu podľa neplatnej STN používajú na stanovenie N_{celk} viaceré vodohospodárske laboratória. Na stanovenie N_{org} doporučujeme nahradiť túto metódu Kjeldahlovou metódou so Se, nakoľko je účinnejšia a používa menej toxické chemikálie.

Z porovnania výsledkov stanovenia N_{celk} rôznymi metódami pre jednotlivé odpadové vody je zrejmé, že všetky metódy dávali takmer zhodné výsledky. Žiadna z metód neposkytovala oproti ostatným metódam nižšie alebo vyššie výsledky N_{celk} . Variačný koeficient reprodukovateľnosti (C_{VR}) sa pre jednotlivé vzorky pohyboval od 1,2 – 9,7 %, teda nepresiahol 10 %, čo je pri stanovení toho istého ukazovateľa šiestimi rôznymi metódami dobrá zhoda výsledkov.

LITERATÚRA

- [1] STN EN 25663. Kvalita vody. Stanovenie dusíka podľa Kjeldahla. Metóda po mineralizácii so selénom. 1996.
- [2] STN ISO 10048. Kvalita vody. Stanovenie dusíka. Katalytická mineralizácia po redukcii Devardovou zliatinou. 1998.
- [3] STN EN ISO 11905-1. 2000: Kvalita vody. Stanovenie dusíka. Časť 1: Metóda oxidačnej mineralizácie peroxodisíranom. 2000.
- [4] STN EN 12260. Kvalita vody. Stanovenie dusíka. Stanovenie viazaného dusíka (TNb) po oxidácii na oxidy dusíka. 2004.
- [5] STN 83 0540, časť 13. Fyzikálno chemický rozbor odpadových vôd. Stanovenie organického a celkového dusíka. 1984

STANOVENÍ CHSK_{Cr} ORGANICKÝCH SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍCH HALOGEN

Jan Manda, Vladimír Sýkora, Libor Vundrle

Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

1. ÚVOD

Metoda stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem draselným (CHSK_{Cr}) patří mezi významná analytická stanovení ve vodohospodářské praxi. Její zrod lze datovat již od roku 1926, kdy Adeney a Dawson tuto metodu poprvé publikovali [1]. Dalším důležitým krokem bylo zavedení použití katalytických účinků stříbrných iontů na stupeň oxidace v práci Muerse [2] a zejména v publikacích Moora a kol. [3,4,5] v padesátých letech minulého století nabylo stanovení CHSK_{Cr} podoby, v jaké ji známe dnes. Dočkala se mnoha modifikací, mezi které hlavně patří zavedení tzv. „semimikrometody“ [6] s využitím spektrofotometrické koncovky popsané v [7]. V ČR a SR se tato „semimikrometoda“ nejvíce rozšířila díky práci Hejzlara a kol. [8]. V současné době je tato metoda v ČR normalizována v TNV [9]. Přes nesporné výhody této metody však její použití je ovlivněno rušivými vlivy a to hlavně halogenů. Otázkou eliminace vlivu chloridů se již zabýval „vynálezce“ této metody [1] a uspokojivě tento problém vyřešil Dobbs a Williams přidavkem síranu rtuťnatého [10]. Rušivé vlivy dalších halogenů tj. fluoru, bromu a jodu v literatuře posány nejsou. Výjimkou jsou práce Belkina a kol. [11] ze začátku 90. let, který se věnoval rušivému vlivu bromidů. Z jeho výsledků vyplývá, že přidavek síranu rtuťnatého neeliminuje s dostatečnou účinností vliv bromidů. Tuto skutečnost je třeba mít na zřeteli v případě některých průmyslových odpadních vod. Název další práce Belkina a kol. [12] vzbuzuje sice určité naděje, ale opět se týká pouze rušivého vlivu bromidů. Ve „Standardních metodách“ [13] o rušivém vlivu bromidů a jodidů je zmínka, že snižují účinnost katalytického působení stříbrných iontů a že za silných podmínek mineralizace dochází k jejich oxidaci na elementární formu. O chování fluoru za podmínek stanovení CHSK_{Cr} se tato publikace nezmiňuje. Studium všech halogenů tj. fluoru, chloru, jodu a bromu se následně zabýval Sýkora a kol. [14]. Ve své práci potvrdili, že rušivý vliv bromidů není plně eliminován přidavkem síranu rtuťnatého. K rozdílným závěrům dospěli u fluoru a jodu. Zatímco fluoridy se za podmínek stanovení CHSK_{Cr} neoxidují a nemají tak rušivý vliv při stanovení, tak jodidy se mohou oxidovat až na jodičnany a zvyšovat tak hodnotu CHSK_{Cr}. Pokud je známa koncentrace jodidů, lze použít korekci. Vzhledem k tomu, že práce Sýkory a kol. popisuje pouze vliv halogenu v anorganické formě na stanovení CHSK_{Cr}, přistoupili jsme ke studiu vlivu halogenu, obsaženého v molekule organické látky, na stanovení CHSK_{Cr}.

V současné době se výzkum této metody zabývá spíše omezením použití síranu rtuťnatého (z ekologických důvodů) pro eliminaci chloridů [15]. O vážnosti situace se síranem rtuťnatým se zmiňuje i publikace [16], ve které autoři tvrdí o pravděpodobném zákazu použití rtuti ve stanovení CHSK_{Cr}, v roce 2000 ve Švédsku.

Vzhledem k tomu, že práce Sýkory a kol. popisuje pouze vliv halogenu v anorganické formě na stanovení CHSK_{Cr}, přistoupili jsme ke studiu vlivu halogenu, obsaženého v molekule organické látky. Hlavním předmětem experimentu byla studie stupně oxidace dané organické látky, případně odhad produktu oxidace halogenu obsaženého v organické látce za podmínek CHSK_{Cr}.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K experimentů byly vybrány halogenidy kvartérních amoniových solí běžně komerčně dostupné v čistotě p.a. od firem Sigma-Aldrich nebo Merck. Všechny chemikálie čistoty p.a. Přehled testovaných látek je uveden tabulce 1. U všech látek jsou uvedeny následující informace: vzorec, jejich zkratka pro jednodušší orientaci a teoretické spotřeby kyslíku vypočtené pro případ oxidace na (a) – halogenid, (b) – halogen, (c) – halogeničnan.

Tabulka 1 Přehled testovaných látek

Název	Vzorec	Označení	TSK(a) g/g	TSK(b) g/g	TSK(c) g/g
Tetramethylammonium fluorid tetrahydrát	$(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4MA-F	1,162	1,259	-
Tetramethylammonium chlorid	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	4MA-Cl	1,752	1,825	2,190
Tetramethylammonium bromid	$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	4MA-Br	1,246	1,298	1,558
Tetramethylammonium jodid	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	4MA-I	0,955	0,995	1,194
Tetraethylammonium bromid	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	4EA-Br	1,827	1,865	2,055
Tetrapropylammonium bromid	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	4PA-Br	2,163	2,193	2,343
Tetrabutylammonium fluorid trihydrát	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4BA-F	2,434	2,459	-
Tetrabutylammonium chlorid	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$	4BA-Cl	2,763	2,792	2,936
Tetrabutylammonium bromid	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	4BA-Br	2,382	2,407	2,531
Tetrabutylammonium jodid	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	4BA-I	2,079	2,101	2,209
Tetrahexylammonium chlorid	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NCl}$	4HA-Cl	2,953	2,973	3,078

Pro experimenty byly připraveny zásobní roztoky o přesné koncentraci dané látky a z těchto roztoků ředěním připravena řada pracovních roztoků se zvyšující se koncentrací dané organické látky. Koncentrace jednotlivých řad byla volena podle specifické hodnoty TSK dané organické látky za předpokladu oxidace na příslušný halogenid tak, aby byl pokryt rozsah stanovení CHSK_{Cr} semimikrometodou tj. 100 mg/l až 900 mg/l. Stanovení CHSK_{Cr} výše popsaných roztoků byla provedena klasickou „semimikrometodou“ [8] ve zkumavkách.

Ve všech zásobních roztocích byl pro ověření koncentrace dané organické látky stanoven celkový organický uhlík (TOC) na analyzátoru Shimadzu TOC-5000A. Výsledky byly přepočteny na specifické hodnoty a jsou uvedeny v tabulce 2. Výťažnost se pohybovala mezi 99 až 105 %.

Tabulka 2 Ověření koncentrace připravovaných roztoků

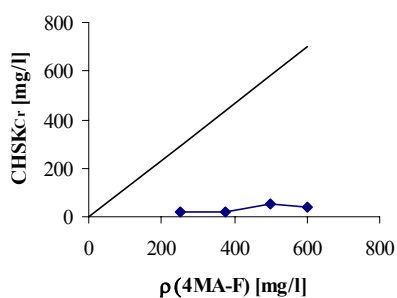
Název	Vzorec	Označení	TOC _{sp} g/g	TOC g/g
Tetramethylammonium fluorid tetrahydrát	$(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4MA-F	0,291	0,288
Tetramethylammonium chlorid	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	4MA-Cl	0,438	0,445
Tetramethylammonium bromid	$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	4MA-Br	0,312	0,330
Tetramethylammonium jodid	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	4MA-I	0,239	0,239
Tetraethylammonium bromid	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	4EA-Br	0,457	0,486
Tetrapropylammonium bromid	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$	4PA-Br	0,541	0,563
Tetrabutylammonium fluorid trihydrát	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4BA-F	0,601	0,633
Tetrabutylammonium chlorid	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$	4BA-Cl	0,691	0,729
Tetrabutylammonium bromid	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	4BA-Br	0,596	0,617
Tetrabutylammonium jodid	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	4BA-I	0,520	0,542
Tetrahexylammonium chlorid	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NCl}$	4HA-Cl	0,738	0,761

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

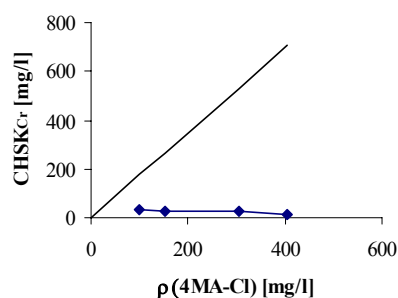
Výsledky pokusů jsou graficky znázorněny na obrázcích 1 až 11.

Křivka s označením A znázorňuje naměřené hodnoty CHSK_{Cr} připraveným roztoků dané organické látky. Plnou čarou (B) je pro přehlednost znázorněna pouze TSK roztoků v případě oxidace halogenu na halogenid, což však v některých případech nemusí přesně platit. Z výsledků je patrné, že u některých látek nedochází k prakticky žádné oxidaci za podmínek stanovení CHSK_{Cr} . Tetramethylammonium fluorid a tetramethylammonium chlorid se neoxidují prakticky vůbec. K částečné oxidaci dochází u tetramethylammonium bromidu, tetraethylammonium bromidu a tetramethylammonium jodidu. U těchto látek je však vzhledem k poznatkům práce [14] podezření na částečnou oxidaci bromidu na elementární brom, resp. jodidu až na jodičnan. Úplná oxidace probíhá u látek, které mají ve své molekule navázány alkyly s počtem uhlíků 3 a vyšším.

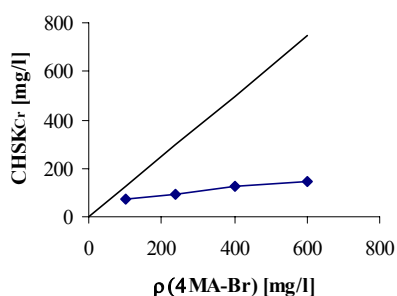
V další fázi jsme se pokusili u látek, které se úplně oxidují, odhadnout produkt oxidace halogenidu za podmínek stanovení CHSK_{Cr} . Rozdíly mezi hodnotami TSK vypočtených pro různé produkty oxidace (viz. tabulka 1) jsou však tak malé, že leží v intervalu nejistoty analytického stanovení CHSK_{Cr} , což znemožňuje odhad provést.



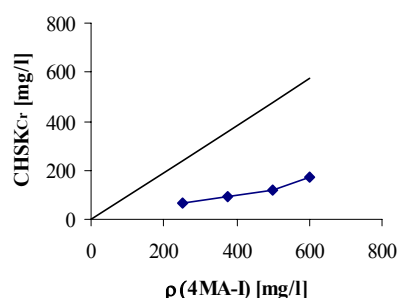
Obr.1



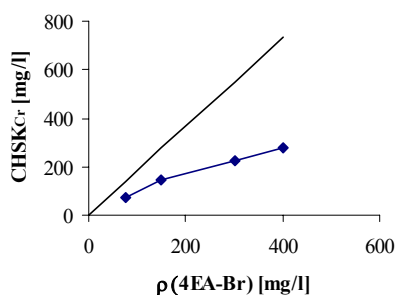
Obr.2



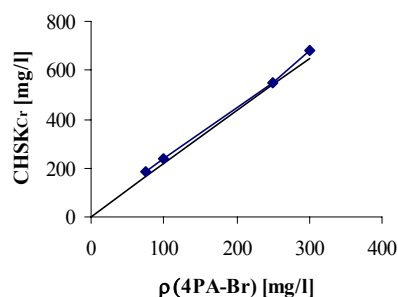
Obr.3



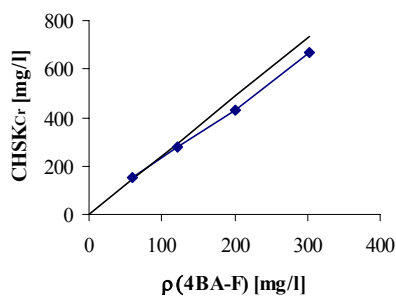
Obr.4



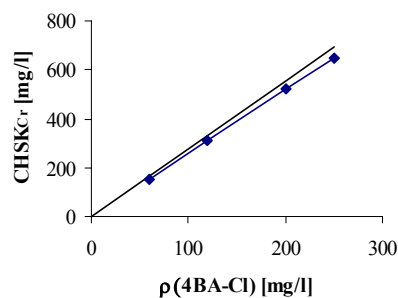
Obr.5



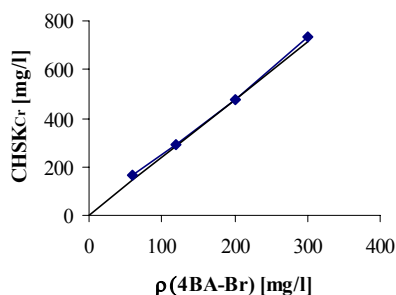
Obr.6



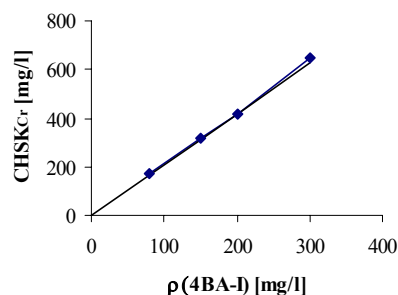
Obr.7



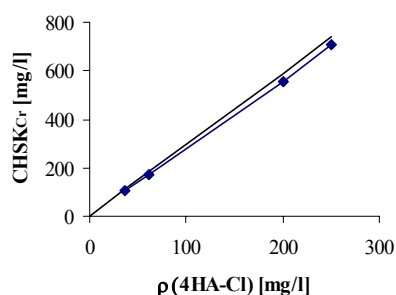
Obr.8



Obr.9



Obr.10



Obr.11

4. ZÁVĚRY

Byly stanoveny hodnoty $CHSK_{Cr}$ řady roztoků organických látek obsahujících ve své molekule halogen. Na základě naměřených hodnot $CHSK_{Cr}$ lze učinit tyto závěry:

- bylo zjištěno, že nedochází k úplné oxidaci látek se stejnými krátkými alkylovými řetězci (1 až 2 uhlíky);
- bylo zjištěno, že látky s navázanými stejnými alkylovými řetězci o počtu uhlíků 3 a vyšším se plně oxidují;
- zatím nelze určit, jaká forma je produktem oxidace halogenidu v případě úplné oxidace testované látky.

POZNÁMKA

Vypracováno v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR č. MSM 6046137308.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ADENEY, W.E. – DAWSON, B.B.: The estimation of organic matter in water by means of potassium bichromate and sulphuric acid, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 18, 199-202 (1926).
- [2] MUERS, M.M.: The biological purification of whey solutions, J.Soc. Chem. Ind. 55, 71T-77T (1936).

-
- [3] MOOR, W.A. – KRONER, R.C. – RUCHHOFT, C.C.: Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed, *Anal. Chem.* 21, 953-957 (1949).
- [4] MOOR, W.A. - LUDZACK, F.J. – RUCHHOFT, C.C.: Determination of oxygen-consumed values of organic wastes, *Anal. Chem.* 23, 1297-1300 (1951).
- [5] MOOR, W.A. – WALKER, W.W.: Determination of low chemical oxygen demands of surface waters by dichromate oxidation, *Anal. Chem.* 28, 164-167 (1956).
- [6] JIRKA, A.M. – CARTER, M.J.: Micro semi-automated analysis of surface and wastewaters or chemical oxygen demand, *Anal. Chem.* 47, 1397-1402 (1975).
- [7] GAUDY, A.F. – RAMANATHAN, M.: A colorimetric method for determining oxygen demand, *JWCPF* 36, 1479-1487 (1964).
- [8] HEJZLAR, J. – CHUDOKA, P. – CHUDOKA, J.: Příspěvek ke stanovení CHSK dichromanovou mikrometodou, *Sborník Hydrochémie* '82, 129-144 (1982).
- [9] TNV 75 7520 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK_{Cr}). Mze ČR a MŽP ČR, (07.1998).
- [10] DOBBS, R.A. – WILLIAMS, R.T.: Elimination of chloride interference on the chemical oxygen demand test, *Anal. Chem.* 35, 1064-1067 (1992).
- [11] BELKIN, S. – BRENNER, A. – ABELIOVICH, A.: Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand – I. bromides are unneutralizable by mercuric sulphate complexation, *Water Res.* 26, 1577-1581 (1992).
- [12] BELKIN, S. – BRENNER, A. – ABELIOVICH, A.: Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand – II. organic carbon to halogen ratios determine halogen interference, *Water Res.* 26, 1583-1588 (1992).
- [13] Standard methods for the examination of water and wastewater. 5220 Chemical oxygen demand (COD). 20. vyd., Amer. Publ. Health Assoc., Washington 1998.
- [14] SÝKORA, V. – MAZÁČ, M. – TYMICHOVÁ, L.: Stanovení CHSK_{Cr} vs. halogenidy.
- [15] VAIDA, B. – WATSON, S.W., - COLDRION, S.J. – PORTER, M.D.: Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents, *Anal. Chim. Acta* 357, 167-175 (1997).
- [16] MORISON, G.M.: Chemical oxygen demand (dichromate value) and the Swedish ban on mercury, opportunities and pitfalls, *Vatten* 54, 265-267 (1998).
-

FOSFORESCENČNÍ STANOVENÍ URANU VE VODÁCH - RYCHLÁ, CITLIVÁ A EKONOMICKY DOSTUPNÁ METODA.

Tomáš Černohorský, Regina Podhorská, Richard Kosák

RMI s.r.o. Lázně Bohdaneč, Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč, sale@rmi.cz

Stanovení uranu se stává velmi aktuální otázkou. Vzhledem k tomu, že toxicita iontů uranu je vyšší než například toxicita iontů olova je zcela logický zájem o zavedení stanovení uranu do běžné analýzy pitných vod. To se projevuje jednak v novém doporučení hlavního hygienika, ale zejména v nově připravované evropské legislativě a nových doporučeních WHO. Pro stanovení uranu se nejčastěji používají následující tři metody – analýza s využitím ICP MS spektrometru (prakticky ideální metoda, využívá ale velmi drahou techniku, která není dostupná všem laboratořím), spektrofotometrické stanovení (časově náročná metoda, nedosahuje dostatečných detekčních limitů a zejména selektivity při analýze nízkých koncentrací, zejména u vzorků s problematickou maticí) a fosforescenční metoda (metoda je dostatečně citlivá i selektivní a využívá cenově dostupnou přístrojovou techniku).

PRINCIP METODY

Metoda stanovení je založena na měření intenzity emitovaného fosforescenčního záření uranových iontů ($\lambda=530$ nm) při jeho excitaci UV zářením. Pro zesílení fosforescence se do roztoku přidává křemičitan sodný (pH=8-10) – dochází k povrchově zesílené fosforescenci na povrchu gelu kyseliny křemičité. Pro odstranění rušivých vlivů způsobených rychlou fluorescencí doprovodných složek matrice se využívá odečet fosforescenčního signálu v přesně definovaném časovém úseku po excitačním pulzu xenonové výbojky (časově rozlišená fosforescence). Případné zhašení fosforescence je možné eliminovat naředěním vzorku. Přestože metoda je velmi odolná proti rušícím vlivům matrice, je v některých případech (komplikované odpadní vody, důlní odpadní vody) možné zaznamenat zbytkový vliv matrice, který je možné eliminovat použitím metody standardního přidavku.

Použité zařízení: Luminiscenční analyzátor Fluorat 02-2M (výrobce Lumex, Rusko). Analyzátor může pracovat v následujících režimech: Měření absorbance, fluorescence, fosforescence a chemiluminiscence.

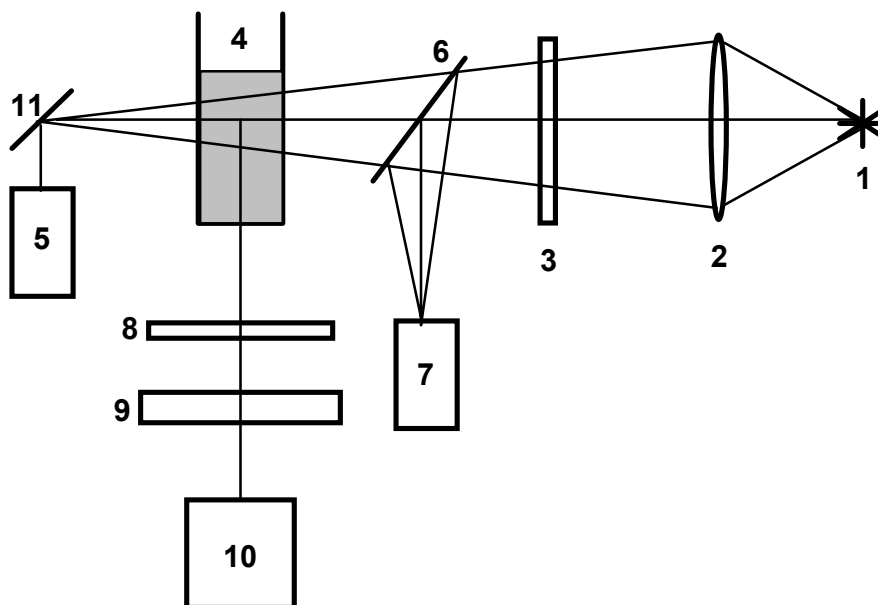


Schéma analyzátoru

Optické schéma: 1 – zdroj záření – Pulzní Xenonová výbojka, 2 – fokusační optika, 3 – excitační hranový interferenční filtr, 6 – polopropustné zrcadlo, 7 – detektor referenčního kanálu, 4 – měrná kyveta, 11 – modulátor fotometrického kanálu (měření absorbance), 5 – polovodičový fotometrický detektor, 8 – emisní hranový interferenční filtr, 9 – mechanická clona chránící fotonásobič, 10 – tříděný end-window fotonásobič Hamamatsu.

Optickou dráhu paprsku v zařízení lze schématicky rozdělit do tří kanálů:

Transmisní - fotometrický kanál (1)

Referenční kanál (2)

Luminiscenční kanál (3)

Pro měření fosforescence se využívají dva kanály – referenční a luminiscenční.

V referenčním (**srovnávacím**) **kanále** prochází záření z xenonové výbojky (1) skrz fokusační optiku (2) a výměnný přesný hranový interferenční filtr (3). Malá část záření je následně odražen polopropustným zrcadlem - děličem paprsků (6) do detektoru referenčního kanálu (7). Elektrický signál z tohoto detektoru je nazýván srovnávacím signálem a slouží ke korekci nestability pulzů výbojky a spouští pulzní elektronický obvod, který zaznamenává a zpracovává signály.

Luminiscenční kanál. Záření z xenonové výbojky pracující v pulzním módu (1) prochází skrz fokusační optiku (2), výměnný přesný hranový interferenční filtr (3) vymezující měřenou oblast spektra, dělič paprsku (6), křemennou kyvetu se vzorkem (4). Záření z xenonové výbojky dopadající na vzorek v kyvetě excituje luminiscenční záření ve vzorku. V luminiscenčním kanále dále prochází záření skrz výměnný přesný hranový interferenční filtr (8), který vymezuje měřenou oblast emisního spektra a následně vstupuje do detektoru (10) zaznamenávajícího luminiscenci. Jako detektor je použit velmi kvalitní fotonásobič firmy Hamamatsu.

ODBĚR A PŘÍPRAVA VZORKU

Odběr vzorků vody byl prováděn do vzorkovnic z PE nebo fluoroplastu, které jsou nejprve propláchnuty odebranou vodou. Objem odebraného vzorku vody by měl být minimálně 25 ml. Odebraný vzorek je nutno zakonzervovat přidávkou koncentrované kyseliny dusičné v množství 7 ml na 1 l vzorku vody. Alikvotní podíl odebraného vzorku vody se v případě potřeby (přítomnost částic) přefiltruje přes filtrační papír s modrou páskou nebo se částice odstraní centrifugováním. Vzorek vody se následně okyselí koncentrovanou kyselinou dusičnou do koncentrace 0,1 mol/l (tj. 7 ml kyseliny na 1 l vzorku vody).

POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

- 65 % kyselina dusičná HNO_3 , podvarově připravená
- Destilovaná voda (Milli Q)
- Amorfní oxid křemičitý SiO_2 (Lumex, Rusko)
- Hydroxid sodný NaOH, p. a. (Lachema)
- standard U, 1g/l (SCP SCIENCE, Kanada)

PODMÍNKY MĚŘENÍ

Režim měření: FOSFORESCENCE

Strobe delay: 300 μs

Strobe duration: 400 μs

Sensitivity: možno měnit mezi HIGH, MEDIUM a LOW (viz. dále)

Ref. Chan: ON

Abs. Chan: ON

Excitační kanál: interferenční filtr č. 1

Emisní (záznamový) kanál: interferenční filtr č. 8

Kalibrace analyzátoru.

Byly sestaveny kalibrační křivky pro první dva stupně citlivosti a vyhodnoceny jejich charakteristiky. Detekční limit (DL) byl určen jako koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky nejnižšího standardu v kalibraci. Mez stanovení pak jako desetinásobek směrodatné odchylky. Rozsah koncentrací byl volen tak, aby pokrýval jak požadavky na analýzu pitných a povrchových vod, tak i požadavky na analýzu kontaminovaných vod (například kontaminované důlní vody).

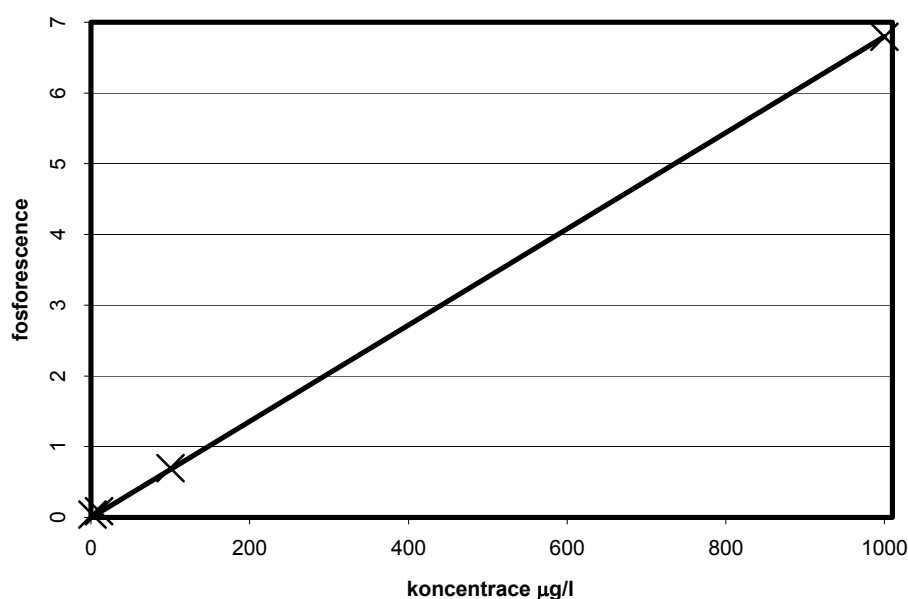
CITLIVOST: HIGH**Kalibrační křivka**

Koncentrace [µg/l]	Odezva	RSD (%) n=5
0	0,0130	1,37
2	0,0411	1,48
10	0,0897	2,00
100	0,6953	2,09
1000	6,796	1,39
2000	příliš koncentrovaný roztok-zředit	-

Citlivost: 1,37 µg/l

DL: 0,027 µg/l

Mez stanovení: 0,089 µg/l

Kalibrační závislost**Kalibrační křivka uranu (Sensitivity: HIGH)**

Tento režim je velmi citlivý a hlavním problémem je variabilita slepého pokusu. Během testování se prokázalo, že je nezbytné používat jednak kvalitní reagenty, ale zejména důsledně dbát na vícenásobný proplach veškerého použitého nádobí a důslednou separaci nádobí používaného pro různé koncentrační úrovně. V případě, že se použije nádobí (ale například i měrná kyveta) pro měření koncentrací na úrovni jednotek nebo desetin mg.l^{-1} , je pak velmi obtížné a zdlouhavé vymytí na úroveň umožňující reprodukovatelné stanovení koncentrací na hladině tisíců mg.l^{-1} a nižších. Z dlouhodobého hlediska se ukázal další problém, který významně ovlivnil dosažené DL, byla to variabilita slepého pokusu daná kvalitou jednotlivých šarží SiO_2 .

CITLIVOST: MEDIUM**Kalibrační křivka**

Koncentrace [$\mu\text{g/l}$]	Odezva	RSD (%) n=5
0	0,0005	< 1,5 *
2	0,0014	< 1,5 *
10	0,0027	1,67
100	0,0208	0,71
1000	0,1999	0,72
2000	0,3935	0,32

< 1,5 * naměřené hodnoty se na čtvrtém desetinném místě nemění

Citlivost: 1,29 $\mu\text{g/l}$

DL: < 0,5 $\mu\text{g/l}$

Mez stanovení: 0,089 $\mu\text{g/l}$

ANALÝZA REÁLNÝCH VZORKŮ VODY

Byly analyzovány jak vzorky pitných vod, tak povrchových a říčních vod i vzorky technologických odpadních vod z procesu čištění důlních vod. Protože nebyl k dispozici vhodný referenční materiál, byl vliv matrice vzorku ověřován metodou standardního přídavku – návratnost. Ani v případě zasolených technologických vod se nepodařilo prokázat vliv matrice. Byl měřen vzorek technologické vody se signálem odpovídajícím slepému pokusu, ke kterému byly přidány přesně definované přídavky standardu v širokém rozsahu koncentrací, návratnost je shrnuta v následující tabulce.

Skutečná koncentrace [$\mu\text{g/l}$]	Změřená koncentrace [$\mu\text{g/l}$]
2	2,188
200	195,8
2000	2014,2

ZÁVĚR

Navržená metoda je vhodná pro použití v rutinních laboratořích, vlastní analýza je rychlá a nenáročná na obsluhu a může být použita pro všechny typy vod. Dosahované detekční limity splňují i požadavky připravovaných limitů WHO (10 $\mu\text{g.l}^{-1}$).

VYUŽITÍ TECHNIKY HPLC ICP-MS PRO STANOVENÍ FOREM ANORGANICKÝCH PRVKŮ

Pavel Šubrt, Jaroslava Fejfušová, Eva Hrdličková

ZÚ Ústí n.L.

Měření pouze celkového obsahu daného prvku ve vzorcích složek životního prostředí či biologického materiálu často vede k značným omylům při hodnocení toxicity nebo biologických účinků zkoumaných vzorků. Je to způsobeno tím, že jednotlivé formy daného prvku ve vzorku se mohou významně lišit. K nejznámějším typickým příkladům patří zejména rtuť, arzén, chrom, olovo, selén či cín, které se běžně vyskytují v celé řadě organických i anorganických sloučenin. Ty pak mají zcela jiný vliv na ekosystém.

K jednomu z nejznámějších prvků patří Cr, u něhož je důležitý oxidační stupeň. Cr^{III} je relativně netoxický a je významným nutričním mikroelementem, zatímco Cr^{VI} je klasifikován jako karcinogen. Přesto je hojně využíván v průmyslu plastů, barviv či v metalurgii. Legislativně je ve všech zemích EU jeho obsah limitován a kontrolován.

Jiným příkladem může být arzén, který je hojně rozšířeným prvkem vyskytujícím se ve více než 200 speciích. Jednotlivé formy arzenu (specie) – mají výrazně odlišnou toxicitu, mobilitu a biovariabilitu. Obecně je známá vysoká toxicita As^V a relativně netoxické vlastnosti organických forem arzenu. Základní přehled je uveden v následující tabulce.

Forma	LD50 (mg/kg)
As ³⁺	15 – 42
As ⁵⁺	20 200
MMA	700 - 1800
DMA	1200 - 2600
As-Ch	6500
As-B	≥ 10 000

Praktické použití analytické techniky, umožňující stanovení jednotlivých forem arzenu, pomohlo nedávno dokázat, že Napoleon Bonaparte byl otráven soustavným podáváním As^V

(www.speciation.net/Public/News/2007/07/29/2958.html)

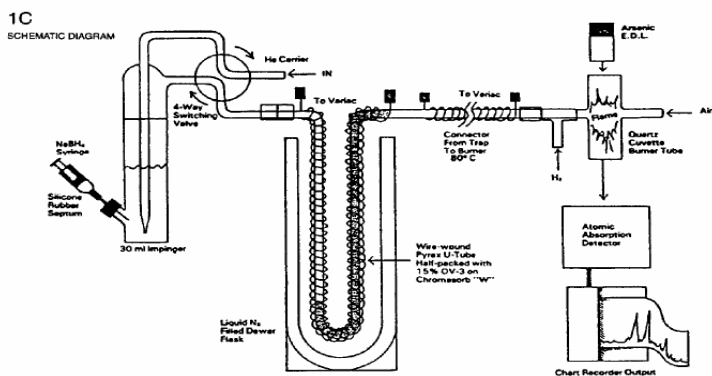
Dominantními formami arzenu v přírodních vodách jsou As^{III} a As^V. Přítomnost DMA a MMA byla zjištěna na hladině nižší než 6 µg/l pouze u vod ze zemědělských oblastí (As herbicidy)

NEJČASTĚJI POUŽÍVANÉ TECHNIKY

Cr – spektrometrie na dělených vzorcích

As – několik postupů, například US EPA 1632A, požívající AAS

- Standardní metoda – generování hydridů
- Pouze pro As-anorg., MMA a DMA
- Falešně pozitivní výsledky; významné interference Fe



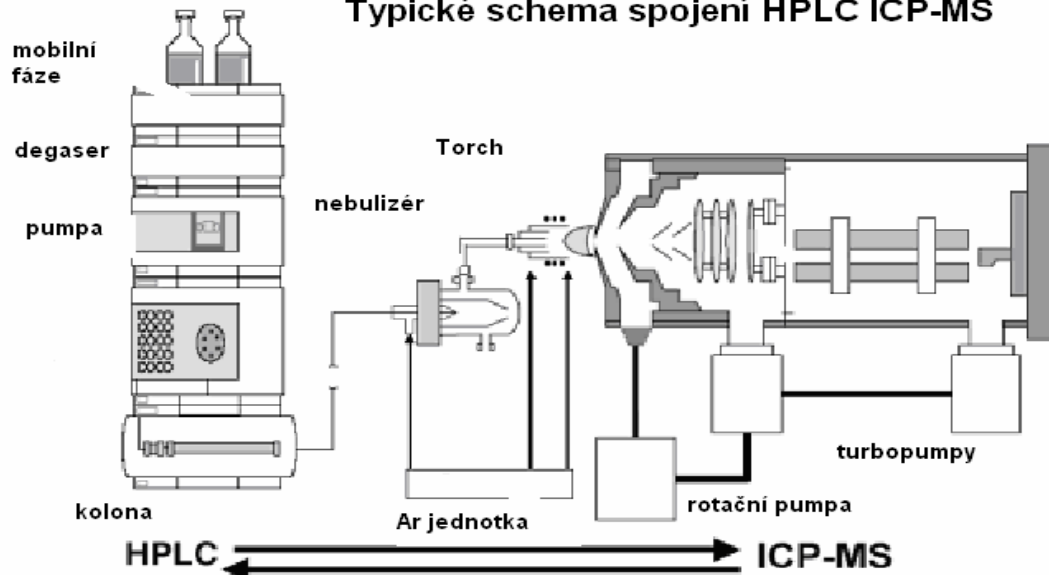
- Generování arsinů
- Záchyt na OV-3/Chromosorb W
- Tepelná desorpce (As anorg., MMA a DMA)
- V alikvótu s Tris pufrem - As^{3+}
- As^{5+} výpočtem

Schema uspořádání aparatury pro speciaci As technikou AAS (podle USEPA 1632A)

TECHNIKA ICP-MS

Tato velice účinná analytická technika se vyznačuje vysokou selektivitou a vynikající citlivostí. Ve spojení s vhodnou separační technikou je pro svoje přednosti nejčastěji používanou analytickou metodou pro stanovení a kvantifikaci specií anorganických prvků.

Typické schema spojení HPLC ICP-MS



NAŠE ZKUŠENOSTI

ICP MS je v naší laboratoři využívána pro stanovení prvků již řadu let s vynikajícími zkušenostmi. Současné požadavky na speciaci prvků nás vedly k ověření této metody v našich podmínkách

INSTRUMENTACE PRO STANOVENÍ FOREM As, Cr a Sb VE VODÁCH

HPLC systém:

- Isokratická pumpa Laboratorní přístroje, ČR
- Dávkovací ventil Rheodyne, 20ul smyčka
- Spojovací kapiláry PEEK
- Kolona: Hamilton PRP-X100

ICP MS detekční systém:

ICP-MS Spektrometr X series, VG Thermo Electron corp.

- PlasmaLab software
- Meinhard nebulizer
- Peltier mlžná komora
- PlasmaScreen Plus screened torch option

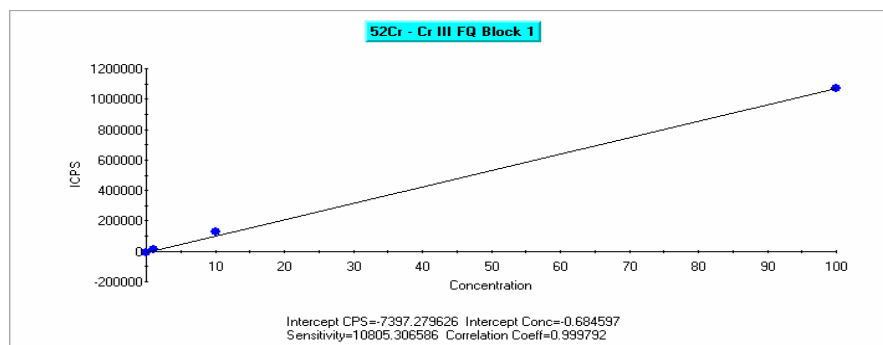
STANOVENÍ Cr^{III} a Cr^{VI} V PITNÉ VODĚ

Analytické podmínky dělení:

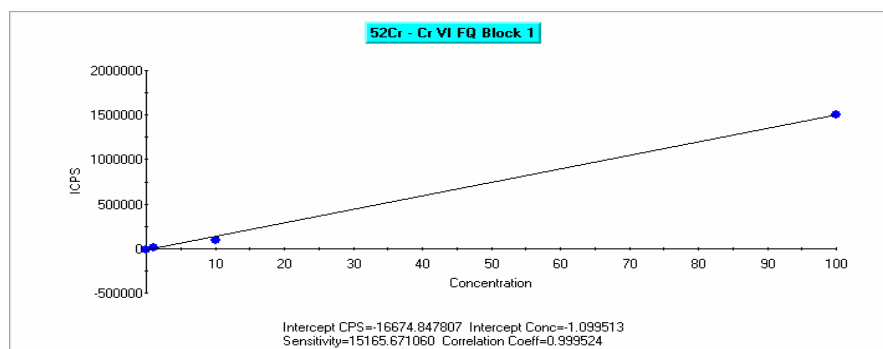
- Mobilní fáze: 60mM NH_4NO_3
- Průtok: 1 ml/min
- Objem vzorku: 20 μl
- Stabilizace Cr^{III} pomocí EDTA

Kvantifikace vzorků je prováděna s použitím externí kalibrace: 1-10-100 $\mu\text{g/l}$, v následujících grafech jsou uvedeny kalibrační závislosti.

Kalibrační závislosti



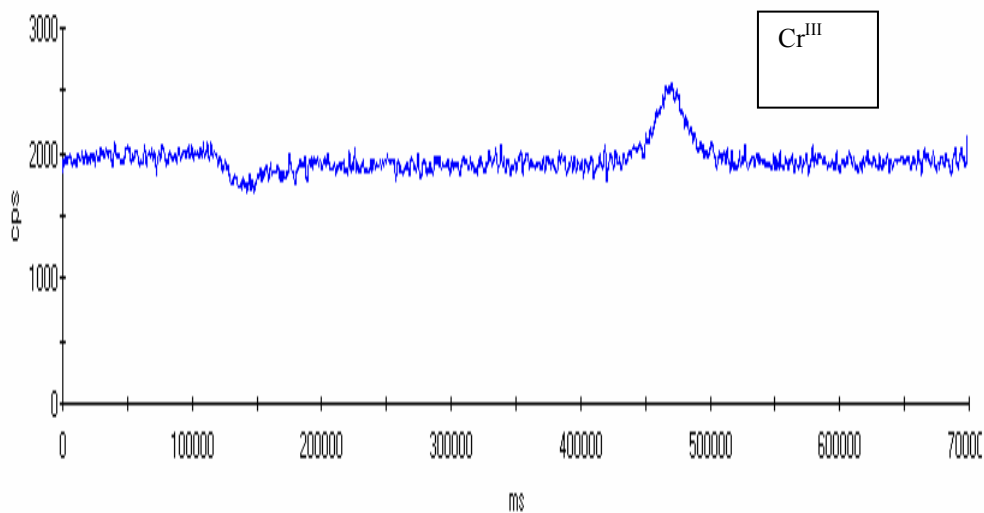
Cr^{III}



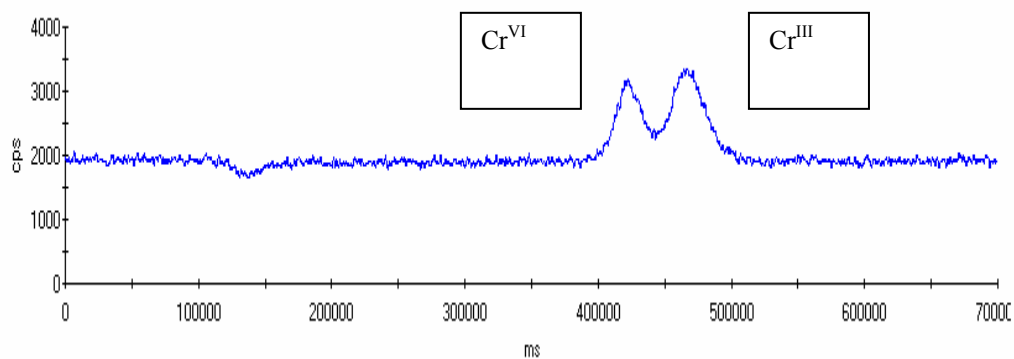
Cr^{VI}

PRAKTICKÝ PŘÍKLAD STANOVENÍ FOREM Cr V REÁLNÉM VZORKU

Voda MPZ ASLAB



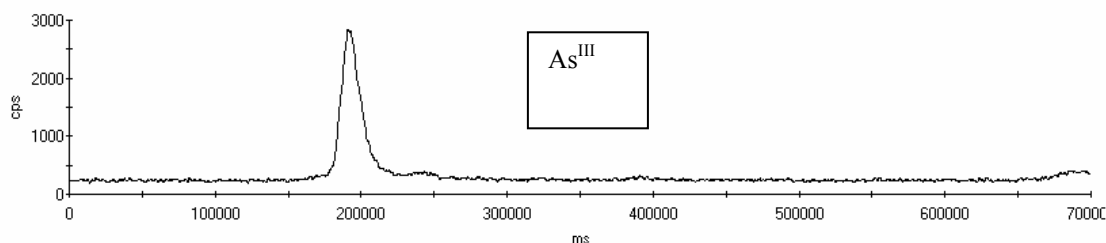
Jak je z dalšího obrázku patrné, je chrom přítomný ve vzorku ASLAB ve stavu III

Voda MPZ ASLAB se standardním přídatkem 10 µg/l Cr^{VI}

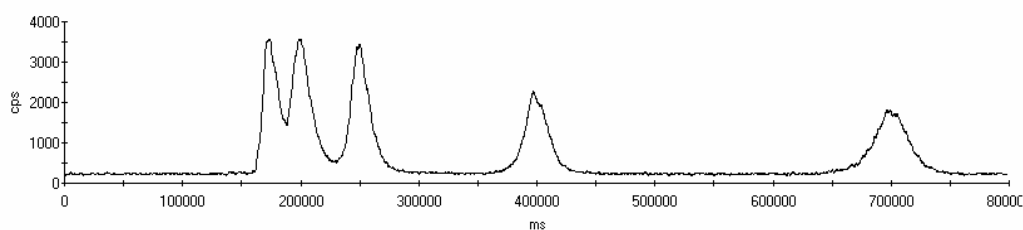
Stanovení forem As v termálních vodách

Analytické podmínky dělení:

- Mobilní fáze: 10mM NH_4NO_3 , 10mM $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$, pH 9,4
- Průtok: 1 ml/min
- Objem vzorku: 20 µl

Záznam stanovení forem As v přírodní termální vodě

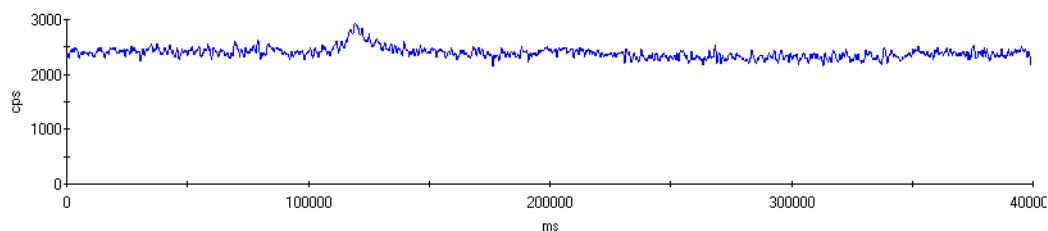
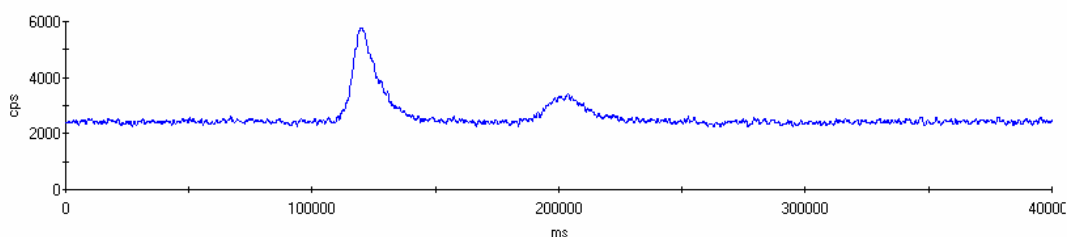
Celkový profil základních pěti forem arzenu je patrný z následujícího obrázku kalibračního roztoku.

Kalibrační roztok 126 $\mu\text{g/l}$ As^{III} a 119 $\mu\text{g/l}$ As^{V} 

(Pořadí As specií: Arzénobetain, arzén III, dimetylarzén, monometylarzén a arzén V).

Stanovení Sb^{III} a Sb^{V} v balených vodách

- Analytické podmínky dělení :
- Mobilní fáze: 20mM EDTA, 2 mM kyselina ftalová
- Průtok: 1 ml/min
- Objem vzorku: 20 μl

Vzorek „Dobrá voda“**„Dobrá voda“ se standardním přídatkem 5 $\mu\text{g/l}$ Sb^{III} a Sb^{V}** 

Pořadí: Sb^{V} , Sb^{III}

ZÁVĚR

Spojení HPLC s ICP-MS se i podmínkách naší laboratoře ukázalo jako prakticky použitelné a přínosné pro speciaci anorganických prvků

Pro ověření dalších výkonnostních parametrů metody bude nezbytné zajistit vhodné certifikované referenční materiály.

REJSTŘÍK AUTORŮ

B

Bednarčík P.	159
Bindzar J.	129, 141
Břízová E.	109

Č

Čapková A.	33
Černohorský T.	85, 195

D

Diviš P.	179
Ducháčová I.	151

E

Elcnerová M.	165, 171
-------------------	----------

F

Fejfušová J.	199
Ferenčík M.	11, 151, 159, 181
Fremrová L.	23, 29, 33

H

Hájek P.	11
Havelková L.	171
Hrdličková E.	199
Husáková L.	85
Hušková R.	111

Ch

Chladová V.	103
Chmelová M.	117
Chovancová (roz. Zimová) B.	71
Chromá L.	141

J

Jágllová V.	5
Jankovská M.	125
Jedličková K.	151

K

Kabátová J.	111
Kábrt L.	109
Kandelová M.	165, 171
Kassai A.	59, 183
Klokočníková E.	109
Kohutová J.	117
Koller J.	129, 141
Kollerová L.	141
Komárek K.	151, 159, 165, 171
Kořínek P.	43

Kosák R.	195
Krejčová A.	85
Krýsl S.	103
Křesáková E.	103
Kujalová H.	71

L

Lenártová D.	59, 183
Lexa J.	103

M

Manda J.	189
Marečková L.	129
Medek J.	11
Mejstříková L.	95

N

Nižnanská A.	43
-------------------	----

O

Opatrná L.	165
Outratová L.	79

P

Pitter P.	67
Podhorská R.	195

S

Schováňková J.	159
Smrčková Š.	141
Sýkora V.	71, 189

Š

Šafařík I.	165, 171
Šafaříková M.	165, 171
Šigut P.	117
Šubrt P.	199
Šuster L.	49, 59

T

Tesař J.	135
Tkáčová J.	49, 59, 183
Tomešová H.	79

V

Vavrušková L.	119
Vilímec J.	89
Vundrle L.	189

Z

Zelený L.	37
----------------	----

INZERCE



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**



**ÚSTAV TECHNOLOGIE
VODY A PROSTŘEDÍ**

Ústav technologie vody a prostředí na VŠCHT Praha patří k předním vysokoškolským pracovištím v oboru technologie vody, vodního hospodářství obcí i průmyslu a ochrany vod nejen v České republice, ale i v Evropské unii. Vědeckovýzkumná činnost ústavu je již od jeho založení zaměřena na problematiku:

- anaerobního čištění odpadních vod,
- aerobního čištění odpadních vod,
- průmyslových odpadních vod,
- hydrobiologie a mikrobiologie,
- úpravy vody,
- hydrochemie a analytiky vody.

Kromě výuky zajišťujeme poradenství a kursy v těchto oblastech:

- čištění městských i průmyslových odpadních vod,
- biologická rozložitelnost organických látek,
- zpracování kalů,
- mikrobiologické hodnocení vod a kalů,
- analytika vody,
- úprava pitných a užitkových vod.

www.vscht.cz/tvp

C S l a b s p o l . s r o .



**Držitel OSVĚDČENÍ O AKREDITACI č. 445/2006
pro organizátora programů zkoušení způsobilosti č. 7003**

Hlavní obor činnosti:

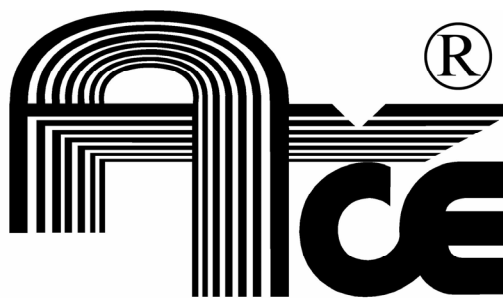
- Zkoušení způsobilosti enviromentálních laboratoří včetně odběrů vzorků
- Pořádání vzdělávacích akcí pro laboratoře a uživatele jejich dat

Konzultační činnost:

- Pomoc se zaváděním a udržování systémů kvality v laboratořích

**CSlab spol. s r.o.
Bavorská 856 , Praha 5, PSČ: 155 00
Telefon: 224 453 124
Fax: 224 452 237
Mobil: 777 970 693**

**E-mail: cslab@cslab.cz
<http://www.cslab.cz>**



Asociace čistírenských expertů ČR

Asociace čistírenských expertů České republiky (AČE ČR) je výběrovým sdružením předních odborníků z oblasti odvádění a čištění odpadních vod, zpracování kalů a odpadů, ochrany vod a využití vodních zdrojů z České republiky, Slovenska i ze zahraničí. AČE ČR byla založena v roce 1993 a od té doby si získala pevné místo mezi naší vodohospodářskou veřejností. Při své činnosti spolupracuje se sdružením SOVAK, Českým komitétem IWA (International Water Association), Asociací vodárenských expertů ČR, vysokými školami i s dalšími organizacemi a institucemi v oblasti působení.

CÍLE A ÚKOLY AČE ČR

AČE ČR byla založena s cílem trvale zlepšovat technickou úroveň stokování a čištění splaškových, městských i průmyslových odpadních vod včetně zpracování kalů a dalších vznikajících odpadů tak, aby se v konečném důsledku dosahovalo zlepšování kvality vod podzemních i povrchových.

Hlavním úkolem AČE ČR je poskytování expertních, poradenských a konzultačních služeb vodohospodářům, firmám i státním a místním orgánům na úseku vodního hospodářství. Za velmi důležité považuje AČE ČR ve své činnosti i následující oblasti:

- " výměna poznatků a zkušeností, odborná výchova, normotvorná činnost,
- " přenos poznatků ze zahraničí do ČR a obráceně,
- " odborná pomoc při vývoji a navrhování stokových sítí a čistírenských zařízení,
- " spolupráce s místními a státními orgány, zejména s vodoprávními úřady.

ORGANIZAČNÍ STRUKTURA AČE ČR

Základním orgánem AČE ČR je její valná hromada. Mezi schůzemi valné hromady koordinuje činnost výbor AČE ČR a jím řízený sekretariát. Činnost výboru kontroluje pro valnou hromadu revizní komise. Pro plnění konkrétních odborných úkolů sestavuje výbor AČE ČR ad hoc odborné skupiny, o jejichž činnosti podává zprávy valné hromadě. V průběhu existence AČE ČR se ukázala nutnost vytvořit i stálé odborné skupiny, ve kterých by členové Asociace mohli snáze realizovat svoje odborné zájmy.

Více než 300 let nabízíme a dodáváme kvalitní produkty pro široké spektrum použití v laboratoři i ve výrobě. Co dalšího Vám můžeme nabídnout?

- dodávky do 48 hodin pro skladové položky
- české štítky na zboží obsahující čárový kód pro snadnou identifikaci
- unikátní chemickou databázi ChemDAT® umožňující podrobné vyhledávání produktů
- specifikace, bezpečnostní listy i šaržové analytické certifikáty přiložené v zásilce se zbožím nebo dostupné na internetu
- bezpečnostní listy ve více než 20 jazycích, včetně verze v češtině
- rozsáhlé aplikační databáze, širokou dokumentační podporu (podrobné dossiery pro výrobní chemikálie, BSE, GMO a aflatoxin certifikáty, košer osvědčení, certifikáty referenčních materiálů včetně návaznosti, příbalové letáky pro analytické soupravy a sety, atd.)

Merck spol. s r. o.
Zděbradská 72
251 01 Říčany-Jažlovice
tel.: 323 619 323, fax: 323 619 303
e-mail: infochemie@merck.cz
www.merck.cz

MERCK

Certificate of Analysis

1.00030.2500 Batch Acetonitrile gradient grade for liquid c
LiChrosolv® Reag. Ph Eur
1343630

Purify (CG)
Identity (IR)
residue on evaporation
Water
Colour
Density (d 20 °C)
Refractive index
Boiling range (°C)
Acidity
Alkalinity
Gradient grade
at 210 nm
at 254 nm
Absorbance
as quinone at 254 nm
as quinone at 365 nm
Emission
at 330 nm
at 365 nm

Merck
zaměřeno
na detaily

1. Method
Ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) occurs partly in the form of ammonium ions and partly as ammonia. A pH-dependent equilibrium exists between the two forms. In strongly alkaline solution ammonium nitrogen is present entirely as ammonia. This ammonia, which reacts with a chlorinating agent to form a blue indophenol derivative, in turn reacts with thymol to form a blue indophenol derivative determined photometrically.
The method is analogous to EPA 350.1, APHA 4500-NH₄-2.

2. Measuring range and number of determinations

Cell mm	Measuring range	
	mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$	mg/l NH_4^+
50	0.010 - 0.500	0.013 - 0.644
20	0.03 - 1.50	0.04 - 1.93
10	0.05 - 3.00	0.06 - 3.86

Programming data for selected photometers / spectrophotometers

7. Procedure
Pretreated sample (20 - 30 °C)
Reagent $\text{NH}_4\text{-1}$ (20 - 30 °C)
Reagent $\text{NH}_4\text{-2}$

Leave to stand
Reagent $\text{NH}_4\text{-2}$

Leave to stand
in the photometer

For measurement reagents $\text{NH}_4\text{-1}$ and $\text{NH}_4\text{-2}$

Notes on the method
• Due to the temperature dependence of the equilibrium between ammonium ions and ammonia, the pH must be adjusted, if necessary, to 11.0 ± 0.1.
• Filter turbid samples through a 0.45 µm filter.





Královéhradecká provozní, a.s.

Spolehlivý partner zákazníků i nedílná součást všech oblastí veřejného života

Společnost Královéhradecká provozní, a.s. provozuje vodárenskou infrastrukturu, kterou tvoří majetek pronajatý akciovou společností Vodovody a kanalizace Hradec Králové a od roku 2005 tak zásobuje v královéhradeckém regionu pitnou vodou 149 tis. obyvatel. Společnost je členem skupiny Veolia Voda, největší společností na českém vodohospodářském trhu zásobující v České republice více než 4 miliony obyvatel a s ročním obrátem více než 11 mld. Kč.

Kromě hlavní činnosti se Královéhradecká provozní, a.s., zabývá prodejem stavebních výrobků, prováděním stavební činnosti, čištěním a monitoringem kanalizace, poradenstvím v oblasti pitných a odpadních vod, laboratorními rozbory.

Environmentální výchova v popředí zájmu společnosti

V jiných oblastech společnost věnuje velkou pozornost zejména podpoře environmentální výchovy a výuky francouzštiny na školách. Zástupci škol Hradecka proto opakovaně dosahují předních umístění v ekologicky zaměřených soutěžích společnosti Veolia. K vítězství ZŠ z Hradce Králové v celostátním kole vědomostní soutěže přidali žáci ZUŠ Habrmanova třetí příčku v národním kole celosvětové soutěže "Masky kolem světa". Již téměř čtyři desítky škol hradeckého regionu využívají při výuce malé laboratoře "Vodní kufík", která seznamuje děti s vodou a jejími vlastnostmi. Voda spojila i studenty z Hradce a z Francie. Studenti a vyučující Gymnázia B. Němcové se v unikátním projektu za podpory Královéhradecké provozní zaměřili na myšlenku společného objevování hlavního životadárného zdroje - vody. Studium literárních pramenů studenti a profesori z Čech a Francie poukázali na hlubokou úctu, kterou naši předkové chovali k vodě a přírodě jako celku. V této oblasti využili i dlouholetou úspěšnou činnost divadelního souboru Gybon a přiblížili české mýty a legendy francouzským divákům formou divadelního představení.

Volný čas i pomoc slabším

Královéhradecká provozní, a.s. věnuje pozornost i volnočasovým aktivitám dětí a mládeže. Proto vyhlásila ve spolupráci s Nadačním fondem Veolia, Královéhradeckým krajským svazem ledního hokeje, za podpory Královéhradeckého kraje a města Hradec Králové grantovou soutěž "Podpora mládežnického hokeje v Královéhradeckém kraji". Stranou zájmu nezůstává ani pomoc sociálně slabým



Královéhradecká provozní zajišťuje v regionu i realizaci projektů Nadačního fondu Veolia Voda na pomoc dětem z dětských domovů. Cílem projektu "Krok do života" je podat pomocnou ruku mladým lidem, kteří odcházejí z dětských domovů a umožnit jim rovnocennou příležitost při vstupu do světa dospělých.



**Královéhradecká provozní, a.s., Víta Nejedlého 893, 500 03 Hradec Králové
zákaznická linka 841 11 12 13, www.khp.cz**



Severočeské vodovody a kanalizace, a.s.

Přítkovská 1689, 415 50 TEPLICE, infolinka: 840 111 111,
info@scvk.cz, www.scvk.cz

Výroba a dodávka pitné vody, odkanalizování a čištění odpadních vod

PROVOZ VODOVODŮ A KANALIZACÍ

- dovoz pitné vody cisternou
- zajištění vodovodních a kanalizačních přípojek na klíč
- poradenská činnost v oblasti provozování kanalizací a čištění odpadních vod
- likvidace odpadních vod a vybraných druhů odpadů (kaly, tuky, odpad z kuchyní, apod.)
- tlakové čištění kanalizačních stok do průměru 1200 mm a přípojek včetně vnitřních kanalizačních rozvodů od průměru 40 mm
- revize kanalizačních stok, přípojek a rozvodů TV kamerou a provedení zkoušek vodotěsnosti stok a nádrží
- vyvážení septiků
- práce elektro - strojní údržby (opravy, drobné investiční akce na klíč, revize VTZ - elektro, plyn)
- provádění staveb vodovodů a kanalizací
- zajištění montážních prací vodárenských technologií
- vyhledávání skrytých úniků vody a havárií na vodovodním potrubí
- trasování podzemních vodovodních sítí
- měření průtoku vody přílohným ultrazvukovým průtokoměrem

PROJEKTOVÁ A INŽENÝRSKÁ ČINNOST

- zpracování investičních záměrů, technicko ekonomických studií, expertíz a posudků v oblasti vodovodů, kanalizací, úpraven vod, čištění odpadních vod, hydrogeologie a inženýrské geologie
- projektování všech stupňů projektových dokumentací vodohospodářských staveb
- inženýrské služby spojené s přípravou a realizací staveb vodovodů, kanalizací, čištění odpadních vod, úpraven vod a ostatních vodohospodářských staveb včetně stavebního dozoru a kolaudace staveb
- služby pro zajištění a čerpání dotací, organizování veřejně obchodních soutěží

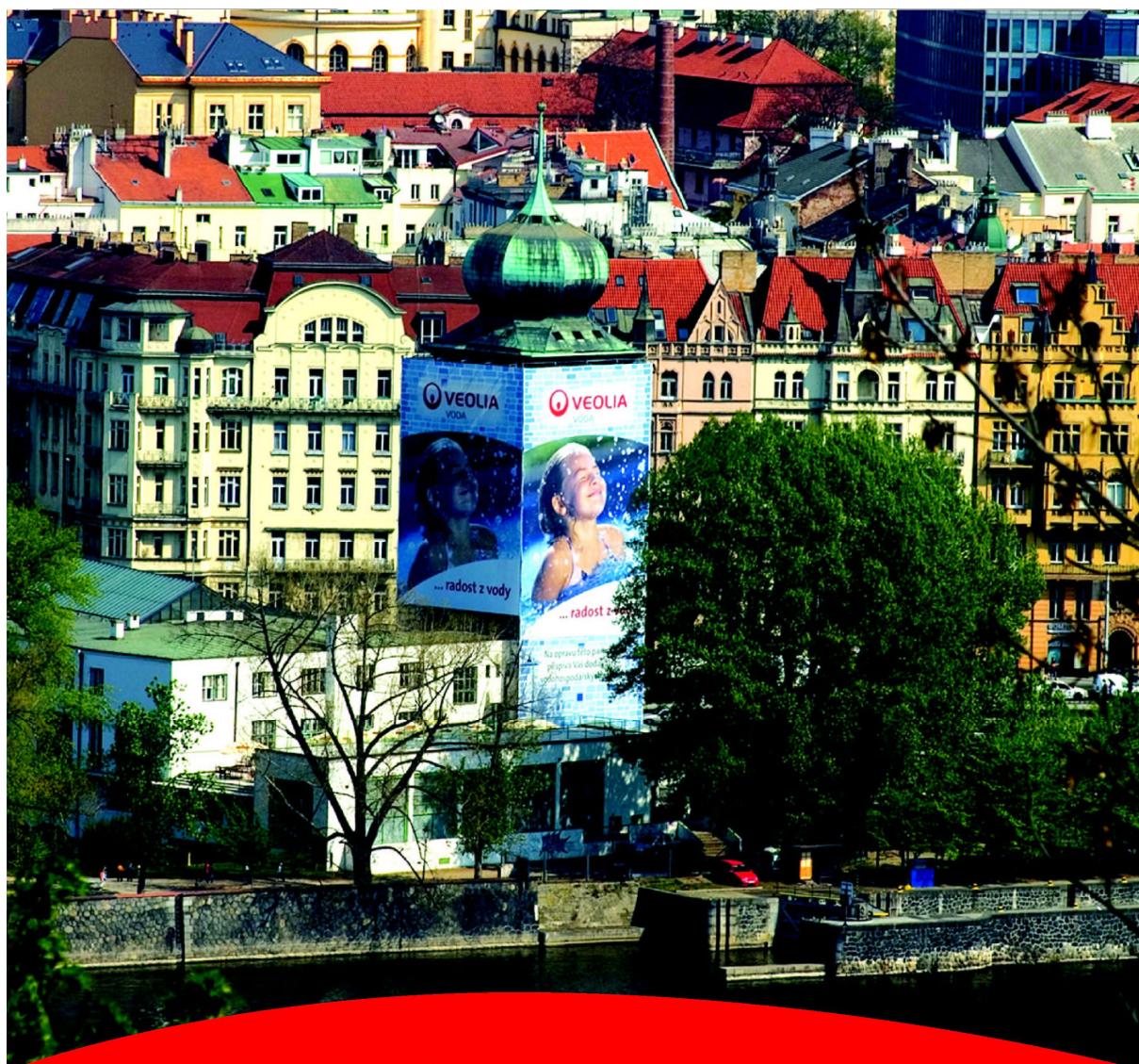
ÚTVAR LABORATOŘÍ PITNÝCH A ODPADNÍCH VOD

- poskytuje služby zákazníkům při odběru a rozbořech pitných, povrchových a odpadních vod včetně čistírenských kalů
- zajišťuje poradenství v oblasti technologie úpravy a čištění vod

PRŮMYSLOVÝ OUTSOURCING

- zajištění provozování vodního hospodářství včetně provozu ÚV a ČOV
Reference: Spolchemie a. s. Ústí nad Labem, Cutisin, s. r. o. Jilemnice,
Glaverbel Czech, a. s. Teplice, Termo Děčín, a. s.,
Metrostav a. s. (skládky Chabařovice)





Pražské vodovody a kanalizace, a.s.

člen skupiny Veolia Voda

Spolehlivý partner hlavního města a Pražanů

Pařížská 11, Praha 1

Call centrum: 840 111 112

e-mail: info@pvk.cz

www.pvk.cz; www.spolupproprahu.cz



Laboratoř MORAVA s.r.o. se sídlem ve Studénce

zkušební laboratoř č. 1266 akreditovaná ČIA

pro chemické a mikrobiologické rozborý vod, lékařských vod, vodných výluhů odpadů, odpadů, půd, kompostů, substrátů, rostlinných produktů, potravin, krmiv, pevných matric a izolačních kapalin, pískovišť, mikrobiální kontaminace povrchů potravinářských a krmivářských provozů, kontrola účinnosti sterilizátorů a vzorkování uvedených matric.



NABÍDKA SLUŽEB:

Rozborý pitných a teplých vod v rozsahu daném Vyhláškou MZd ČR č. 252/2004 Sb. v kráceném i úplném rozsahu, včetně odběru a svozu vzorků, i s odesláním elektronického formátu výsledků rozboru na informační server MZd ČR

Rozborý bazénových vod v rozsahu Vyhlášky MZd ČR č. 135/2004 Sb. (kryté i venkovní bazény, sauny), včetně odběru a svozu vzorků i s odesláním elektronického formátu výsledků rozboru na server MZd ČR. Rozborý a hodnocení zdravotní nezávadnosti dětských pískovišť rovněž v rozsahu Vyhlášky č. 135/2004 Sb.

Rozborý vod odpadních dle Zákona o vodách č. 254/2001 Sb. v aktuálním znění, v rozsahu navazujících vyhlášek a vládních nařízení, včetně nezávislého až 24 hodinového vzorkování v závislosti na průtoku dle příslušných vodoprávních rozhodnutí

Monitoring průsakových a podzemních vod skládek odpadů, včetně odběrů a začerpání vrtů s dokumentací

Rozborý odpadů a jejich vodných výluhů, kalů pro zemědělské využití dle Zákona o odpadech č. 185/2001 Sb. a v rozsahu navazujících Vyhlášek 383/01 Sb., resp. 382/01 Sb. v platném znění, včetně pověření ÚKZÚZ pro odběry a rozborý půd (§ 5, Vyhl. 382/01 Sb.)

Laboratoř je v registru akreditovaných laboratořů oprávněných provádět analytická stanovení PCB ve smyslu § 2, Vyhlášky 384/01 Sb. o nakládání s PCB (trafooleje apod.) a disponuje certifikovaným vzorkářem pro tyto účely

Veškeré rozborý pro zemědělce (krmiva, půdy, rostliny, hnojiva) s pověřením ÚKZÚZ

Trvalé měření imisí (oxidy dusíku, prach, polyaromatické uhlovodíky) v ovzduší - 24 hodinové průměrné koncentrace

Vyšetřování potravin, mikrobiologické i chemické

Stěry - kontrola mikrobiální čistoty prostředí

Kontrola účinnosti sterilizace biologickými a nebiologickými systémy (horkovzdušné, parní sterilizátory)

Vyšetřování vzorků na přítomnost Legionelly ve vodách - pitné, bazénové, teplé užitkové vody, chladicí věže, nemocnice, ambulance, sprchové prostory ap. včetně poradenství

Monitoring odpadních vod ze zubních ordinací na stanovení rtuti dle § 16 Zákona č. 254/2001 Sb.

Rozborý destilované vody pro lékárny dle ČL 2002 (Aqua purificata)

Veškeré poradenství k výše uvedeným důležitým službám

Ceny jsou stanoveny dle platného ceníku společnosti. Informace na www.laborator-morava.cz.
Ke všem položkám je účtováno 19% DPH. Ceny celoročních zakázek jsou řešeny individuálně dohodou.

Další podrobné informace je možno žádat na kontaktních místech:
e-mail: lab.morava@mail.miramo.cz www.laborator-morava.cz

STUDÉNKA, Butovická ul. Tel: 556 400 333 fax: 556 413 092
Ing. Josef Mikoška (chemie) mobil: 603 498 137
RNDr. Boleslav Otipka (mikrobiologie) mobil: 737 772 861

BRUZOVICE tel./fax: 558 653 172
RNDr. Vladimíra Bryndová mobil: 602 714 451
e-mail: ekolafm@volny.cz

BRUNTÁL tel./fax: 554 716 424
RNDr. Pavel Bařina mobil: 732 986 700
e-mail: p.bařina@seznam.cz



Novákových 6, Praha 8, 180 00,
tel.: 266 316 272, tel., fax 266 312 843
E-mail: Moni@moni.cz, <http://www.moni.cz>

Analytická laboratoř
akreditovaná ČIA č.1416

Komplexní laboratorní služby v oblasti ekologie a ochrany životního prostředí:

Rozbory pitných, povrchových, podzemních a odpadních vod
pro posouzení kvality vod dle platné legislativy,
pro identifikaci znečištění nebo původu vod
pro účely vypouštění odpadních vod do vod povrchových

Analýzy zemin, kalů a sedimentů
pro posouzení dle platné legislativy
pro účely sanačních a monitorovacích prací,
ekologických auditů a rizikových analýz
pro identifikaci znečištění

Analýzy odpadů
pro účely nakládání s odpady dle platné legislativy,
pro hodnocení nebezpečných vlastností odpadů

Odběry vzorků odpadů
kvalifikovanými pracovníky

**Akreditované odběry
odpadních, pitných a povrchových vod a zemin**



VELKÉ MEZIŘÍČÍ
Nad Kunšovcem 1405/2
tel./fax: 566 524 814, 566 521 107
enviroeko@enviroeko.cz



Komplexní služby v oblasti tvorby a ochrany životního prostředí

Certifikace:

společnost a divize zkušební laboratoř jsou držitelem
certifikátu číslo: CQS 2121/2006 dle ČSN EN ISO 9001:2001
certifikátu číslo: CQS 54/2006 dle ČSN EN ISO 14001:2005

Akreditace:

Divize zkušební laboratoř vlastní Osvědčení o akreditaci č. 413/2007 vydané ČIA, o.p.s., Praha.
Laboratoř je akreditována pod č. 1406 dle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005 pro hydrochemii a analýzy
Základních složek životního prostředí

Nabídka služeb

- **Zkušební laboratoř**
 - analýzy pitných, podzemních, povrchových a odpadních vod, vod ke koupání
 - analýzy zemin, odpadů, kalů, dnových sedimentů
 - analýzy pd, kompostů, hnojiv, osiv, krmiv, rostlin a produktů
 - kvalifikované vzorkování pitných, podzemních, povrchových a odpadních vod, vod ke koupání, zemin, kalů, odpadů a dnových sedimentů
 - hodnocení nebezpečných vlastností odpadů (Pověřená osoba MŽP č.j. 46239/ENV/06/668/750/06)
 - poradenství v oblasti vodohospodářské činnosti a v oblasti nakládání s odpady
- **Budování vodních zdrojů**
 - vyhledávání a realizace podzemních zdrojů pitných vod
 - vrtné práce
 - vzorkování a monitorování
- **Vodohospodářské práce**
- **Geologické práce**
 - monitorování kvality podzemních a povrchových vod
 - hydrogeologické průzkumy a posudky
 - průzkumy starých ekologických zátěží
 - inženýrsko-geologický průzkum pro založení staveb
 - projektování, provádění a vyhodnocování geologických prací
 - odborné posudky pro poskytování dotací
- **Ekologické audity, analýzy rizik**
- **Stavebně-sanační práce**
 - projekty sanačních prací a rekultivačních prací
 - sanační a dekontaminační práce
 - rekultivace skládek
 - zemní práce
- **Aplikace kalů z ČOV dle vyhl. MŽP č.382/2001 Sb.**
- **Likvidace nebezpečných odpadů**
- **Posuzování vlivů záměrů na životní prostředí EIA**
- **Poradenství – zavádění systémů EMS, EMAS, ISO 14000, ISO 9000**
- **Poradenství a konzultační činnost při přípravě projektů podporovaných z finančních zdrojů z ČR a EU**

